



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN**

ESTUDIO PARA LA OBTENCIÓN DE  
PARTÍCULAS DE SULFATO DE BARIO DE  
TAMAÑO NANOSCÓPICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**INGENIERA QUÍMICA**  
P R E S E N T A :  
MARÍA GUADALUPE MONTES DE OCA YEMHA

DIRECTORES DE TESIS:  
DR. OCTAVIO MANERO BRITO,  
DR. RENÉ MIRANDA RUVALCABA,  
M. en C. LAURA BERTHA REYES SÁNCHEZ.

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO

2005

m. 340497



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Estudio para la Obtención de Partículas de Sulfato de Bario de Tamaño Nanoscópico.

que presenta La pasante: María Guadalupe Montes de Oca Yemba  
con número de cuenta: 40000477-0 para obtener el título de :  
Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 10 de Octubre de 2004

PRESIDENTE Dr. René Miranda Ruvalcaba

VOCAL Dr. Adolfo Obaya Valdivia

SECRETARIO MC. Ricardo Paramont Hernández García

PRIMER SUPLENTE IQ. Gilberto Atilano Amaya Ventura

SEGUNDO SUPLENTE Q. Alejandro Solano Peralta



---

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio L – 122 de la Facultad de Estudios Superiores de Cuautitlán – Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. René Miranda Ruvalcaba, Dr. Octavio Manero Brito y la M. en C. Laura Bertha Reyes Sánchez. Al respecto, se agradece el apoyo al Programa de Becas para la Elaboración de Tesis de Licenciatura en Proyectos de Investigación (Probetel).



## ➤ Agradecimientos

Al Dr. René Miranda Ruvalcaba, mi asesor, por darme la oportunidad de iniciar y continuar este trabajo de tesis, porque a parte de ser un profesor excepcional, siempre me apoyó en todos los momentos, dándome esa atención que pocas personas ofrecen al máximo, y además tener valores humanos como persona y amigo.

A la M. en C. Laura Bertha Reyes Sánchez, por ser mi asesora en la elaboración de la tesis, mi profesora en la licenciatura, una persona sumamente responsable, gracias por darme la oportunidad de conocer a las personas que me apoyaron, brindando comprensión y colaboración en los momentos difíciles.

Al Dr. Octavio Manero Brito, por ser uno de los directores de mi tesis, me brindó material para la elaboración de la tesis. Por ser una persona comprensiva y darme la oportunidad de avanzar en el camino de mi formación profesional.

A la M. en C. Martha Beatriz Vilchis Argueta por su apoyo incondicional que siempre me ofreció, en todos los momentos de la elaboración de la tesis y por la calidad humana que la caracteriza.

A la Dra. Violeta Mugica Álvarez, por la ayuda y comprensión que me ofreció durante este periodo, una persona que me proporcionó tiempo, factor que fue importante para la terminación de este trabajo.

Al técnico Rodolfo Robles Gómez por todo lo que me ayudó, su apoyo y su tiempo fueron demasiado valiosos, gracias por haber tomado todas las fotografías en el microscopio de barrido electrónico; por ser una persona tan atenta y con muchos valores que lo caracterizan como un ser humano en toda la extensión de la palabra.

A mis padres, por ser mi soporte en mi formación, sin ellos no hubiera estado donde me encuentro en estos momentos, gracias por comprenderme y estar siempre a mi lado en todos los momentos que los he necesitado, me siento orgullosa de ser su hija, les dedico todos mis triunfos y fracasos porque gracias a ustedes he salido adelante. A mis tres hermanos que siempre han estado a mi lado, brindando una mano amiga en los problemas que se me presentaran en mi vida, en especial a mi hermano Alejandro que es una persona importante en mi formación como estudiante y me ha brindado apoyo desde mis primeros años.

A mis amigos por estar conmigo en el transcurso de mi vida, dándome consejos. A mi amigo Julio Morales Mejía por toda la atención y cuidados que me brindó durante la carrera, siempre me ofreció su apoyo incondicional sin esperar nada a cambio.



---

## ÍNDICE

➤	<b>Glosario</b>	
➤	<b>Prólogo</b>	
➤	<b>Objetivos</b>	
	❖ Objetivo general	
	❖ Objetivos particulares	
➤	<b>Introducción</b>	1
➤	<b>Antecedentes</b>	2
	❖ Generalidades del sulfato de bario	2
	• <i>Características del bario</i>	2
	• <i>Propiedades del sulfato de bario</i>	3
	• <i>Usos químicos, médicos y biológicos del sulfato de bario</i>	3
	❖ Formación de nanocristales de sulfato de bario	9
	• <i>Nanopartículas y nanotecnología</i>	12
	• <i>Morfología de los cristales</i>	12
	• <i>Modelos de cristalización</i>	13
	• <i>Nucleación y crecimiento del cristal</i>	15
	• <i>Fluctuaciones de las condiciones de crecimiento y superposición morfológica</i>	16
	❖ Síntesis de partículas de BaSO <sub>4</sub> de dimensiones nanoscópicas utilizando reactores de membrana	18
	❖ Efectos de las variables en la síntesis de sulfato de bario de tamaño nanoscópico	20
	• <i>Variación del tamaño de la membrana</i>	20
	• <i>Variación de la temperatura</i>	20



---

• <i>Variación de la presión</i>	21
• <i>Variación de la concentración</i>	21
• <i>Variación del disolvente</i>	21
❖ <b>Comparación de diversos métodos para la preparación del sulfato de bario</b>	21
• <i>Método químico de la precipitación directa</i>	21
• <i>Método de precipitación con una membrana de dispersión</i>	22
❖ <b>Morfología de las partículas de sulfato de bario</b>	25
❖ <b>Microscopia de Barrido Electrónico (MBE)</b>	29
• <i>Características de MBE</i>	30
• <i>Procesamiento de las muestras para ser vistas por MBE</i>	32
• <i>Formación de la imagen MBE</i>	33
➤ <b>Hipótesis</b>	34
➤ <b>Sección experimental</b>	36
❖ <b>Material empleado</b>	35
• <i>Reactivos</i>	35
• <i>Material</i>	35
• <i>Instrumentación</i>	35
❖ <b>Desarrollo experimental</b>	36
• <i>Síntesis de sulfato de bario, rutas 1 y 2</i>	36
• <i>Síntesis de sulfato de bario, rutas 3 y 4</i>	37
• <i>Síntesis de sulfato de bario, rutas 5 y 6</i>	38
• <i>Síntesis de sulfato de bario, rutas 7 y 8</i>	39
• <i>Síntesis de sulfato de bario, rutas 9 y 10</i>	40



---

➤ <b>Resultados y discusión</b>	42
❖ <b>Informe general</b>	42
❖ <b>Caracterización de las partículas en las diferentes rutas</b>	43
• <i>Síntesis de sulfato de bario, rutas 1 y 2</i>	43
• <i>Síntesis de sulfato de bario, rutas 3 y 4</i>	47
• <i>Síntesis de sulfato de bario, rutas 5 y 6</i>	52
• <i>Síntesis de sulfato de bario, rutas 7 y 8</i>	58
• <i>Síntesis de sulfato de bario, rutas 9 y 10</i>	63
❖ <b>Uso de la amina primaria como un extractante</b>	67
❖ <b>Uso de un disolvente orgánico</b>	67
❖ <b>Cambio de la proporción molar en la síntesis</b>	68
➤ <b>Conclusiones</b>	70
➤ <b>Referencias</b>	72





## ➤ Glosario

Å	Ångstrom ( $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$ )
Ba <sup>+2</sup>	Iones bario (II)
BaCl <sub>2</sub>	Cloruro de bario
BaSO <sub>4</sub>	Sulfato de bario
C <sub>o</sub>	Concentración al equilibrio
C	Concentración
° C	Grados centígrados
$D_{eq}$	Diámetro equivalente
HF UF	Sección de ultrafiltración de fibras huecas
$\frac{lb}{in^2}$	Libras fuerza por pulgada cuadrada
mmHg	Milímetros de mercurio
MWCO	Membrane molecular weight cut – off
MEB o SEM	Microscopia electrónica de barrido
$\mu m$	Micrómetros
$\frac{mol}{dm^3}$	Moles por decímetro cúbico
$\frac{mol}{l}$	Moles por litro
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sodio
nm	Nanómetros
P <sub>in</sub>	Presión de entrada
P <sub>out</sub>	Presión de salida



---

<i>p</i> – nitroanilina	<i>para</i> – nitroanilina
<i>p</i> – toluidina	<i>para</i> – toluidina
$SO_4^{-2}$	iones sulfatos
$[SO_4^{-2}]/[Ba^{+2}]$	Proporción molar de los iones de sulfato y los iones bario
T	Temperatura (°K ó °C)
S	Superficie
$\varepsilon$	Constante dialéctrica
$\sigma$	Sobresaturación
$\sigma^*$	Sobresaturación crítica



---

## ➤ Prólogo

Este trabajo de tesis tiene como principal objetivo estudiar alternativas para obtener partículas de sulfato de bario de tamaño nanoscópico, evaluando diferentes factores que afectan en la síntesis del sulfato de bario.

Se eligió este tema porque las partículas nanoscópicas son importantes debido al marcado interés que se presentan en diversas áreas como son la biomedicina y la biotecnología, dos campos prometedores de potenciales aplicaciones. El controlar una serie de parámetros en la obtención de las nanopartículas es importante para poder correlacionar las propiedades como son la morfología y el tamaño. Numerosos avances para muchas industrias y nuevos materiales con propiedades extraordinarias (desarrollar materiales más fuertes que el acero pero con solamente diez por ciento el peso), nuevas aplicaciones informáticas con componentes increíblemente más rápidos o sensores moleculares capaces de detectar y destruir células cancerígenas en las partes más delicadas del cuerpo humano como el cerebro, son entre otras, muchas aplicaciones de las nanopartículas.

En este trabajo se pretende demostrar que se posible obtener sulfato de bario de tamaño nanoscópico con un método diferente a los reportados en la literatura, al aplicar un medio heterogéneo controlando la polaridad del disolvente, generando así una diversidad de partículas en cuanto el tamaño y la morfología.



---

## ➤ **Objetivos**

### ❖ **Objetivo general**

- Estudiar nuevas alternativas para obtener nanopartículas de sulfato de bario.

### ❖ **Objetivos particulares**

- Analizar el efecto de la *p* – toluidina, sulfatada con ácido sulfúrico, en la preparación de partículas de sulfato de bario.
- En forma complementaria esclarecer la acción de la disolución acuosa de cloruro de bario.
- Determinar la influencia de diversos disolventes, así como la forma de mezclar los reactivos, para la obtención de cristales de tamaño adecuado.
- Finalmente, establecer la acción de modificar la concentración de las especies reactivas.



## ➤ Introducción

A fines del siglo XVIII, Scheele observó la precipitación de sulfato de bario por adición de ácido sulfúrico a disoluciones de diversas sales de bario, a su vez Withering descubrió el carbonato de bario, en el mineral que hoy lleva su nombre: witherita, (I.M. Kolthoff and E. B. Sandell, 1969).

La importancia de los compuestos de bario se debe a las numerosas industrias que lo utilizan, más que al tonelaje producido. Actualmente, la obtención de cristales de  $BaSO_4$ , es de relevancia para la preparación de nanopartículas; lo anterior, por sus aplicaciones en materiales cerámicos, pigmentos y rellenos para polímeros. En consecuencia el desarrollo de un método de preparación que permita el control de la morfología de los cristales, se convierte en un problema serio para la ciencia de los materiales, siendo esta la razón principal por la cual diferentes métodos han sido publicados para la síntesis de esta sal, considerándose también el empleo de diferentes reactivos así como el uso de microemulsiones (X. Song, S. Sun, W. Fan and Z. Yin, 2003).

Dentro del contexto anterior, en este trabajo se informa de la obtención de cristales de sulfato de bario de diferentes morfologías y tamaño, deseando resaltar a las nanopartículas y a las barras cortas, las cuales fueron preparadas vía extracción fase orgánica estática / fase acuosa en condiciones de temperatura ambiente. La fase orgánica (disolvente – cadena hidrocarbonada de la amina) contiene en cierta medida una disolución sulfatada de *p* – toluidina, mientras que la fase acuosa fue una disolución de cloruro de bario.

Específicamente, los iones  $SO_4^{2-}$  fueron incorporados al medio de reacción mediante la adición de la correspondiente sal de amonio de la *p* – toluidina en presencia de diversos disolventes (isopropanol, isobutanol, 1 – nonanol y 1 – undecanol); a su vez el ión bario fue agregado en forma de una disolución acuosa del correspondiente cloruro, de esta manera la fase orgánica se empleó como un



microrreactor. En síntesis con esta metodología fue factible obtener cristales de diferentes tamaños y morfologías de sulfato de bario.

## ➤ Antecedentes

### ❖ Generalidades del sulfato de bario

#### • *Características del bario*

El bario es un elemento químico con número atómico 56 y peso atómico de 137.34 g/mol; ocupa el decimotercero lugar en abundancia en la corteza terrestre, en donde se encuentra en un 0.04%, valor intermedio entre el calcio y el estroncio. Es tan reactivo, que sólo existe en la naturaleza en forma de sales, su punto de fusión es de 725 C y ebulle a 1640 C, su densidad relativa es 3.5 g/ml a 20° C.

Hoy en día los compuestos de bario se obtienen (laboratorio) o se extraen (naturaleza) de dos minerales de bario: la barita, o sulfato de bario, el principal de ellos. Éste contiene 65.79% de óxido de bario. El otro es la witherita, algunas veces llamada espato pesado o simplemente carbonato de bario; con un 72% de óxido de bario, (F. Grases Freixedas y A. Costa Bauzá, 2000).



Figura 1: Cristales de sulfato de bario.



A causa de ser un elemento radiopaco, debido a su gran capacidad de absorción de rayos X, el sulfato sirve para cubrir el tubo digestivo en radiografías, para aumentar el contraste dado que aunque el ión bario es tóxico, el sulfato de bario es tan insoluble que no es absorbido por el cuerpo.

- **Propiedades del sulfato de bario**

- También es conocido con los sinónimos de blanco fijo y barita artificial
- Masa molecular: 233.43 g
- Estado físico y aspecto: cristales blancos, o polvo, insípido e inodoro.
- Punto de fusión: 1640° C.
- Densidad relativa: 4.5 g/ml.
- Solubilidad en agua, 0.000285 g/ 100 ml a 30° C, (I.M. Kolthoff and E. B. Sandell, 1969).
- Estabilidad y reactividad: La sustancia desprende humos tóxicos de óxidos de azufre cuando se calienta intensamente hasta descomposición, y la reducción del sulfato de bario con aluminio produce una explosión violenta.
- Condiciones que deben evitarse: calentamiento intenso y fuentes de ignición.
- Materiales a evitar: aluminio.
- Productos de descomposición: humos tóxicos de óxidos de azufre.
- Polimerización: No aplicable, (I.M. Kolthoff and E. B. Sandell, 1969).

- **Usos químicos, médicos y biológicos del sulfato de bario**

Desde hace pocos años el estudio de las nanopartículas y el de la nanotecnología asociado a ellas, han provocado gran explosión de interés por sus aplicaciones científicas e industriales; distinguiéndose de los materiales de tamaño convencional, las nanopartículas generalmente varían su tamaño entre 10 – 1000 nm; debido a sus características sobresalientes pueden usarse en la industria



química, electrónica y mecánica. Así mismo, son usadas en muchas tecnologías como la de superconductores, catalizadores, sensores, materiales eléctricos y magnéticos, por mencionar algunas. Las partículas de sulfato de bario con un diámetro de 200 nm o menos tienen características ópticas maravillosas y comportamiento fluido, por tales motivos son empleadas en pigmentos, impresiones y en algunas partes de la medicina.

Así mismo, el sulfato de bario es apropiado para diversos usos por su alta gravedad específica; es opaco ante los rayos X e inerte. Se trata de uno de los materiales inorgánicos simples. También es usado en la biomineralización (es un proceso mediante el que los organismos vivos son capaces de producir sólidos inorgánicos a través de dos vías: inducida de forma biológica y mediada por una matriz extracelular que organiza los cristales mineralizados) y reconocimiento molecular, (M. Shamsipur, M. Yousefi, M. R. Ganjali and T. Poursaberi, 2002).

Las partículas formadas por precipitación conforman una importante fuente para la obtención de sólidos para catálisis, pigmentación y bases farmacéuticas, (J.A. Xiao, 2001).

*Enema de bario.*- Desde el siglo antepasado, fueron realizados diversos esfuerzos para estudiar las anomalías del colon o intestino grueso, mediante su visualización interna en individuos vivos. Se hicieron varios intentos, primero con la técnica llamada radiografiado del colon por enema simple, que consiste en llenar con bario (en medicina al mencionar bario se refiere al término sulfato de bario) la totalidad del intestino grueso. Los resultados no fueron exitosos en todas las anomalías, ya que el bario oculta lesiones pequeñas.

En 1921, se empezó a utilizar la técnica de radiografiado del colon por enema con doble contraste, consistente en llenar el intestino grueso con bario y luego con aire para visualizar en forma adecuada sus paredes internas. Sin





embargo, su uso sólo comienza a ser frecuente a partir de 1960, año en el que se demostró que sus resultados son confiables, para la detección de pequeños tumores de colon, (G.G. Chen, G.S. Luo, J.H. Xu and J.D. Wang, 2004).

A partir de 1970, se desarrollaron nuevas preparaciones de bario, al igual que accesorios desechables, económicos y de fácil uso, que popularizaron en forma definitiva la técnica. En la actualidad, el estudio se realizó en forma rutinaria en miles de pacientes, ante la sospecha de múltiples alteraciones que pueden afectar el colon, o al resto del sistema gastrointestinal, pues a diferencia de otros métodos diagnósticos disponibles, puede observarse en forma directa la actividad y funcionamiento del colon en su parte mecánica, pues este metal puede ser visualizado radiográficamente en todo el trayecto colónico, Figuras 2 y 3.

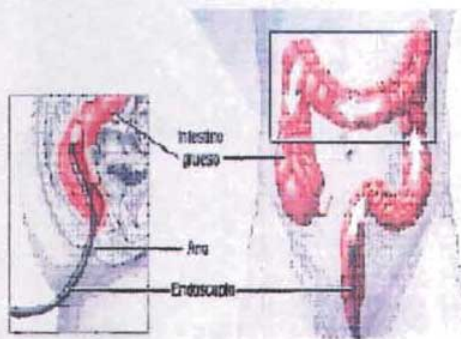


Figura 2: Aplicaciones del sulfato de bario



Figura 3: Propiedades del sulfato de bario en el enema de bario

**Propiedades mecánicas y radiopacas.-** Actualmente, se evalúan los efectos de los rellenos radiopacos, como el sulfato de bario, sobre las propiedades mecánicas de los refuerzos de fibras biodegradables. Las fibras son manufacturadas mediante procesos de extrusión y extracción; los materiales se mezclan previamente. En el primer método, el polvo de sulfato de bario se añade con los gránulos del polímero vía mezclado manual. La mezcla se procesa



después en un extrusor de doble tornillo. El segundo y tercer método sólo utilizó un extrusor de tornillo sencillo. En el segundo método el sulfato de bario se combina con el polímero. En un tercer método el sulfato de bario fue atacado mecánicamente con los gránulos del polímero, es decir, se trata de un mezclado mecánico, (J.P. Nuutinen, C. Clerc and P. Tormala, 2003).

Las propiedades mecánicas y químicas de las fibras radiopacas son medidas durante el procesamiento y durante la degradación *in vitro*. Las fibras son esterilizadas por alguno de tres métodos: gamma, plasma o EtO. Cuando se realiza la esterilización gamma se tiene una disminución marcada en la viscosidad intrínseca de todas las fibras, mientras que en los métodos de esterilización de plasma y EtO no existe un efecto inicial en la viscosidad intrínseca. Durante las pruebas *in vitro*, la disminución en la viscosidad intrínseca ocurre a la misma velocidad en las fibras que no contienen sulfato de bario, como en aquellas que si lo contienen.

La visibilidad del objeto bajo los rayos X o las imágenes fluoroscópicas son afectadas por numerosos factores tales como: el tamaño del objeto, masa, composición y geometría. El uso de un agente radiopaco depende de cada aplicación que se le va a dar al objeto; así la cantidad que se agrega del agente varía.

Se trabaja con dos polímeros: poliacturos y poliglicoles, a los cuales el objetivo es conferirles visibilidad bajo rayos X o la imagen de fluoroscopia (radiopacos), porque son usados en la manufactura de estents<sup>1</sup> y membranas. Muchos polímeros no son radiopacos por ello es necesario agregarles un elemento radiopaco para hacerlos visibles. El polvo de sulfato de bario ha sido usado por varios años como un agente radiopaco en segmentos de huesos y en marcadores para aplicaciones de odontología. Se considera que el contacto del

---

<sup>1</sup> El estent o cánula intraluminal de arteria coronaria es un pequeño tubo de malla de acero autoexpandible que se coloca adentro de la arteria coronaria para mantener el vaso dilatado.



---

sulfato de bario con los huesos es seguro, (J.P. Nuutinen, C. Clerc and P. Tormala, 2003).

Inicialmente, se consideró el uso de óxido de zirconio y sulfato de calcio como relleno radiopaco, pero se abandonó su uso porque son poco visibles y tóxicos en los tejidos. En cambio existen estudios de barras hechas con el polímero de polilacturos y un 23% de sulfato de bario, mostrando que no existe una toxicidad en los implantes de los músculos dorsales de los conejos, (T. Isatalo, E. Alarakkola and T. Talja, 1999). Parviainen, (M.Parviainen, J. Sand and A.Harmoinen, 2000), dirigió los estents en espiral con polvo de sulfato de bario. Estos estents tienen un diámetro de 0.3 mm y fueron hechos con las fibras del polímero de polilacturos con un 23% en peso de sulfato de bario. El sulfato de bario fue mezclado previamente con el polímero para después pasar al proceso de extrusión y extracción. El diámetro de la fibra fue de 0.4 mm.

El sulfato de bario que se emplea en los estents debe de tener un tamaño de partícula en un intervalo de nanómetros. Se hicieron estudios con 4 fibras (A, B, C y D), en cada una de ellas varía la proporción de sulfato de bario agregada, así como la forma de mezclado. La A fue elaborada únicamente con el polímero, la B contiene 15% en peso de sulfato de bario, la C contiene un 18% y la D un 30% en peso de sulfato de bario. La variación de las condiciones de mezclado es debido a que se quiere tener un ataque mecánico del sulfato de bario con la superficie del polímero, (J.P. Nuutinen, C. Clerc and P. Tormala, 2003).

Al hacer una comparación entre el comportamiento de las cuatro fibras, se encontró que las propiedades mecánicas de ellas no varían. La resistencia de la fibra que no contenía sulfato de bario, no varió mucho de las que lo contenían en diferentes proporciones. De lo anterior se deduce que la adición de una pequeña



cantidad de sulfato de bario no disminuye considerablemente las propiedades mecánicas de estos materiales.

En cambio si se utilizara  $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$  en lugar de  $\text{BaSO}_4$ , se vería considerablemente la disminución en un 29% de las propiedades mecánicas de las fibras, (N. Jones, J. Cooper and R. Waters, 2000). La diferencia en las propiedades mecánicas de las fibras dependen fundamentalmente de la forma en que se procesaron, principalmente en las etapas de extrusión y mezclado. También juega un papel importante la cantidad de sulfato de bario que se le agregue a las fibras; se recomienda no exceder un 20% en peso de sulfato de bario, para no ver una disminución considerable en las propiedades mecánicas; además de que se tendrían aglomeraciones de sulfato de bario, que pueden ser detectadas en la superficie de la fibra, como se muestra en la Figura 4.

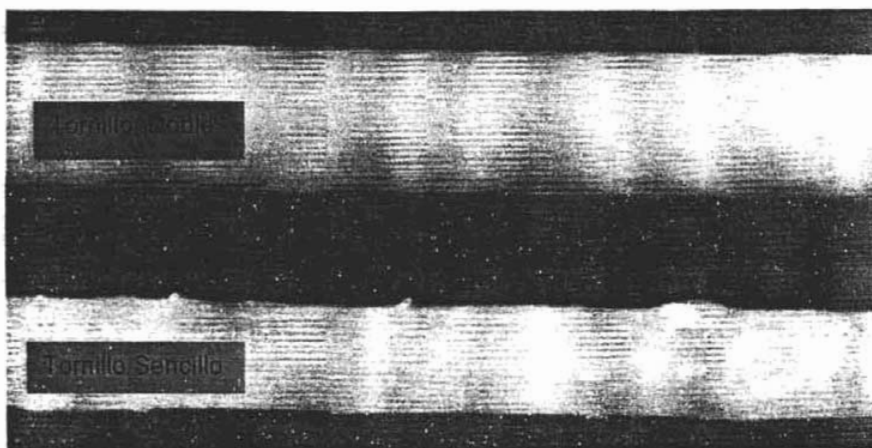


Figura 4: Fibra procesada con mezclado manual y en el extrusor twin – screw<sup>2</sup> y la fibra procesada con un mezclado manual y en el extrusor single – screw<sup>3</sup>, (J.P. Nuutinen, C. Clerc and P. Tormala, 2003).

El proceso de esterilización de las fibras también influye en las propiedades mecánicas de las fibras, debido a que ocurre una disminución en la viscosidad

<sup>2,3</sup> Barbarismos del idioma Inglés: Tornillo doble y sencillo respectivamente.



intrínseca de las fibras. Con respecto a la degradación *in vitro* de las fibras, es más rápida en la fibra que no contiene sulfato de bario que en las fibras que lo contienen. En cambio si se utilizara carbonato de calcio en lugar del sulfato de bario, existe una mayor degradación en la matriz con los polilacturos, de acuerdo a los estudios hechos por M. Li, (M. Li, and S. Mann, 2000). Esto es debido a la neutralización del grupo carboxilo en el final de los grupos de los productos de los polímeros degradados.

La viscosidad intrínseca y la temperatura de transición intrínseca de la fibras sin sulfato de bario disminuye en una forma similar durante la degradación *in vitro* en comparación con las fibras que contienen sulfato de bario. Frecuentemente este problema se le atribuye no a la cantidad de sulfato de bario sino al diámetro de la fibra, así como a la extracción durante el procesamiento.

Otro parámetro importante que se maneja para el análisis de las propiedades de las fibras es el pH, así un valor de 6.4 a 8 provoca una mayor degradación en las fibras, la cual puede venir en combinación con la sustitución de una enzima. Las fibras con rellenos radiopacos, como el sulfato de bario, no presenta un cambio en el comportamiento durante la degradación *in vitro*, el método de esterilización presenta mayor efecto en la viscosidad intrínseca de las fibras que la adición de sulfato de bario, (J.P. Nuutinen, C. Clerc and P. Tormala, 2003).

#### ❖ Formación de nanocristales

Los cristales tienen formas geométricas definidas (hábitos), cuya dimensión y regularidad depende entre otros parámetros de la pureza de los átomos, iones o moléculas que se empaquetan, dando lugar a celdas que se repiten desde cada 5 Å, hasta centenas de Å ( $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$ ); siendo esa repetitividad tridimensional, a lo que denominamos red cristalina, y denominándose celda unitaria o unidad cristalina, al conjunto que se repite por traslación ordenada, y que genera toda la



red o cristal. Esa repetitividad, genera un orden que se refleja en sus propiedades anisotrópicas, (propiedad que presentan ciertos cuerpos consistente en la dependencia de sus propiedades de la dirección que en ellos se considere).

Sin embargo, su morfología externa no es suficiente para evaluar la denominada cristalinidad de un material. Su contenido (átomos, moléculas, iones), o sea la celda que se repite, puede describirse a través de puntos reticulares que representan a todos y cada uno de los constituyentes de la celda.

Esta repetitividad, que puede romperse, o no ser exacta, es la característica que diferencia a los cristales de los vidrios, o en general, de los llamados materiales amorfos (desordenados o poco ordenados), Figuras 5 y 6.

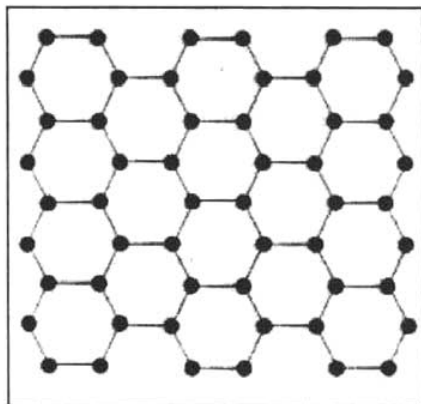


Figura 5: Modelo atómico en un material ordenado (cristal)

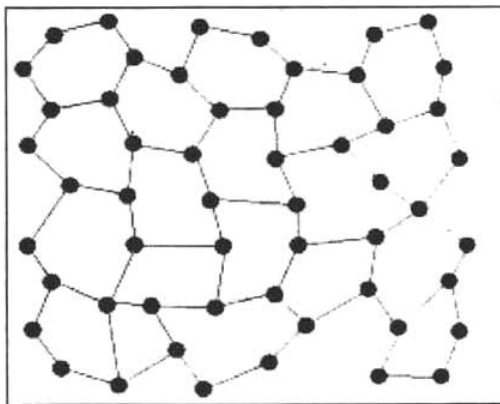


Figura 6: Modelo atómico de un vidrio

La materia no es totalmente ordenada o desordenada: cristalina o no cristalina, por lo que existen materiales ideales perfectamente ordenados (cristalinos), al igual que completamente desordenados (amorfos).

En la estructura cristalina de los materiales inorgánicos, Figura 7, las celdas repetitivas son átomos o iones enlazados entre sí, de modo que generalmente no se distinguen unidades aisladas y de ahí su estabilidad y dureza.



En tanto que en los materiales orgánicos, Figura 8, sí se distinguen claramente unidades aisladas, o entidades moleculares, formadas por átomos enlazados entre sí, pero en donde la unión entre las moléculas, dentro del cristal, es mucho más débil, por lo que generalmente son materiales más blandos e inestables que los inorgánicos, (D. P. Grigoriev, 1965).

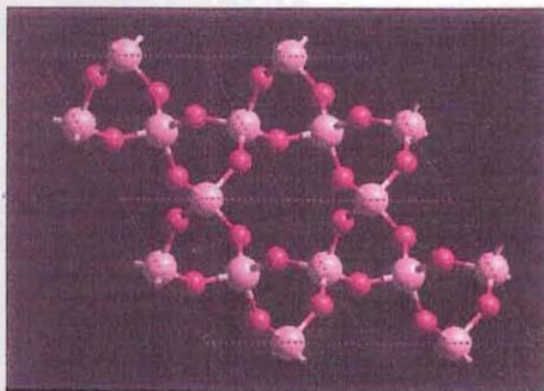


Figura 7: Estructura cristalina de un material inorgánico:  $\alpha$ -cuarzo

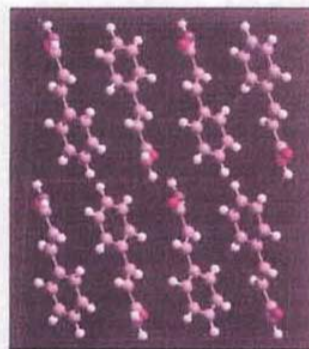


Figura 8: Estructura cristalina de un material orgánico: cianamida

Los distintos modos de empaquetamiento en un cristal dan lugar a las llamadas fases polimórficas (fases alotrópicas para los elementos), que confieren a los cristales distintas propiedades; siendo por ejemplo conocidas, las distintas apariencias y propiedades del elemento químico carbono, que se presenta en la naturaleza en formas cristalinas tan diferentes, como el diamante y el grafito, Figuras 9 y 10.



Figura 9: Diamante (carbono puro)

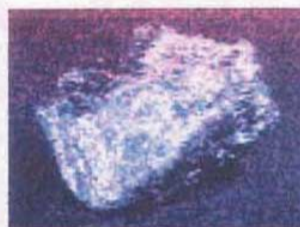


Figura 10: Grafito (carbono puro)



---

- ***Nanopartículas y nanotecnología***

La nanotecnología engloba aquellos campos de la ciencia en los que se estudian, se obtienen y/o manipulan de manera controlada materiales, sustancias y dispositivos de reducidas dimensiones, en general inferiores a la micra, es decir, a escala nanométrica. Al respecto, existe un gran interés por parte de ramas del conocimiento por la importancia de estas sustancias y materiales nanométricos por sus aplicaciones a la sociedad. Ello no sólo está motivado por el hecho de que se consiguen nuevas e importantes propiedades al disminuir la geometría en muchos materiales.

La nanotecnología incluye, además de las áreas del saber relacionadas con su origen, tanto de la física, la química, la ingeniería o la robótica, otros campos en su comienzo más alejados, que presentan una importancia, como son la biología, la medicina, informática, construcción o el medio ambiente.

Las nanopartículas están avanzando con descubrimientos actuales en muchos frentes. Algunas propiedades ópticas de las nanopartículas (absorción, emisión, comportamiento óptico no lineal), determinan específicamente la influencia que tienen en las diversas áreas, para lo cual se correlaciona el tamaño y el crecimiento de las nanopartículas en función de una serie de parámetros.

- ***Morfología de los cristales***

Los minerales no sólo tienen las características propias de su especie, sino que también presentan singularidades: defectos, impurezas y diferencias morfológicas. La gran variedad morfológica que un cristal puede presentar no se justifica atendiendo únicamente a su estructura; éste puede crecer a partir de un núcleo microscópico hasta alcanzar la morfología que macroscópicamente presenta.





El proceso de crecimiento se realiza en las caras del cristal, es decir en la frontera o interfase entre el cristal que crece y el medio que le rodea, y del cual se "nutre". Las características de esta frontera y las condiciones de crecimiento (sobresaturación, temperatura, composición del medio, etc.) influyen en la morfología que el cristal adquiere, junto a su estructura, para explicar las diferentes morfologías que una misma especie mineral puede presentar (F. Grases Freixedas y A. Costa Bauzá, 2000).

Si el cristal a lo largo de su proceso manifiesta una disolución parcial, generalmente selectiva, este evento quedará reflejado en lo que se llama morfología de disolución. Por ende, las morfologías de crecimiento y de disolución encierran valiosa información genética a partir de la cual es posible dilucidar, sobre su mecanismo de crecimiento, o acerca de las condiciones fisicoquímicas presentes en su proceso de formación, permitiéndonos relacionar la presencia de defectos y morfologías en los minerales, con las causas termodinámicas y cinéticas que los generan.

- **Modelos de cristalización**

El proceso de cristalización puede presentarse a partir de sistemas diferentes que conforman mecanismos distintos y que han sido perfectamente modelados mecánica estadísticamente, (I. Sunagawa, 1987).

*Crecimiento sólido-sólido o recristalización.*- El sólido inicial y final, tienen la misma estructura cristalina y la misma composición química. Sólo se produce un incremento de tamaño de grano a través de movimientos en la frontera del grano; lo cual ocurre cuando se activa la energía que encierra todo borde de grano, mediante estimulación térmica. No hay líquido alguno en el borde de grano, sino reajustes de dislocaciones produciendo una distribución equidimensional de los granos. Los cristales que crecen en medios metamórficos no pueden ser tratados como un caso de cristalización sólido-sólido ya que los materiales iniciales y



finales son diferentes. En estos procesos los componentes solventes, como elementos volátiles, pueden jugar un papel importante en el crecimiento cristalino.

*Cristalización líquido-sólido.*- En este protocolo existe una reorganización de las estructuras, una abrupta transición de fase, donde de una fase desordenada, o con orden a corta distancia, propia de un líquido; pasa a otra ordenada: a un cristal. El tipo de proceso y la fuerza impulsora que genera la cristalización dependerá totalmente de la fase líquida, pudiéndose entonces manifestar:

- Crecimiento a partir de disolución: la fase fluida es diluida, y los átomos que van a formar el cristal están dispersos en el líquido. Es fundamental el transporte de masa para que se forme el núcleo y crezca el cristal. El crecimiento de cristales en medio hidrotermal y en disolución acuosa a baja temperatura, en medio superficial o sedimentario, son ejemplos de crecimiento cristalino a partir de una disolución en la que el agua es el componente mayoritario y frecuentemente utilizado.
- Crecimiento a partir de un fundido: la fase líquida está muy condensada, lo que impide un transporte eficiente de la materia en su seno. Por otra parte, en este caso, el fundido y el cristal que crece tienen casi la misma densidad y similar distancia con lo que tampoco es necesario un gran transporte de materia. En estas condiciones la transferencia de calor lo que juega un papel importante en el proceso de cristalización.
- Crecimiento a partir de vapor: al producirse la cristalización a temperaturas supercríticas siempre hay una interacción sólido-líquido, más débil que en agua y que en disoluciones a alta temperatura, pero suficiente como para contemplar este crecimiento



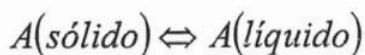
como un intermedio entre el crecimiento en disolución acuosa y el crecimiento puro a partir de vapor.

En la cristalización natural, el proceso más extendido e importante es el crecimiento cristalino en disolución. El crecimiento por un fundido no existe y el crecimiento sólido-sólido está muy restringido. El crecimiento a partir de vapor tiene un carácter cercano al que se realiza en disolución.

Por todo esto, el modelo experimental y teórico idóneo para la interpretación genética de los minerales es el proporcionado por el crecimiento cristalino a partir de disolución (F. Grases Freixedas y A. Costa Bauzá, 2000).

- ***Nucleación y crecimiento del cristal***

Un cristal se genera a partir de una disolución sobresaturada; la que contiene en su seno una concentración de soluto (sustancia a cristalizar)  $C$  mayor que la concentración  $C_0$  que sería la concentración de equilibrio sólido – líquido para una misma temperatura, Ecuación 1.



$$\sigma = C - C_0 \quad \text{Ecuación 1.}$$

En esta ecuación,  $\sigma$  expresa la sobresaturación o diferencia de concentración entre las dos disoluciones, la sobresaturada y la del equilibrio.



La nucleación es la formación de agregados de átomos, moléculas o iones constituyentes de una nueva fase en pequeñas zonas separadas en el interior de una fase anterior (A. A. Chernov, 1984).

Para que la nucleación del cristal ocurra, se requiere que  $\sigma$  alcance un valor crítico  $\sigma^*$  a partir del cual la nucleación se inicia, pudiendo ésta ser homogénea o heterogénea, de acuerdo al valor de  $\sigma^*$ .

*Nucleación homogénea.*- Se produce en el seno de la disolución y se genera por la interacción entre las moléculas, átomos o iones que formaran el cristal. Normalmente se necesita un valor  $\sigma^*$  muy alto. Este tipo de nucleación es característico de muchos yacimientos minerales como calcita, piritita etc.

*Nucleación heterogénea.*- La nucleación de la fase sólida se produce sobre un sustrato presente en el medio de cristalización, lo que reduce la sobresaturación crítica  $\sigma^*$  necesaria para la nucleación, produciéndose una nucleación bidimensional o heterogénea, siendo este el tipo de nucleación más frecuente en la naturaleza. En un caso extremo si hay algún tipo de similitud entre la estructura de la superficie y la del cristal en proceso de nucleación,  $\sigma^*$  será menor.

- ***Fluctuaciones de las condiciones de crecimiento y superposición morfológica***

Cuando un cristal crece en un sistema abierto sometido a cambios continuos en sus condiciones, estos cambios vendrán reflejados en las morfologías internas. En la naturaleza se producen frecuentemente cambios drásticos en las condiciones de crecimiento a través de procesos como la emersión de magmas, la descarga de componentes volátiles de un magma por erupciones fumarólicas, mezclas de un magma con otro o contaminaciones con



---

fragmentos de roca del entorno. Otros sistemas, también abiertos, como las disoluciones salinas presentan grandes variaciones físicoquímicas con la alternancia día-noche o cambios estacionales. Estas fluctuaciones dejan huella en la morfología interna de los cristales que crecen constituyendo un auténtico registro de la evolución ambiental durante el proceso de crecimiento. Sin embargo, en un sistema cerrado el crecimiento de los cristales provoca la descarga eléctrica de la disolución y en consecuencia la disminución de la concentración. Durante su proceso de crecimiento, un cristal pasa por diferentes niveles de sobresaturación lo que implica diferentes mecanismos de crecimiento y, por tanto, una variación morfológica, (J.A. Xiao, 2001).



---

### ❖ Síntesis de partículas de $\text{BaSO}_4$ de dimensiones nanoscópicas utilizando reactores de membrana

Partículas de sulfato de bario pueden llegar a obtenerse en un tamaño promedio de 15 nanómetros; éstas pueden ser sintetizadas exitosamente en un reactor de membrana, mediante una disolución de sulfato de sodio, a la cual se le agrega gradualmente cloruro de bario a través de los microporos de membranas de ultrafiltración, siendo la temperatura, presión y concentración de los reactivos, los factores que afectan este proceso. Existen informes sobre preparación de nanopartículas de sulfato de bario, utilizando una membrana de microfiltrado como medio de dispersión, llamada MEMBRANE MOLECULAR WEIGHT CUT – OFF (MWCO), (J. Zhiqian, 2002).

Inducir una reacción con precipitación, es un proceso frecuentemente usado para obtener partículas nanoscópicas. Al respecto, se han publicado diversos estudios (J. Zhiqian, 2002) referentes al incremento en la formación de aglomerados de nanopartículas conforme se incrementan la longitud de la membrana y la concentración de los reactivos. De esta manera, se puede considerar que el proceso ideal de precipitación es el micromezclado (mezclar a nivel molecular) en el que los reactivos se consumen antes de iniciar un proceso de nucleación, (J. Zhiqian, 2002).

En forma complementaria se sabe también (J. Zhiqian, 2002), que el tamaño de partícula, la velocidad de reacción, la nucleación y el ambiente de crecimiento pueden ser controlados a microescala, lo cual implica trabajar con microemulsiones, resinas de intercambio iónico, etc. En este sentido es recomendable la adición de algunos reactivos (EDTA, fosfatos, acrilato, etc.), para inhibir el crecimiento por posición de bloqueo, dado que la rapidez de crecimiento suele estar determinada por el número de enlaces libres (J. Zhiqian, 2002).



Otra alternativa para la preparación de partículas nanoscópicas de sulfato de bario, es la utilización de un reactor de membrana, Figura 11, que contempla una sección de ultrafiltración de fibras huecas (HF UF), mediante la cual se adiciona la disolución de sulfato de sodio, en tanto que la disolución de cloruro de bario se agrega a través de una membrana de microporos; a una presión que permite controlar la supersaturación, la nucleación y la rapidez de crecimiento del cristal (J. Zhiqian, 2002). La reacción se controla mediante un sistema que permite que la disolución de sulfato de sodio, permanezca en un tubo graduado dirigido hacia la membrana HF UF, a través de microporos bajo condiciones adecuadas de presión. Al mismo tiempo, la disolución de cloruro de bario se ubica en un tanque de agitación dirigido hacia la membrana HF, donde reacciona con el sulfato de sodio. Las velocidades de flujo de la disolución de cloruro de bario y la presión del sistema son controladas a través de válvulas.

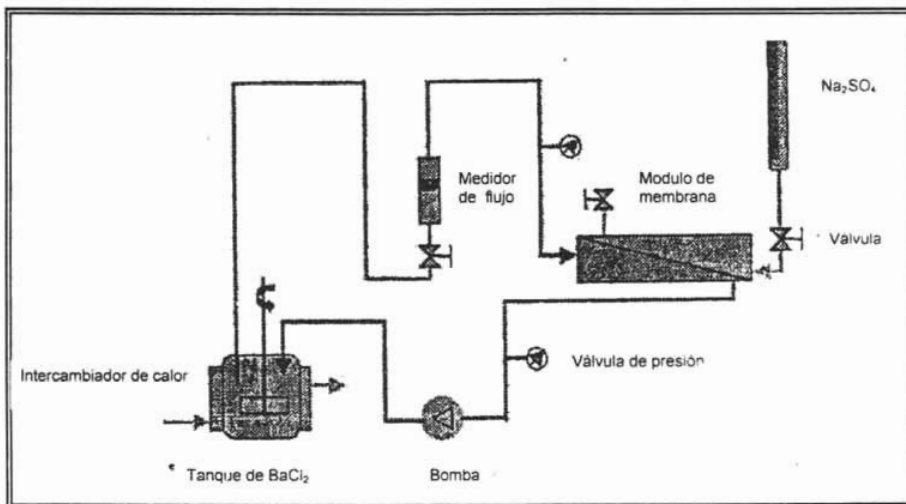


Figura 11: Esquema del aparato empleado para la síntesis de sulfato de bario de tamaño nanoscópico por medio de un reactor de membrana (J. Zhiqian, 2002).



---

### ❖ Efectos de las variables en la síntesis de sulfato de bario de tamaño nanoscópico

Como ya se mencionó, en la síntesis de sulfato de bario influyen algunos factores como son: concentración inicial de los reactivos, temperatura, presión, velocidades de flujo, tamaño de poro de la membrana, adición de disolventes entre otros que continuamente son estudiadas.

#### • *Variación del tamaño de la membrana*

Al respecto, y con base a estudios recientemente realizados por L. Qi, J. Ma, and H. Cheng Z. Zhao, (L. Qi, J. Ma and H. Cheng Z. Zhao, 1996), queda claro que membranas (MWCO) grandes, implican velocidades de saturación altas, por lo tanto, mayor rapidez de nucleación, lo que lleva a la formación de aglomeraciones irregulares. Por el contrario, si la membrana es pequeña, se tiene una menor y más controlada infiltración del fluido, la velocidad de saturación es menor, y en consecuencia las velocidades de nucleación y crecimiento son bajas, por lo que las unidades de crecimiento se depositan en las aglomeraciones gradualmente, presentando un alto grado de integración y por tanto, partículas nanoscópicas regulares.

#### • *Variación de la temperatura*

Cuando se tienen temperaturas altas el coeficiente de difusión del fluido y la velocidad de la reacción aumenta, presentándose aglomeraciones de nanopartículas regulares; por lo que para la síntesis de sulfato de bario se prefieren temperaturas altas. Sin embargo, estudios hechos por Qi, J. Ma, H. Cheng Z. Zhao se llevaron manejando temperaturas en el intervalo de 278 a 301°K.





- **Variación de la presión**

La presión no presenta efectos aparentes en la morfología de las partículas.

- **Variación de la concentración**

La concentración de los reactivos tiene efecto sobre el incremento en las aglomeraciones, puesto que se induce la supersaturación, favoreciendo el crecimiento de aglomerados de partículas nanoscópicas.

- **Variación del disolvente**

La presencia de etanol y ácido acético como disolventes en las disoluciones tienen buen efecto en el control de la nucleación de las partículas, debido a que la solubilidad de sulfato de bario disminuye debido al efecto de la polaridad de estos disolventes, propiciándose la nucleación (L. Qi, J. Ma and H. Cheng Z. Zhao, 1996). De igual forma, el uso de etanol muestra efectos sobre el tamaño de las partículas, con variaciones de 20 - 70 nm, (J. Zhiqian, 2002).

- ❖ **Comparación de diversos métodos para la preparación del sulfato de bario**

G.G. Chen, G.S. Luo, J.H. Xu y J.D. Wang realizaron estudios del  $\text{BaSO}_4$ . La formación de la sal objetivo se lleva a cabo utilizando como reactivos cloruro de bario, sulfato de sodio y alcohol etílico de grado analítico, las partículas son promovidas por dos formas diferentes: por precipitación química y precipitación con una membrana de dispersión.

- **Método químico de la precipitación directa**

La síntesis de nanopartículas por el método de precipitación química directa, se lleva a cabo agregando la disolución de  $\text{BaCl}_2$  a la disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bajo condiciones de mezclado con agitación magnética a velocidad



elevada; obteniéndose por este método, partículas de formas plana y ovaladas, con diámetro de partícula en el intervalo  $0.3 - 1 \mu m$ . Son tres, los pasos en este proceso químico de precipitación: reacción en fase líquida, nucleación y crecimiento de cristales. Este proceso es sensible al mezclado y aunque la morfología puede ser mejorada por las condiciones del mismo, en realidad este método directo de precipitación, no permite que se mezclen los reactivos a nivel molecular antes de que proceda la reacción de precipitación; así que es difícil preparar nanopartículas con tamaños menores a 300 nm por esta vía, y por lo mismo, la forma y el tamaño de las partículas difícilmente pueden ser controlados.

- ***Método de precipitación con una membrana de dispersión***

La síntesis de sulfato de bario de tamaño nanoscópico usando una membrana como medio de dispersión es una nueva técnica (G.G. Chen, G.S. Luo, J.H. Xu and J.D. Wang, 2004). Al respecto, se requieren temperaturas altas de reacción, y tiempos prolongados de síntesis. Esta manera de obtención se hace en una fase. En la preparación de sulfato de bario usando una membrana de dispersión, se obtienen partículas con un tamaño promedio en el intervalo de  $20 - 200 nm$ . Las partículas son esféricas y de mayor uniformidad si se comparan con el método de precipitación química directa. Las nanopartículas de sulfato de bario pueden ser sintetizadas en varias fases como son: gas y disolución. El método de síntesis en disolución es el más popular, porque es el más fácil para el control de las características tales como tamaño, morfología y composición. Hay dos tipos de métodos para el control del tamaño de las nanopartículas: uno de ellos es realizar el proceso de síntesis de la sal en un medio micro, como las microemulsiones o las miscelas reversibles; y el segundo, es ofrecer un ambiente de supersaturación y con ello controlar el proceso de crecimiento y nucleación, en el cual el micromezclado es un factor importante para la determinación de la morfología de la partícula. El módulo de la membrana de dispersión se muestra en la Figura 12, las disoluciones de  $BaCl_2$  y  $Na_2SO_4$  de diferentes concentraciones son llevadas al módulo por medio de bombas métricas, y el  $BaCl_2$  es agregado en



forma de gotas del diámetro de los micrómetros para poder pasar por la membrana de ultrafiltración hacia la disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Figura 12.

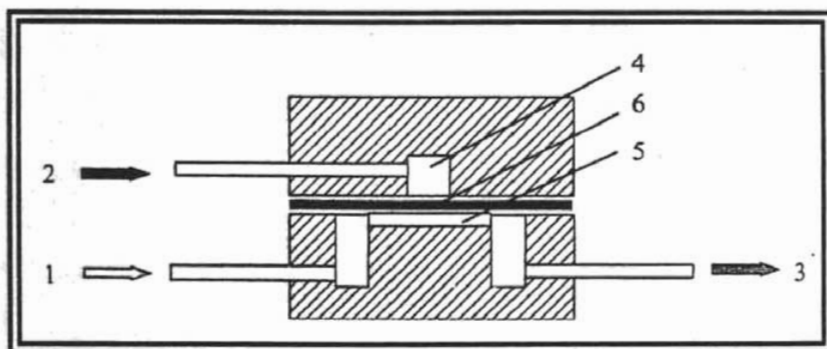


Figura 12: Condiciones experimentales, (1) Fase interna continua, (2) Fase interna de dispersión, (3) Brazo interno, (4) Fase de dispersión del tanque de almacenamiento, (5) Tanque de mezclado y (6) Membrana de microfiltración.

Para ello, se utilizaron varios tipos de membrana de microfiltración por ejemplo, acero inoxidable con un espesor de  $5 \mu\text{m}$ , y de níquel con espesores de  $0.9 \mu\text{m}$ , o de  $0.2 \mu\text{m}$ .

La influencia de la concentración de los reactivos se muestra en la Figura 13. El  $\text{BaCl}_2$  es utilizado como fase de dispersión y el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , como una fase continua; siendo observable que el diámetro de partícula varía con la concentración de  $\text{BaCl}_2$ .

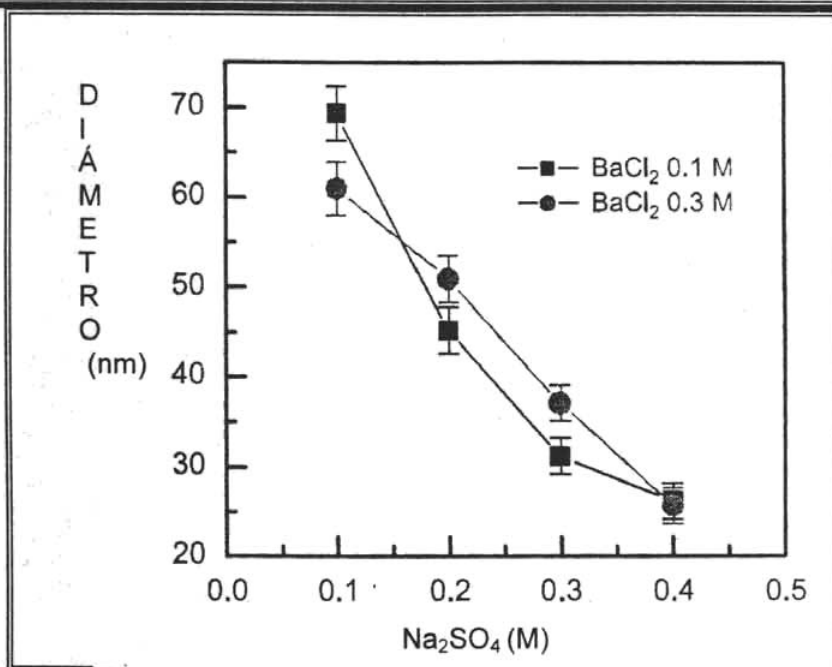


Figura 13: Efectos de la concentración de los reactivos en el diámetro de las partículas de sulfato de bario

De acuerdo a la literatura (G.G. Chen, G.S. Luo, J.H. Xu and J.D. Wang, 2004), el tamaño de las partículas también es afectado por la velocidad de flujo de la fase continua de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pudiendo ser esto a la diferencia de coeficientes de difusión de los reactivos. Sin embargo, el tamaño promedio de las partículas disminuye con la dimensión del tamaño de poro de la membrana de microfiltrado y el tamaño de las gotas de la fase dispersa; a la vez que se homogeneiza la morfología y disminuye el diámetro de las nanopartículas.



---

### ❖ Morfología de las partículas de sulfato de bario

Todo lo anterior deja claro que la precipitación, es un paso decisivo que define propiedades de las partículas tales como: tamaño, morfología, cristalinidad y pureza; mismas que a su vez, determinan las propiedades del producto y también la cantidad del producto final.

Luego de la nucleación, el crecimiento molecular de las partículas está sujeto a procesos secundarios como son las aglomeraciones y la maduración, las cuales pueden cambiar las propiedades del producto final significativamente.

La aglomeración constituye un mecanismo importante de crecimiento para partículas pequeñas, a través de la cual, varios cristales pequeños crecen y forman partículas grandes, agregándose de forma ordenada (*self - assembled*), debido a interacciones específicas en su superficie. Las partículas formadas son policristalinas, es decir, compuestas por cristales pequeños ordenados que forman figuras geométricas regulares como cubos y elipsoides. Se entiende que un mecanismo de aglomeración es el crecimiento de unidades que presentan una forma irregular.

Se sabe que la morfología de la partícula es principalmente determinada por la proporción de saturación inicial (B. Judat and M. Kina, 2003), en tanto que el crecimiento de los cristales de  $BaSO_4$ , se genera por la combinación de los procesos de crecimiento molecular y el crecimiento de las aglomeraciones. Por otro lado, es también conocido (B. Judat and M. Kina, 2003) que tanto en formación de estructuras porosas, como en la de diferentes morfologías de los cristales, juega un papel importante la absorción de iones o moléculas orgánicas al afectar la solubilidad que es un factor clave en la determinación de la forma y estructura de la partícula.

Por todo ello, la descripción cualitativa de la morfología de la población de partículas de nanocristales, se realiza vía análisis de imágenes obtenidas por microscopio electrónico de barrido (MBE / SEM)<sup>4</sup>, Figura 14, como un medio de estudio para obtener toda la información importante, respecto de los complejos fenómenos que tienen lugar durante el proceso de precipitación y formación de nanocristales, Figura 15.

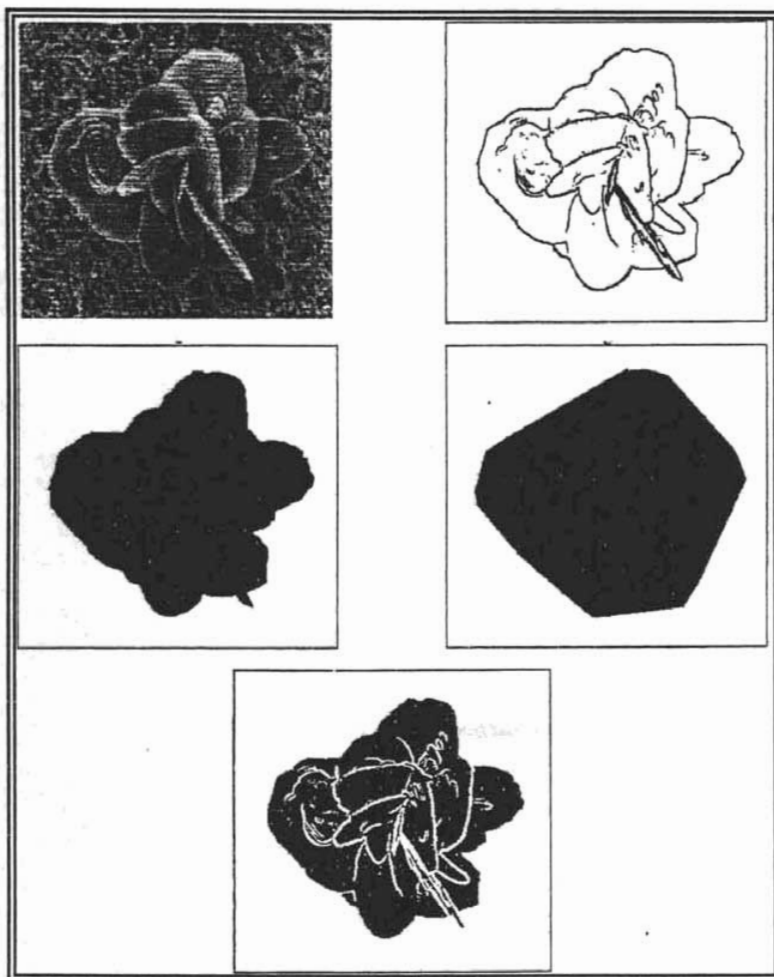


Figura 14: Cinco variantes de ampliación para el análisis de cristales de sulfato de bario.

<sup>4</sup> Acrónimos en idiomas Español e Inglés respectivamente.

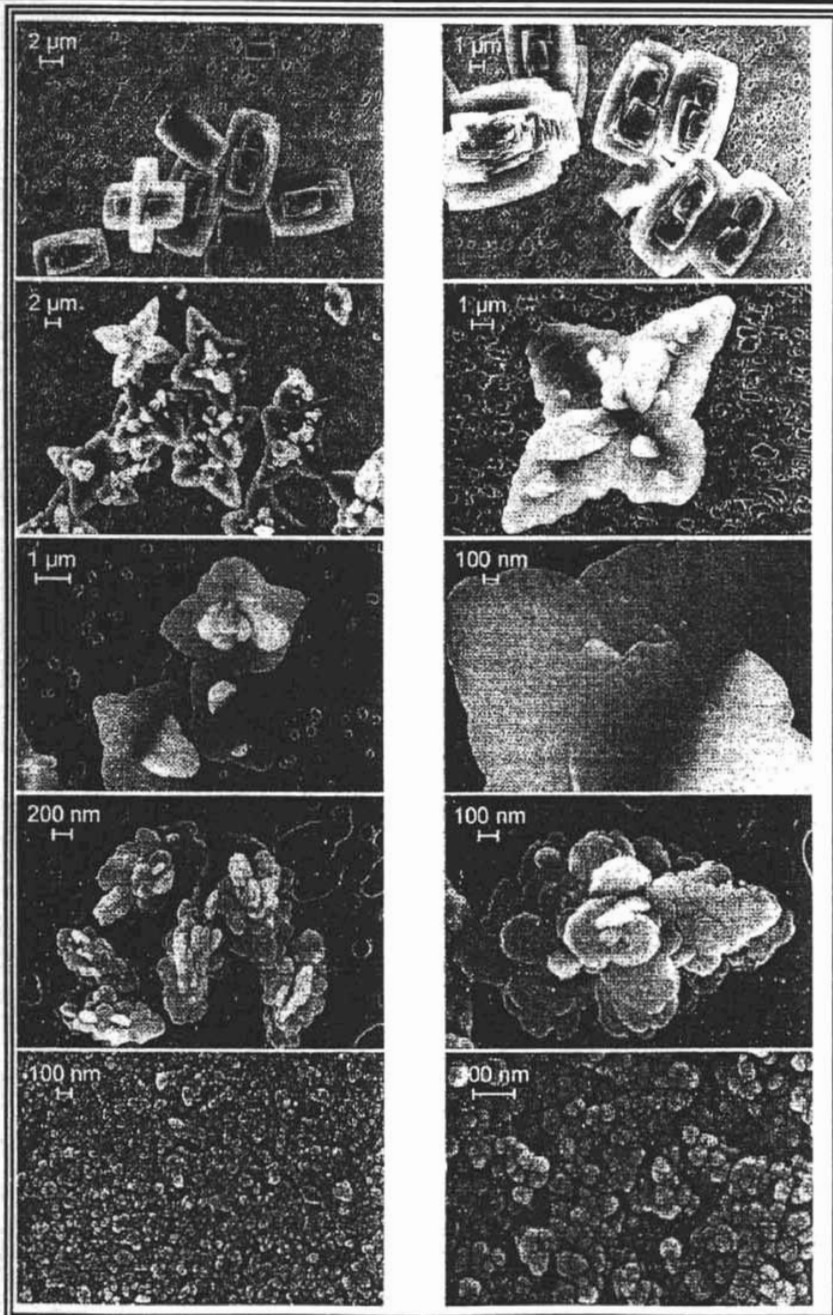


Figura 15: Morfologías de sulfato de bario a diferentes proporciones molares.



Los parámetros principales que delimitan la silueta del MBE para una partícula de  $\text{BaSO}_4$  son: la superficie  $S$ , la cual se deduce de su diámetro equivalente  $\left(D_{eq} = 2\sqrt{\frac{S}{\pi}}\right)$ , la velocidad de mezclado que no tiene efecto en el tamaño promedio y la forma de los cristales; así mismo la posición de alimentación influye en el tamaño y la forma de las partículas (B. B. Michel, M.N. Pons and H. Vivier, 2002).

A su vez, los dos grupos morfológicos del sulfato de bario son: planos y rosas – arena; éstos se presentan en la Figura 16. La proporción de las rosas – arena, disminuye con la influencia del tamaño promedio de la población de los cristales cuando la velocidad de alimentación aumenta (B. B. Michel, M.N. Pons and H. Vivier, 2002).

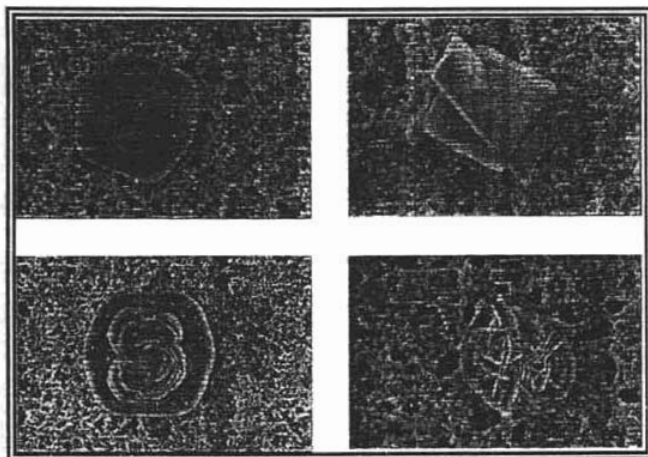


Figura 16: Formas de las partículas de sulfato de bario.

En tanto que el porcentaje de producción de una morfología de rosas – arena, disminuye fuertemente con el aumento en el tiempo de circulación (B. B. Michel, M.N. Pons and H. Vivier, 2002), mientras que las formas planas no son afectadas por el tiempo de mezclado.





## ❖ Microscopia de Barrido Electrónico (MBE)

En numerosos campos de la ciencia, es cada vez de mayor importancia el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos. Siendo la microscopia electrónica, la técnica que nos permite su caracterización; obteniendo la información sobre las superficies, con una resolución considerablemente elevada, mediante tres técnicas: microscopia de barrido electrónico (MBE o SEM), microscopia de barrido de efecto común (STM) y microscopia de fuerzas atómicas (AFM); siendo los dos últimos técnicas, agrupados bajo la denominación de microscopia de sonda de barrido (SPM).

El microscopio de barrido electrónico proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies. Así, un examen por microscopia de electrones es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido.

Para obtener una imagen por cada una de estas técnicas la superficie de la muestra sólida, se barre ésta mediante un rastreo programado con un haz de electrones fino, con una sonda adecuada. El rastreo programado es similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos, o un aparato de televisión, en el que el haz de electrones barre la superficie en línea recta (dirección x), vuelve a la posición inicial y es desplazado hacia abajo (dirección y). Este proceso continua hasta que la superficie a estudiar, ha sido barrida completamente. Durante este proceso de barrido, se recibe una señal por encima de la superficie (dirección z), almacenándola en un sistema computarizado que posteriormente la convierte en una imagen, (J. Bozzola John and D. Russell Lonnie, 1999).



---

- **Características del MBE**

Aunque el microscopio de barrido electrónico es un instrumento distinto a los microscopios electrónicos de transmisión convencional, ambos tienen mucho en común. El MBE es ideal para el estudio de superficies topográficas de los objetos sólidos, pero proporciona poca o ninguna información acerca de su estructura interna; tiene la ventaja de que necesita poca preparación de las muestras, y las técnicas que hay son similares a las empleadas en el instrumento de transmisión. Sin embargo, tienen como limitación su escaso poder de resolución, que no es igual al del microscopio de transmisión, aunque resulta adecuado para muchas aplicaciones, (G. Gallardo Sofia y R. Venegas María Rosario, 2003).

La mayoría de los MBE pueden sólo examinar superficies que sean conductoras eléctricas; cualquier objeto que resista el alto vacío puede ser visto, la muestra se puede observar, colocándola directamente en el microscopio, no se necesita cortar, y puede medir sólo algunos centímetros. Por ello, para observar una muestra en el MBE, éstas deben ser anhidras, no solamente para resistir el vacío, sino también para que puedan recubrirse de oro ionizado, haciéndolas conductoras.

En la Figura 17 se muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio de barrido electrónico y una microsonda de barrido electrónica.

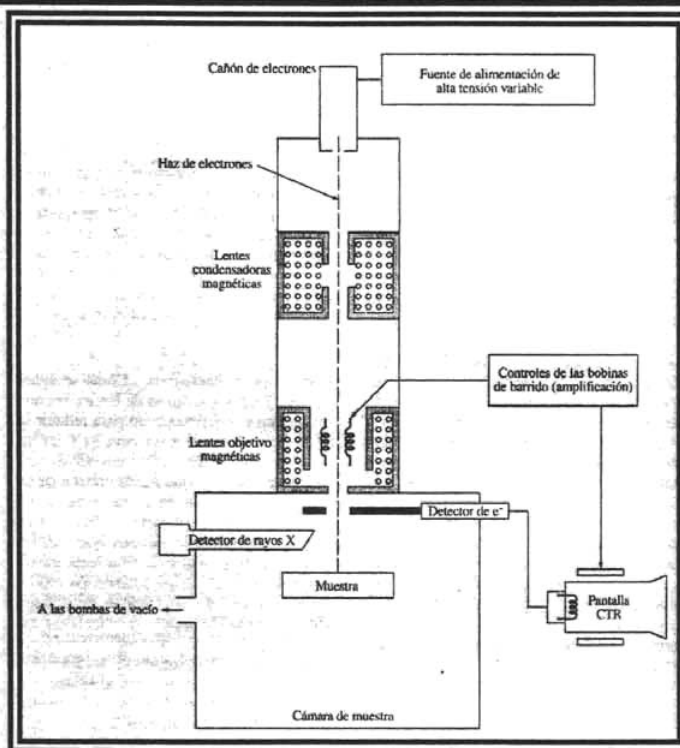


Figura 17: Esquema de un MBE o un microscopio de barrido electrónico, (G. Gallardo Sofía y R. Venegas María Rosario, Guía de Microscopía Electrónica, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México, 2003).

Los componentes son el cañón electrónico, similar al de microscopio de transmisión, junto con un número de lentes electrónicas, todas ellas análogas al condensador de aquél y que sirven para reducir el haz de electrones a un pincel estrecho.

El microscopio de barrido electrónico posee características extremadamente valiosas. La primera es que puede ser operado dentro de un gran margen de aumentos, de 10 a 100,000 X. Por lo tanto, esta gama se extiende desde el aumento de una lupa, en un extremo de la escala, hasta el del microscopio electrónico de transmisión en el otro. La selección del aumento es:



simple, siendo el operador quien inspecciona la muestra entera y decide examinar algún detalle estructural predeterminado.

La segunda característica de este instrumento es que posee una gran profundidad de foco. Por ejemplo, a un aumento de 10, 000 X la profundidad focal puede ser de hasta 10  $\mu\text{m}$ . En consecuencia, la superficie topográfica de los objetos puede ser examinada con facilidad y las micrografías presentan una clara apariencia tridimensional. La tercera característica de este microscopio es que su manejo es fácil, debido fundamentalmente a que no hay lente alguna entre la muestra y la imagen final.

La resolución alcanzada por el microscopio de barrido electrónico depende de varios factores, el más importante de ellos es el diámetro del extremo del haz de electrones que barre a la muestra, aunque también influyen la naturaleza de la muestra y la forma de interactuar de ésta con el haz; así como la velocidad de barrido y el número de líneas por imagen. En la práctica se puede alcanzar una resolución de unos 10 nm bajo condiciones favorables, (J. Bozzola John and D. Russell Lonnie, 1999).

- ***Procesamiento de muestras para ser vistas por MEB***

Algunos materiales biológicos, por ejemplo los insectos que tienen una cutícula dura, se pueden secar al aire, pero como la mayoría contiene agua, al ser secados al aire se distorsionan y se dañan. Por esto la muestra se procesa fijándola con glutaraldehído y posteriormente con otro fijador como el tetróxido de osmio para finalmente deshidratarla, sustituyendo el agua por un disolvente de tensión superficial más baja que se evapora fácilmente; generalmente se utiliza alcohol etílico o acetona; de preferencia, se adiciona un crioprotector como el acetato de amilo para posteriormente deshidratar a punto crítico, quedando así perfectamente secas, libres de agua y sin deformación provocada por el proceso de secado. Una vez obtenidas las muestras, son pegadas en el porta muestras del



MBE y cubiertas con un baño de metal (oro, paladio, aluminio, etc.), que además de conferirles protección a la interacción de los electrones dentro del cañón de MBE, le confieren la capacidad de poder emitir electrones secundarios y obtener una imagen con buena resolución, (A. V. Grimstone, 1981).

- ***Formación de la imagen MBE***

El microscopio de barrido electrónico utiliza un cañón de alta energía de electrones que sistemáticamente barre a través de la superficie de la muestra; la interacción del cañón con la superficie de la muestra produce gran cantidad de señales, éstas incluyen electrones de baja energía.

La señal es proyectada a un tubo de rayos catódicos y pasada a un fotomultiplicador; transmitiendo la imagen a través de una cámara tipo televisión, en donde se observa una imagen de la superficie de la muestra con profundidad de campo. Los electrones reflejados desde la superficie y los electrones forzados hacia el exterior de la superficie son captados por uno o más detectores y reprocesados para formar una imagen tridimensional en un monitor, (J. Bozzola John and D. Russell Lonnie, 1999).



---

## ➤ Hipótesis

Al hacer reaccionar el cloruro de bario con el sulfato de *p* – toluidinonio, controlando la polaridad del disolvente así como las fuerzas mecánicas del proceso, se deberá generar una diversidad de partículas, en cuanto al tamaño y la morfología de sulfato de bario; dicha diversidad puede ser cuantificada y correlacionada con las variables experimentales, para obtener las condiciones óptimas que permitan elaborar las partículas adecuada para aplicaciones radiológicas.



## ➤ Sección experimental

### ❖ Material empleado

#### • *Reactivos*

Los reactivos empleados en la síntesis de cristales de sulfato de bario de tamaño adecuado fueron: cloruro de bario y ácido sulfúrico (Fermont); isopropanol, isobutanol, 1 – nonanol, 1 – undecanol, *p* – toluidina y *p* – nitroanilina (Aldrich), grado reactivo, todos los reactivos se utilizaron sin previo tratamiento.

#### • *Material*

El material empleado para la elaboración de las diferentes rutas fueron, vasos de precipitado, pipetas aforadas y volumétricas, micropipetas, agitador magnético, buretas, perilla, matraces aforados, embudos de separación, soportes universales, viales, espátula, balanza digital, vidrio de reloj, matraces quitasatos, papel filtro, mangueras, campana de extracción, por mencionar algunos.

#### • *Instrumentación*

La caracterización de las partículas, como es el tamaño y la morfología, se realizó mediante MBE, empleando un microscopio de barrido electrónico, Jeol JSM – 25 SII, Scanning Microscope; éste, se encuentra en el laboratorio de microscopia electrónica de la Facultad de Estudios Superiores de Cuatitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México, a cargo del técnico Rodolfo Robles Gómez.



### ❖ Desarrollo experimental

#### • Síntesis de sulfato de bario, rutas 1 y 2

- Se preparó la amina primaria, *p* – toluidina, con un disolvente orgánico, en el caso de las rutas 1 y 2 se trato de isopropanol, a una concentración de  $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ .
- Se mezcló la disolución de la amina primaria, con una disolución  $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  de ácido sulfúrico. Para tener sulfato de *p* – toluidinonio.
- Se preparó la disolución de cloruro de bario con una concentración de  $0.2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , para tener una proporción molar de  $[SO_4^{-2}] / [Ba^{+2}] = 0.5$ .
- Cuando se llegó al equilibrio entre la disolución de la amina primaria y el ácido sulfúrico, se vació la disolución de cloruro de bario para ver la formación del sulfato de bario, este procedimiento se realizó a temperatura y presión constantes. En el caso de la ruta 2, lo que se realizó fue agregar gota por gota el cloruro de bario, la disolución que contuvo la amina primaria sulfatada se encontró en constante agitación, con ayuda de un agitador magnético.
- El sistema orgánico / acuoso fue formado en vasos de precipitado de 25 mililitros por un disolvente orgánico contenido en la amina primaria sulfatada y el contenido de  $BaCl_2$  en agua.
- Se filtró el precipitado formado para tratarlo con vacío, el tiempo de reacción manejado fue de 2 horas y 24 horas para tratar el precipitado con el vacío.





Tabla 1.- Condiciones experimentales, rutas 1 y 2

Parámetros	Ruta 1	Ruta 2
Amina primaria	<i>p</i> – toluidina	<i>p</i> – toluidina
Disolvente	Isopropanol	Isopropanol
Proporción molar $[SO_4^{-2}]/[Ba^{+2}]$	0.5	0.5
Tiempo de reacción	2 horas	2 horas
Tipo de mezclado	Rápido	Lento y con agitación

- Las rutas se repitieron tres veces con el objetivo de que tuvieran validez estadística.
- La caracterización de las muestras se realizó en un microscopio de barrido electrónico (MBE), ruta 1: imágenes 1 – 3 y ruta 2: imágenes 4 – 6.

- **Síntesis de sulfato de bario, rutas 3 y 4**

Las rutas 3 y 4 consistieron en realizar el procedimiento mencionado en las rutas 1 y 2, la variación que se tuvo en estas dos últimas rutas fue el cambiar el disolvente, el cual fue isobutanol.

Se preparó la disolución acuosa de cloruro de bario de una concentración  $0.2 \frac{mol}{dm^3}$ , para ello se pesaron 4.2 gramos de  $BaCl_2$  y se disolvió hasta un aforo de 100 mililitros; para tener una proporción molar de  $[SO_4^{-2}]/[Ba^{+2}] = 0.5$ , se elaboraron las disoluciones de ácido sulfúrico y la amina primaria, *p* – toluidina, con una concentración de  $0.1 \frac{mol}{dm^3}$ . Para la disolución de *p* – toluidina, se pesaron 0.3 gramos y se disolvió hasta un aforo con isobutanol a 25 mililitros, mientras que la correspondiente disolución de ácido sulfúrico se preparó con 0.28 mililitros y se disolvió hasta un aforo con agua destilada a 50 mililitros. Teniendo las dos



disoluciones se mezclaron, al obtener el equilibrio se le agregó el cloruro de bario a la disolución, en el caso de la ruta 3 se vertió en un solo paso y en la ruta 4 se agregó lentamente, gota por gota, con agitación. Se esperaron 2 horas y se separó el precipitado de la disolución con el objetivo de que no tuviera contacto con la disolución madre. Posteriormente se trató el precipitado con vacío durante 24 horas. El producto obtenido se caracterizó en el microscopio de barrido electrónico. Ruta 3: imágenes 7 – 10 y ruta 4: imágenes 11 – 16.

Tabla 2.- Condiciones experimentales, rutas 3 y 4

Parámetros	Ruta 3	Ruta 4
Amina primaria	<i>p</i> – toluidina	<i>p</i> – toluidina
Disolvente	Isobutanol	Isobutanol
Proporción molar $[SO_4^{-2}]/[Ba^{+2}]$	0.5	0.5
Tiempo de reacción	2 horas	2 horas
Tipo de mezclado	Rápido	Lento y con agitación

- **Síntesis de sulfato de bario, rutas 5 y 6**

En estas dos rutas, lo que se ensayó fue un cambio de proporción molar,  $[SO_4^{-2}]/[Ba^{+2}] = 1.5$  y  $[Ba^{+2}] = 0.2 \frac{mol}{dm^3}$ , para preparar la disolución de cloruro de bario se pesaron 4.2 gramos del reactivo, la concentración de las disoluciones de ácido sulfúrico y la amina primaria (*p* – toluidina) fueron de  $0.3 \frac{mol}{dm^3}$ , se pesó 0.8 gramos de *p* – toluidina y se disolvió hasta un aforo de 25 mililitros con isobutanol, en el caso del ácido sulfúrico se tomaron 0.28 mililitros de reactivo analítico y se disolvió hasta un aforo a 50 mililitros. Teniendo las disoluciones preparadas se usó



un procedimiento similar al descrito para las rutas 3 y 4. Ruta 5: imágenes 17 – 20 y ruta 6: imágenes 21 – 25.

Tabla 3.- Condiciones experimentales, rutas 5 y 6

Parámetros	Ruta 5	Ruta 6
Amina primaria	<i>p</i> – toluidina	<i>p</i> – toluidina
Disolvente	Isobutanol	Isobutanol
Proporción molar $[SO_4^{-2}] / [Ba^{+2}]$	1.5	1.5
Tiempo de reacción	2 horas	2 horas
Tipo de mezclado	Rápido	Lento y con agitación

• **Síntesis de sulfato de bario, rutas 7 y 8**

Se preparó la amina primaria, *p* – toluidina, en concentración de  $0.1 \frac{mol}{dm^3}$ , para tener una proporción molar de 0.5, se disuelve 0.3 gramos que fue el peso del extractante en un disolvente orgánico, en el caso de la ruta 7 y 8 se cambió la polaridad, se empleó una mezcla 1:1 de 1 – nonanol y 1 – undecanol.

- La disolución de ácido sulfúrico se preparó con 0.28 mililitros y se disolvió hasta un aforo con agua destilada a 50 mililitros. Para tener una concentración de  $0.1 \frac{mol}{dm^3}$ .
- Entonces el extractante fue mezclado con el exceso de la disolución de ácido sulfúrico, la amina primaria extractante fue tratada con ácido sulfúrico.
- Después de tener la fase orgánica en equilibrio con la fase acuosa, se separó la fase orgánica. Se mezcló la disolución de la fase orgánica con la disolución de cloruro de bario; en el caso de la ruta 7 se realizó en un solo



paso y en la ruta 8 se agregó gota a gota, con agitación. Bajo estas condiciones la interfase es mantenida estática.

- o El sistema orgánico / acuoso fue formado en vasos de precipitado de 25 mililitros por un disolvente orgánico contenido en la amina primaria sulfatada y el contenido de  $BaCl_2$  en agua. El vaso fue mantenido estático a temperatura y presión constante. Transcurrido un tiempo de 2 horas se filtró el precipitado formado.
- o Separado el precipitado fue tratado con vacío durante 24 horas. Las partículas se caracterizaron en el mismo microscopio de barrido electrónico, ruta 7: imágenes 26 – 28 y ruta 8: imágenes 29 – 32.

Tabla 4.- Condiciones experimentales, rutas 7 y 8

Parámetros	Ruta 7	Ruta 8
Amina primaria	<i>p</i> – toluidina	<i>p</i> – toluidina
Disolvente	1 – nonanol 1 – undecanol.	1 – nonanol 1 – undecanol.
Proporción molar $[SO_4^{-2}] / [Ba^{+2}]$	0.5	0.5
Tiempo de reacción	2 horas	2 horas
Tipo de mezclado	Rápido	Lento y con agitación

• **Síntesis de sulfato de bario, rutas 9 y 10**

En estas dos últimas rutas se cambió la amina primaria que en el caso de las rutas anteriores fue *p* – toluidina, para la ruta 9 y 10 la amina primaria utilizada fue *p* – nitrotoluidina.

Se preparó una disolución de *p* – nitroanilina con isopropanol para tener la fase orgánica, para ello se pesaron 0.36 gramos de *p* – nitroanilina y se disolvió



hasta un aforo de 25 mililitros. La concentración que se tuvo fue de  $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ; la disolución de ácido sulfúrico se preparó a la misma concentración de la amina primaria, se agregaron 0.28 mililitros y se disolvió hasta un aforo con agua destilada a 50 mililitros.

Teniendo las dos disoluciones se mezclaron, para obtener el equilibrio se les agregó la disolución de cloruro de bario de una concentración  $0.2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ , se pesaron 4.2 gramos de  $\text{BaCl}_2$  y se llevó a un aforo de 100 mililitros; para tener una proporción molar de  $[\text{SO}_4^{-2}]/[\text{Ba}^{+2}] = 0.5$ . En el caso de la ruta 9 se mezcló en un solo paso y en la ruta 10 fue lento y con agitación. Después de 2 horas, formado el precipitado se filtró y se trató con el vacío. La caracterización se realizó en el microscopio de barrido electrónico, ruta 9: imágenes 33 – 35 y ruta 10: imágenes 36 – 38.

Tabla 5.- Condiciones experimentales, rutas 9 y 10

Parámetros	Ruta 9	Ruta 10
Amina primaria	<i>p</i> – nitroanilina	<i>p</i> – nitroanilina
Disolvente	Isopropanol	Isopropanol
Proporción molar $[\text{SO}_4^{-2}]/[\text{Ba}^{+2}]$	0.5	0.5
Tiempo de reacción	2 horas	2 horas
Tipo de mezclado	Rápido	Lento y con agitación



## ➤ Resultados y Discusión

### ❖ Informe general

En la síntesis de sulfato de bario de tamaño nanoscópico, resulta indispensable evaluar la influencia que presentan algunos factores como son la concentración de los reactivos, el disolvente, el mezclado, tiempo de reacción y el tratamiento que se le hace a las partículas. Por tal motivo se hace un análisis de los mismos, para las diferentes rutas que se siguieron, y con los diferentes disolventes, proporciones molares, velocidades de mezclado y aminas primarias utilizadas.

El papel que juegan cada uno de estos factores fue relevante, por el hecho de que al variar uno de ellos, la morfología y el tamaño de las partículas obtenidas, cambia en forma considerable.

Sabiendo que el disolvente es un factor que altera el tamaño de las partículas; para las primeras rutas a ensayar, se manejaron diferentes polaridades, utilizando disolventes con constante dieléctrica ligeramente elevada, como es el caso del isopropanol que presenta  $\epsilon = 18.3$  y del isobutanol con  $\epsilon = 17.8$ , en tanto que para el caso de las últimas rutas como la 7 y 8, se seleccionaron disolventes de baja polaridad como el 1 – nonanol y el 1 – undecanol, siendo observable la disminución del tamaño de las partículas sintetizadas, al disminuir la polaridad del disolvente.

Considerando que otro factor importante en esta síntesis, es la proporción molar, se llevaron a cabo variaciones de la concentración que dejan claro que cuando se manejan proporciones molares menores a la unidad se obtienen partículas más pequeñas, que cuando se manejan proporciones molares mayores a la unidad, como fue el caso de las rutas 5 y 6 donde se manejó una proporción



---

molar de 1.5, principio de Lechatelier, lo que provocó un claro aumento del tamaño de las partículas de sulfato de bario.

A continuación se describen los factores que tuvieron una influencia en el tamaño y la morfología de las partículas obtenidas por cada una de las rutas que se ensayaron.

#### ❖ Caracterización de las partículas en las diferentes rutas

##### • *Síntesis de sulfato de bario, rutas 1 y 2*

En las rutas 1 y 2, utilizando isopropanol como disolvente y empleando un mezclado rápido, se obtuvieron, mediante MBE, partículas con tamaños entre 158  $\mu\text{m}$  y 450 nm, a la vez que se formaron algunos aglomerados donde el tamaño de las partículas que los integran están en el intervalo de 650 y 269 nm.

Comparativamente, cuando se manejó un mezclado lento y con agitación, el tamaño de las partículas disminuyó, entrando en el intervalo de 95  $\mu\text{m}$  y 235 nm, obteniéndose aglomerados en los cuales las partículas tienen un tamaño entre 560 y 210 nm.

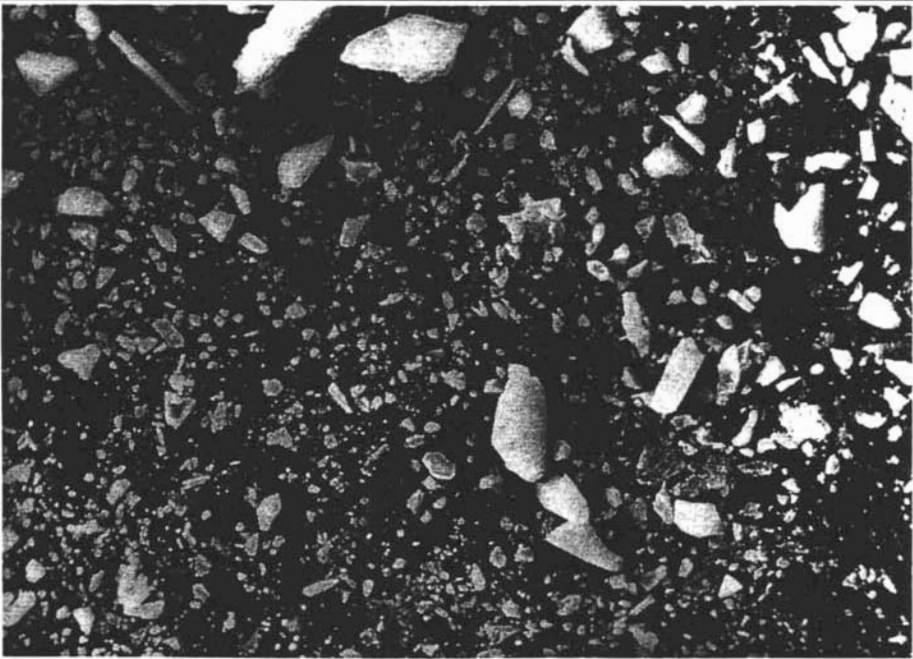


Imagen 1: MBE de partículas de  $\text{BaSO}_4$ , 45X, preparadas con ayuda de una amina primaria, p - toluidina y mezclado rápido, las partículas tienen un tamaño entre  $158 \mu\text{m}$  y  $450 \text{ nm}$ .

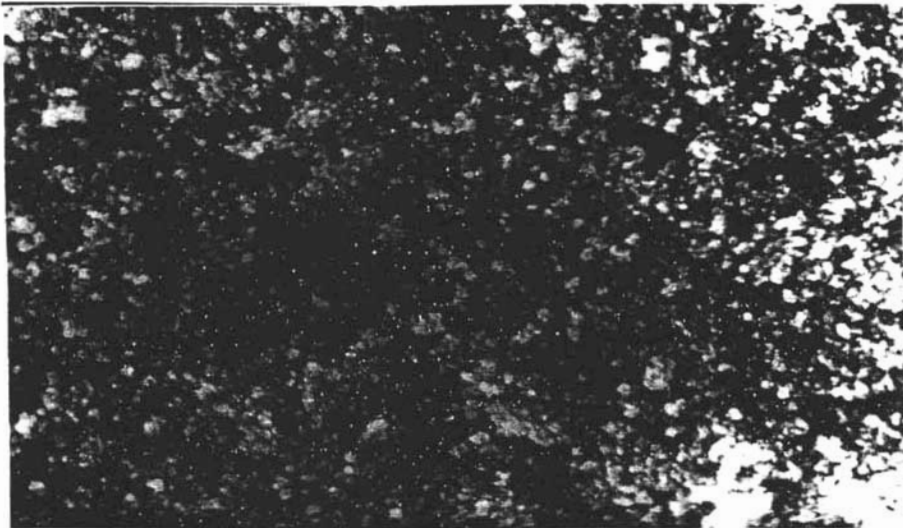


Imagen 2: MBE de una partícula de  $\text{BaSO}_4$ , 7000 X, aglomeraciones con tamaño de partículas entre  $650$  y  $269 \text{ nm}$ .



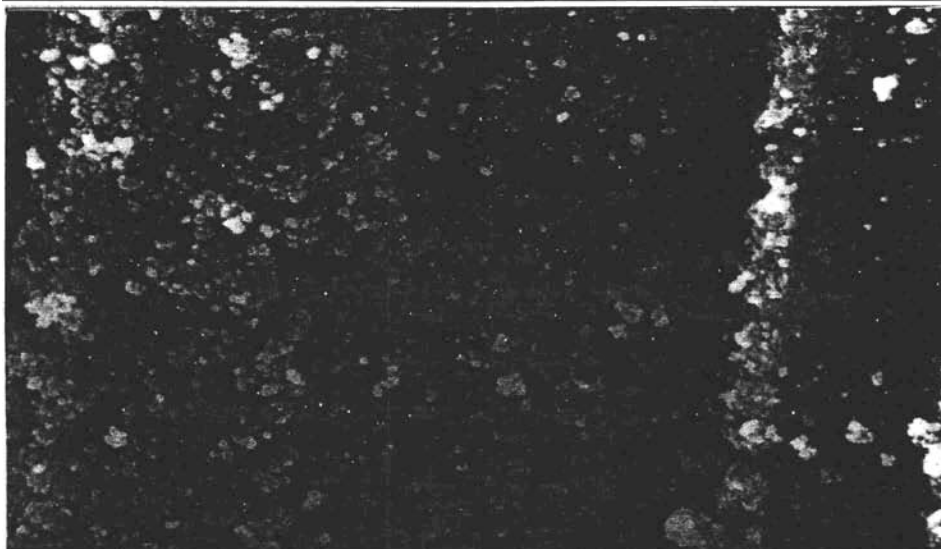


Imagen 3: MBE de una partícula de  $\text{BaSO}_4$ , 7000 X, aglomeraciones con tamaño de partículas 650 y 269 nm.



Imagen 4: MBE de partículas de  $\text{BaSO}_4$ , 45X, preparadas con ayuda de una amina primaria, p - toluidina, con un mezclado lento y con agitación, las partículas tienen un tamaño entre 95  $\mu\text{m}$  y 235 nm .

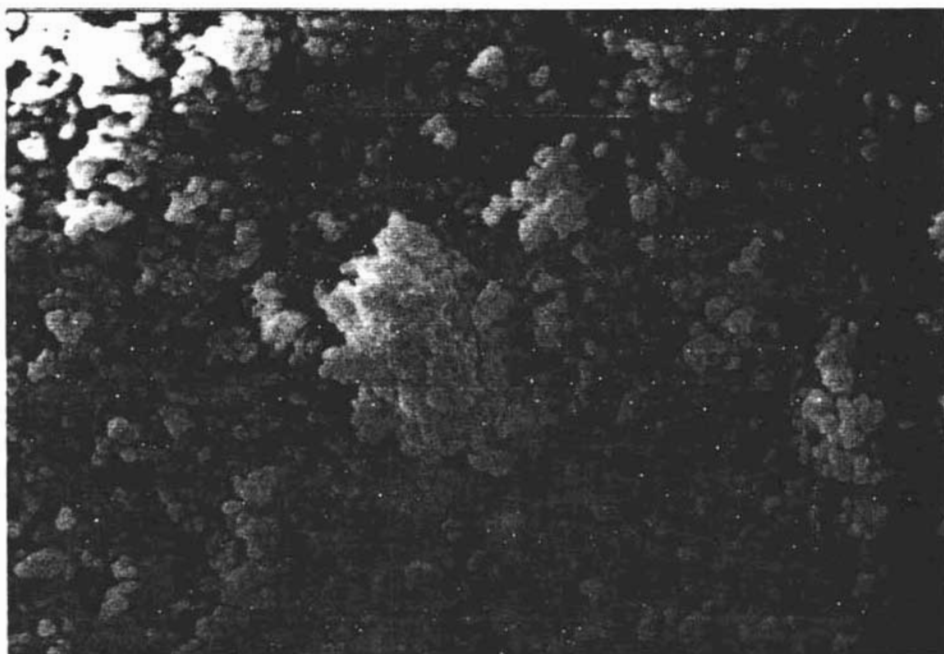


Imagen 5. MBE de partículas de  $\text{BaSO}_4$ , 7000X, partículas aglomeradas de tamaño entre 526 y 316 nm.

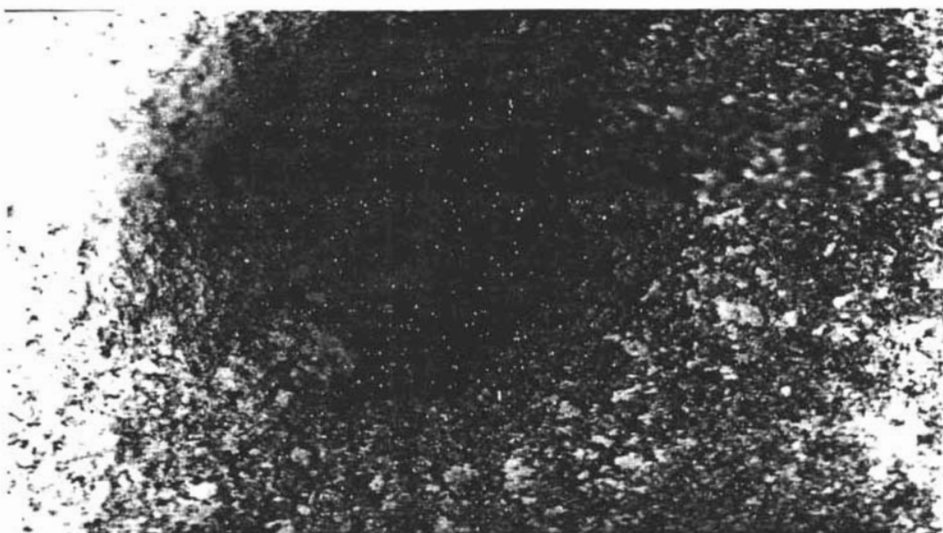


Imagen 6. MBE de partículas de  $\text{BaSO}_4$ , 3000X, partículas aglomeradas de tamaño entre 560 y 210 nm.



- **Síntesis de sulfato de bario, rutas 3 y 4**

El disolvente utilizado para la síntesis del sulfato de bario por las rutas 3 y 4, fue el isobutanol, el cual no presenta una diferencia significativa en el valor de la constante dieléctrica con respecto al isopropanol; sin embargo, a pesar de presentar valores de constante dieléctrica similar, las partículas obtenidas con isobutanol, sí presentaron diferentes tamaños y formas con respecto a las partículas obtenidas con isopropanol. Lo anterior se explica por la diferente interacción entre el disolvente y la amina primaria.

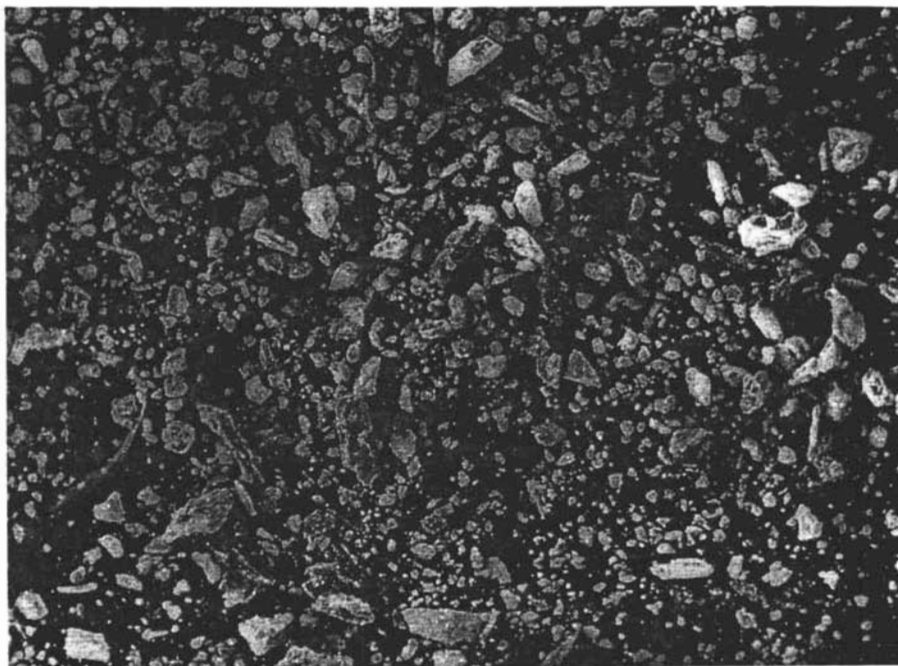


Imagen 7: MBE de partículas de BaSO<sub>4</sub>, 45X, las partículas tienen un tamaño entre 80  $\mu\text{m}$  y 195  $\text{nm}$ .



Imagen 8: MBE de una partícula de  $\text{BaSO}_4$ , 4500 X, aglomeraciones con tamaño de partículas entre 460 y 256 nm.



Imagen 9: MBE de una partícula de  $\text{BaSO}_4$ , 1500 X, aglomeraciones con tamaño de partículas entre 500 y 256 nm.

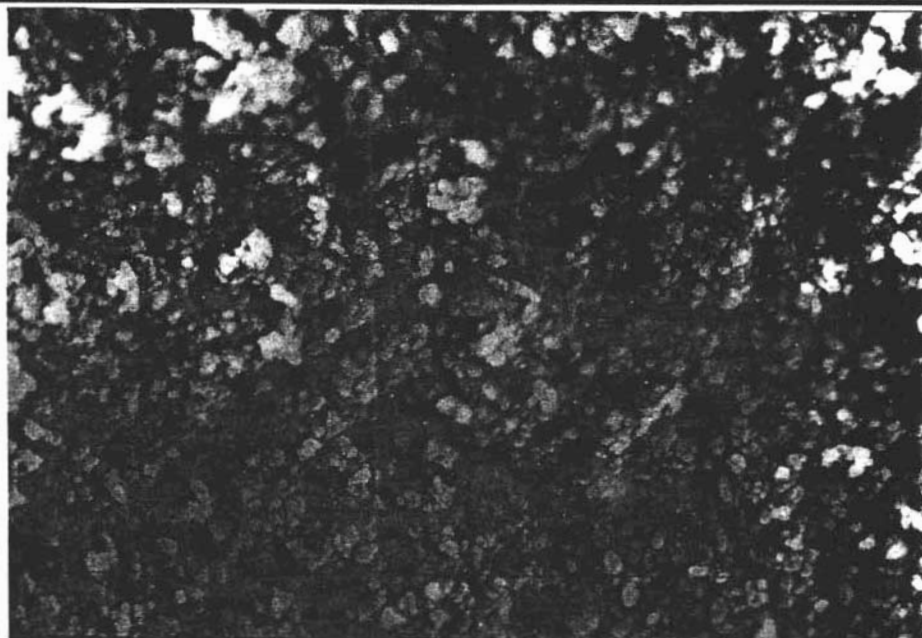


Imagen 10: MBE de partículas de BaSO<sub>4</sub>, 7000X, partículas aglomeradas de tamaño entre 357 y 195 nm.

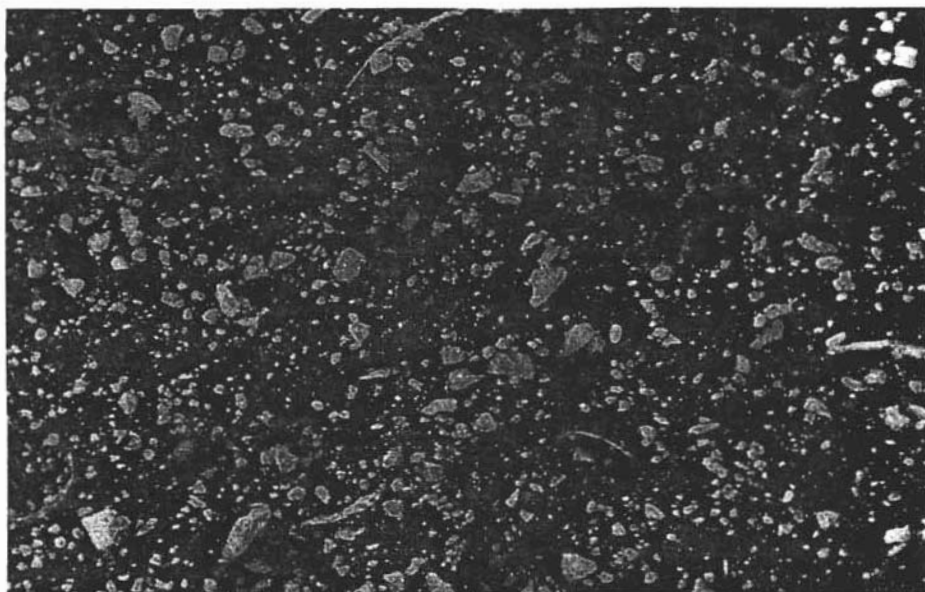


Imagen 11: MBE de partículas de BaSO<sub>4</sub>, 45X, preparadas con ayuda de una amina primaria, p - toluidina, con un mezclado lento y con agitación, en las partículas tienen un tamaño entre 87  $\mu\text{m}$  y 195 nm.

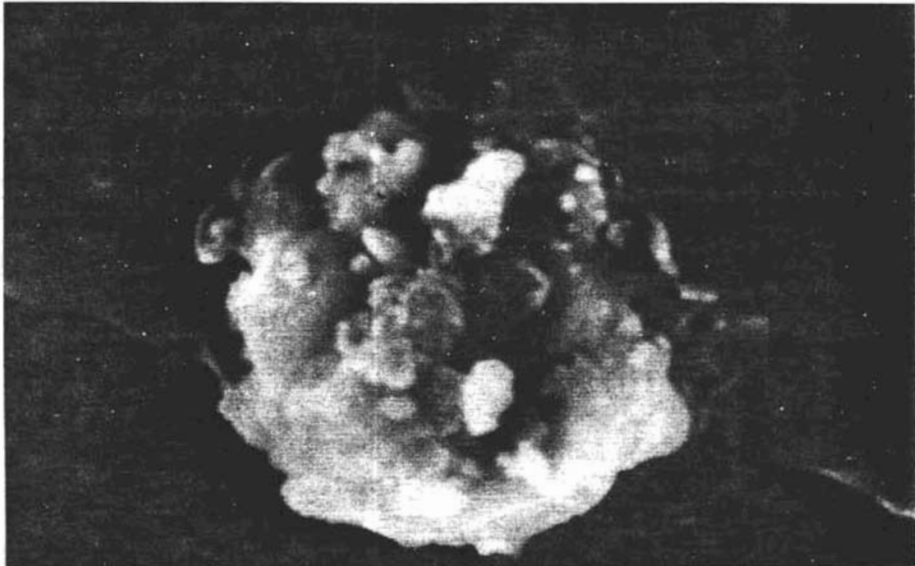


Imagen 12: MBE de partículas de  $\text{BaSO}_4$ , 15000 X.



Imagen 13: MBE de partículas de  $\text{BaSO}_4$ , 20000 X.



Imagen 14: MBE de partículas de  $\text{BaSO}_4$ , 7000X, partículas aglomeradas de tamaño entre 206 y 193 nm.

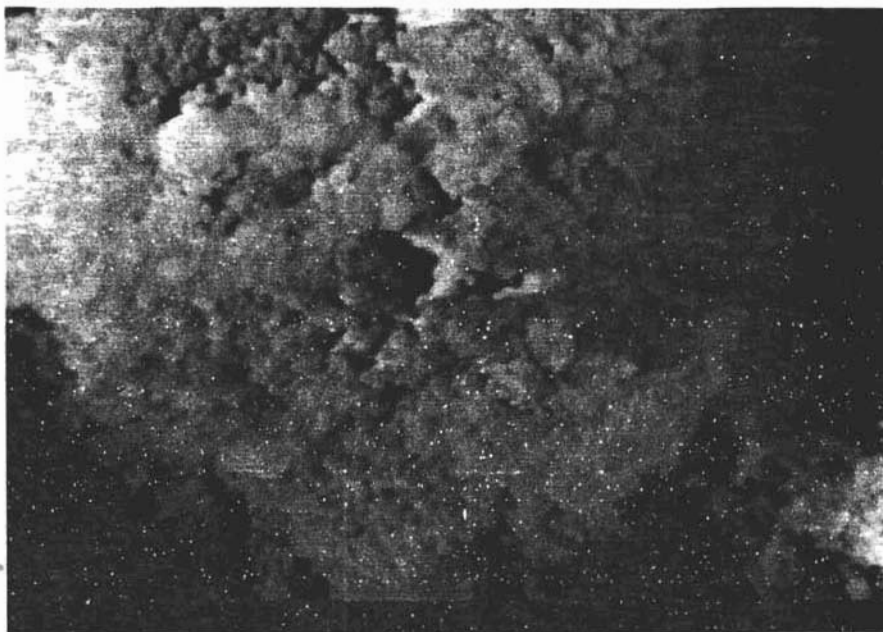


Imagen 15. MBE de una partícula de  $\text{BaSO}_4$ , 7000 X, aglomeraciones con tamaño de partículas entre 206 y 193 nm.



Imagen 16: MBE de una partícula de  $\text{BaSO}_4$ , 7000 X, aglomeraciones con tamaño de partículas entre 206 y 193 nm.

- ***Síntesis de sulfato de bario, rutas 5 y 6***

En la síntesis de sulfato de bario se manejaron también diferentes concentraciones de los reactivos, razón por la cual, en las rutas 5 y 6 se cambió la proporción molar, dejando constantes otros factores como son la amina primaria y el disolvente.

Cuando se manejaron proporciones molares mayores a la unidad como es el caso de estas rutas que tienen 1.5 se obtuvieron partículas con tamaños entre 230  $\mu\text{m}$  y 490 nm, en tanto que para proporciones menores a la unidad como es el caso de la 0.5, se obtienen tamaños de partículas en el rango de 150  $\mu\text{m}$  y 195 nm; observándose además que si bien las partículas obtenidas cuando el mezclado se realizó en un paso presentaron tamaños en micrómetros; cuando se





tiene un mezclado lento y con agitación, las partículas presentaron no solo tamaños ligeramente menores, sino también mayor número de partículas con tamaño nanométrico, por lo que podemos concluir que las condiciones de mezclado juegan un papel importante en la obtención de partículas de tamaño nanoscópico.

Siendo claro entonces que al incrementar la proporción molar a un valor mayor de la unidad, se obtuvieron tamaños de partículas más grandes que los presentados en las rutas anteriores. Al igual que en las rutas anteriores se formaron aglomerados de partículas, entre 312 nm y 115 nm.



Imagen 17: MBE de partículas de BaSO<sub>4</sub>, 45X, las partículas tienen un tamaño entre 185  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$ .

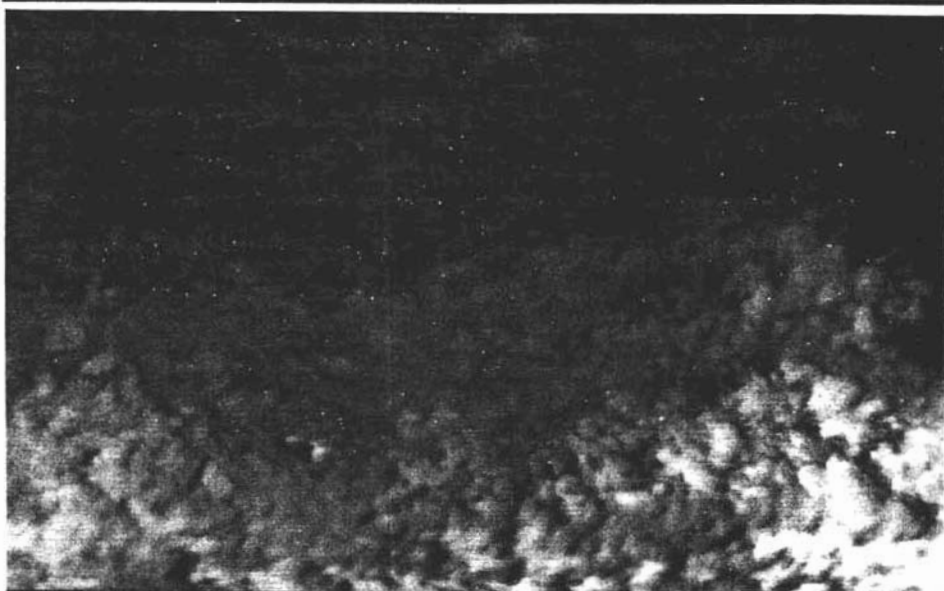


Imagen 18: MBE de partículas de BaSO<sub>4</sub>, 7000 X.

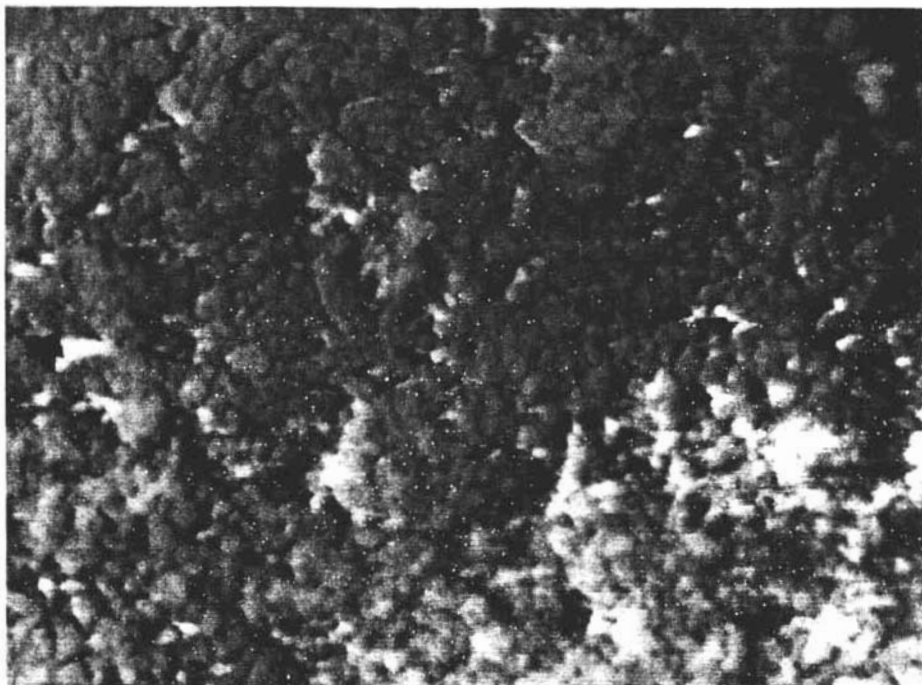


Imagen 19: MBE de partículas de BaSO<sub>4</sub>, 10000 X.

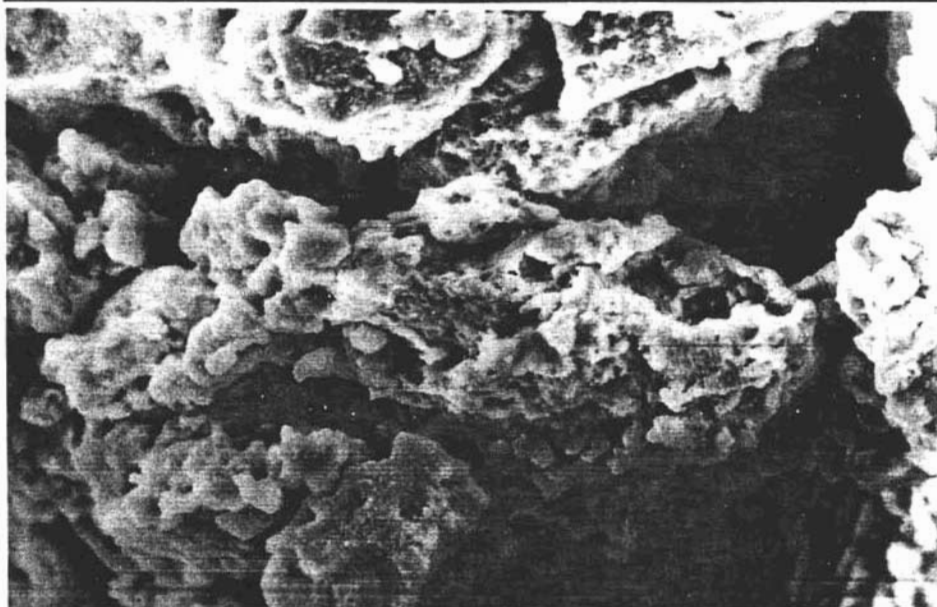


Imagen 20: MBE de partículas de  $\text{BaSO}_4$ , 15000 X. Donde se observan los aglomerados que se obtienen cuando se aumenta la proporción molar.

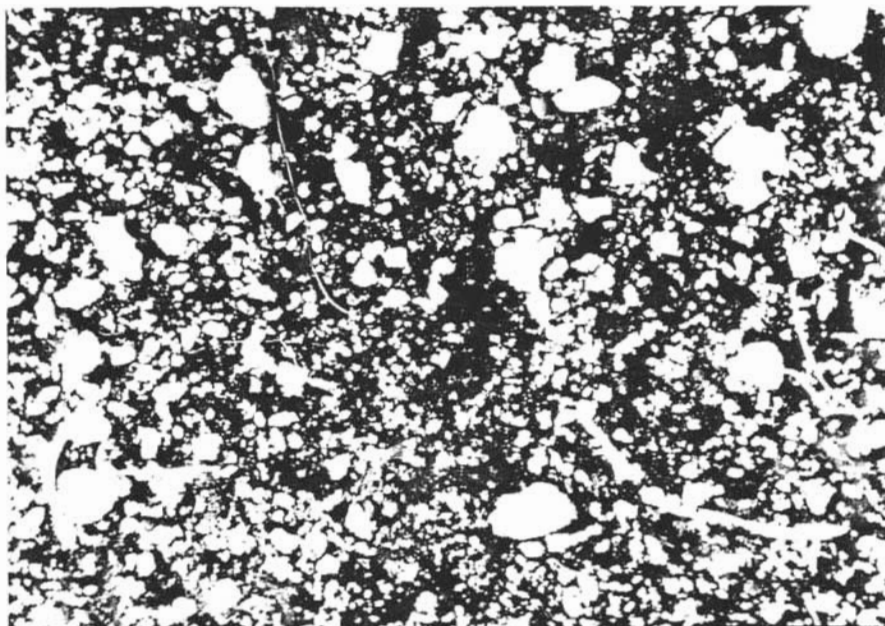


Imagen 21: MBE de partículas de  $\text{BaSO}_4$ , 45X, preparadas con un mezclado lento y con agitación, las partículas tienen un tamaño entre  $156 \mu\text{m}$  y  $490 \text{nm}$ .

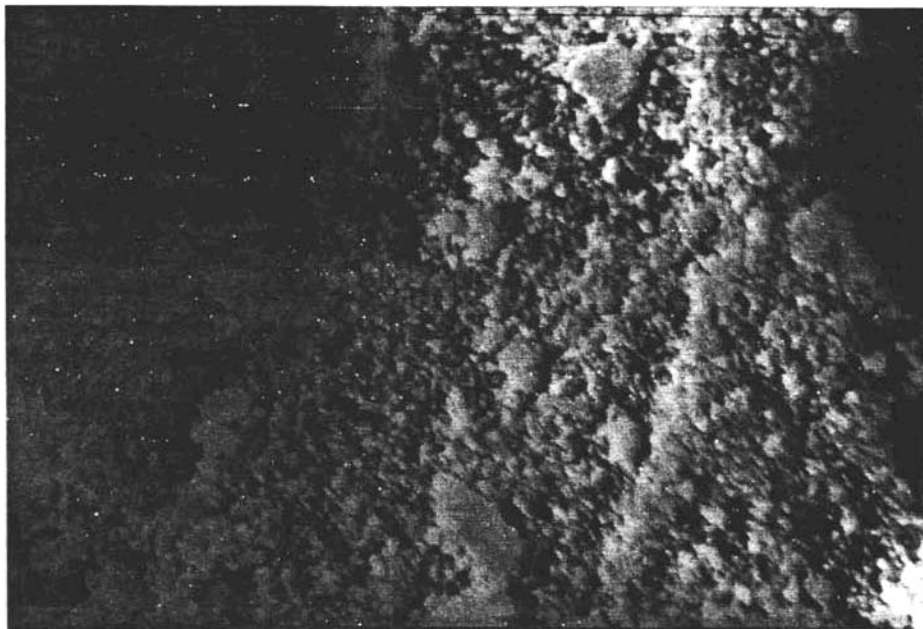


Imagen 22: MBE de una partícula de  $\text{BaSO}_4$ , 2000 X, aglomeraciones con tamaño de partículas entre 420 y 315 nm.

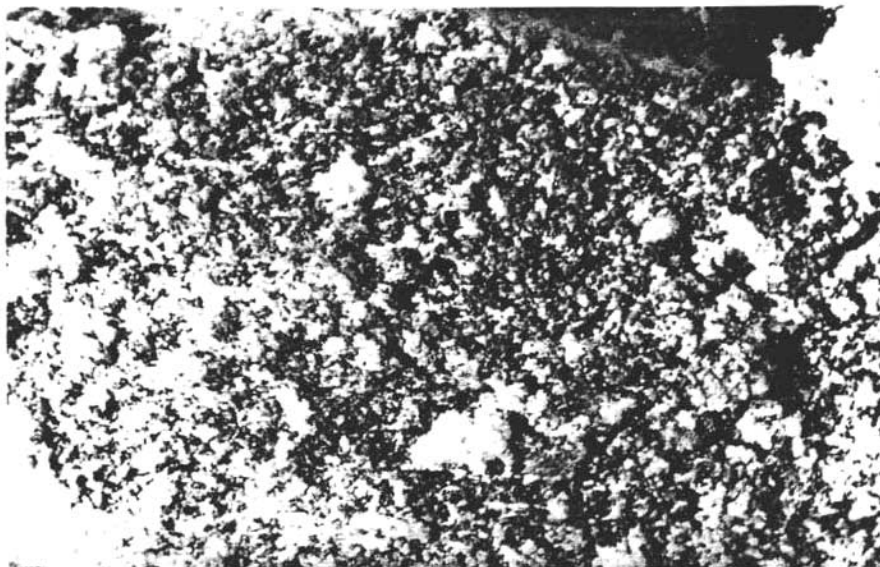


Imagen 23: MBE de una partícula de  $\text{BaSO}_4$ , 2000 X, aglomeraciones con tamaño de partículas entre 420 y 315 nm.

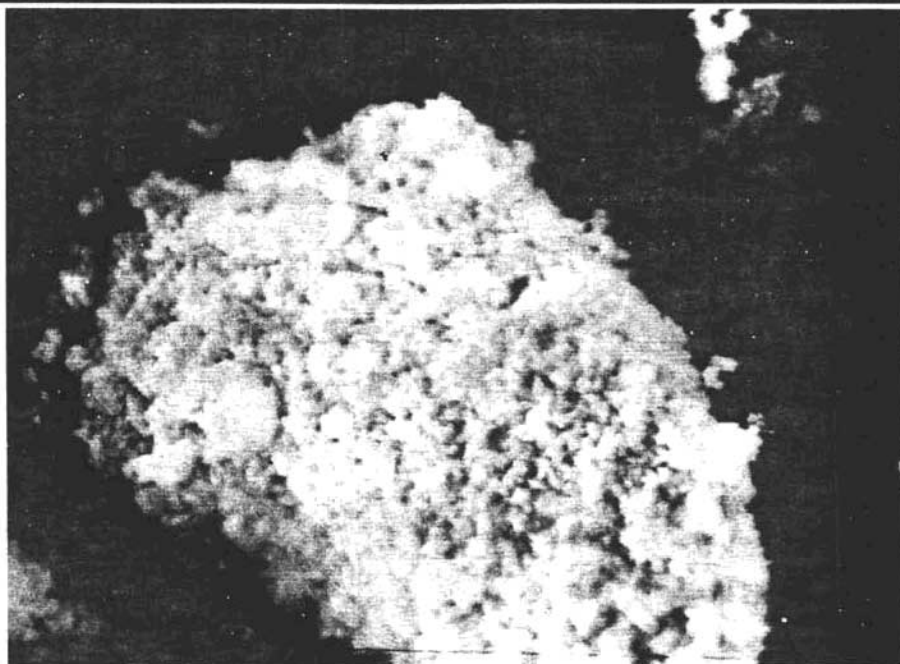


Imagen 24: MBE de partículas de BaSO<sub>4</sub>, 3000 X.

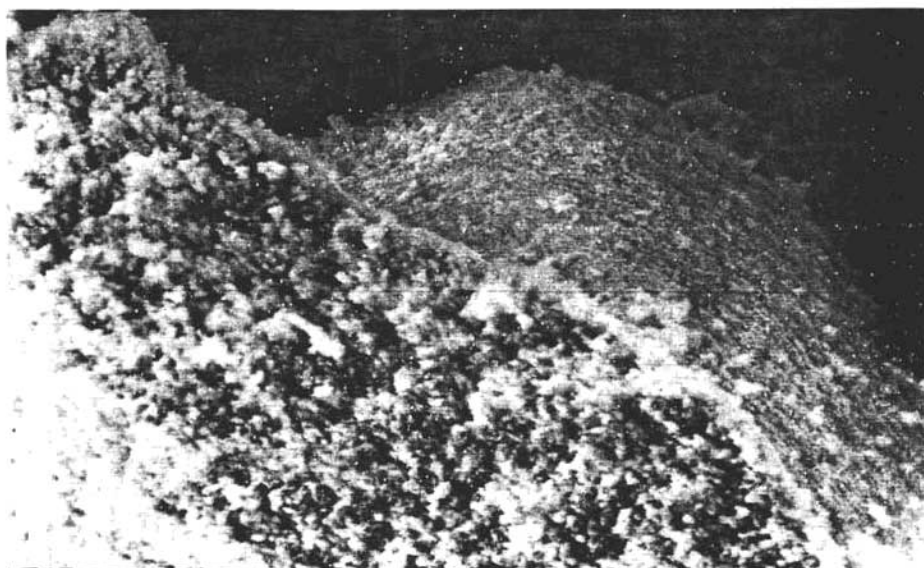


Imagen 25: MBE de partículas de BaSO<sub>4</sub>, 2000 X



---

- **Síntesis de sulfato de bario, rutas 7 y 8**

En estas dos rutas de síntesis de sulfato de bario se manejó un cambio drástico de polaridad, utilizando una mezcla de alcoholes: 1 – nonanol y 1 – undecanol, con objeto de profundizar en el análisis de la influencia del disolvente en la síntesis.

Las imágenes obtenidas al utilizar la mezcla de los disolventes de baja polaridad, permiten observar que se formaron partículas de sulfato de bario cuyo tamaño se encuentra entre los 80  $\mu m$  y 260  $nm$  cuando se realiza el mezclado en un solo paso; en tanto que cuando se lleva a cabo un mezclado lento y con agitación, el tamaño de las partículas obtenidas, se encuentra entre los 50  $\mu m$  y 190  $nm$ , siendo por tanto menores que las obtenidas por todas las rutas anteriores,

Una vez más, fue observable que el tamaño y la morfología de las partículas de sulfato de bario se vio afectada por la polaridad de los diferentes disolventes utilizados; quedando claro que cuando se tuvo polaridades altas, aumenta la interacción entre la amina y el disolvente, a la par que disminuye la interacción entre el sulfato y la amina, lo que tiene como consecuencia la formación de partículas de mayor dimensión, y escaso control en el crecimiento de las partículas.

De igual forma, al disminuir la polaridad del disolvente la interacción entre el sulfato de bario y la amina aumenta y con ello el control de crecimiento de las partículas se mejora, obteniéndose partículas de pequeños tamaños; lo cual queda confirmado por el hecho de que las partículas obtenidas por estas rutas, son de un tamaño menor en 30  $\mu m$ , a las obtenidas a través de las primeras rutas de síntesis ensayadas.



En estas rutas se observó también mayor uniformidad en el tamaño de las partículas, los aglomerados formados presentaron tamaños de alrededor de 500 y 190 nm, y formas regulares en las partículas sintetizadas.

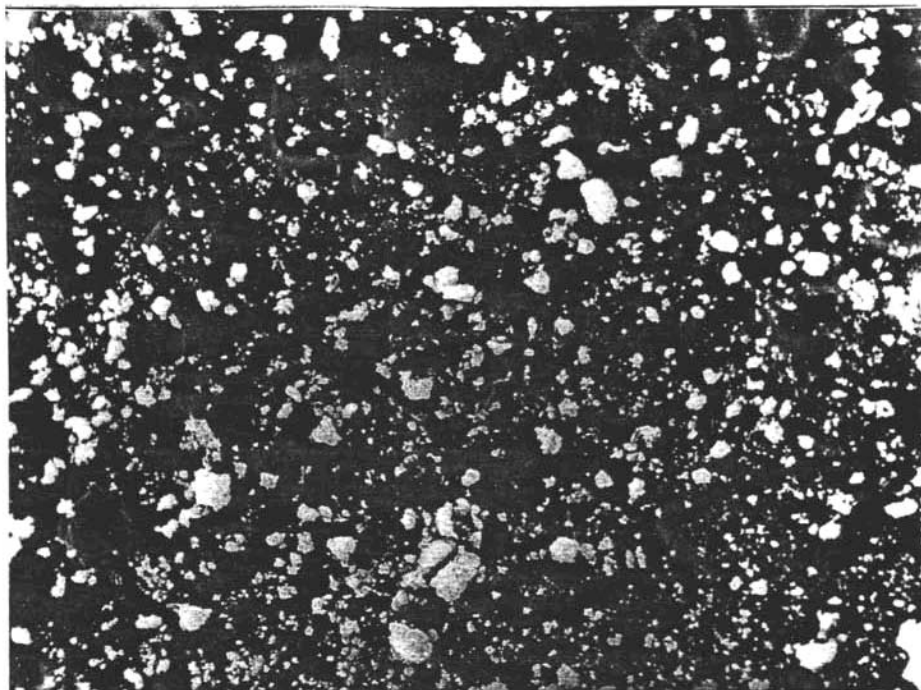


Imagen 26 MBE de partículas de BaSO<sub>4</sub>, 45X, las partículas tienen un tamaño entre 81  $\mu\text{m}$  y 265  $\text{nm}$

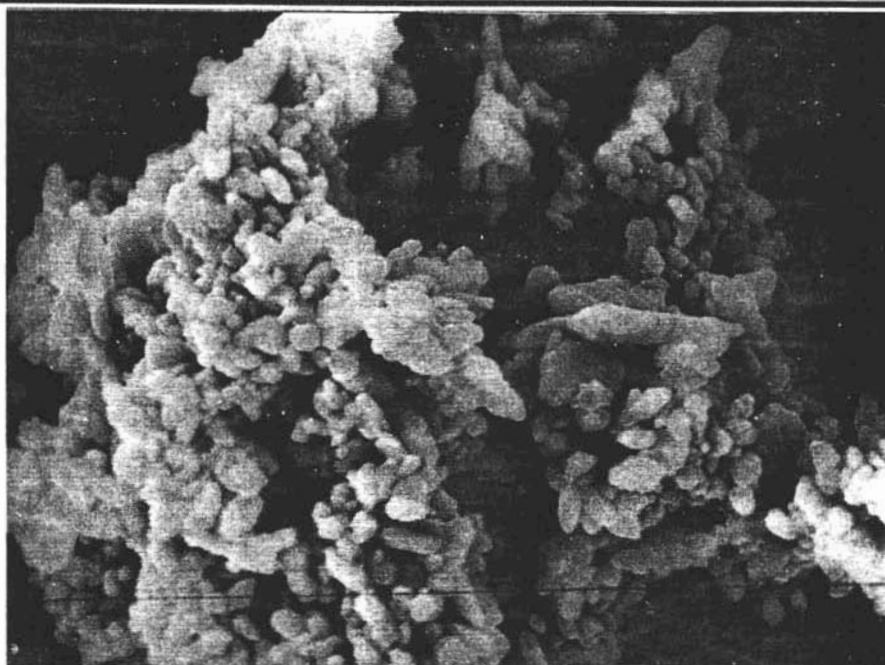


Imagen 27: MBE de una partícula de  $\text{BaSO}_4$ , 4500 X, aglomeraciones con tamaño de partículas entre 537 y 322 nm.

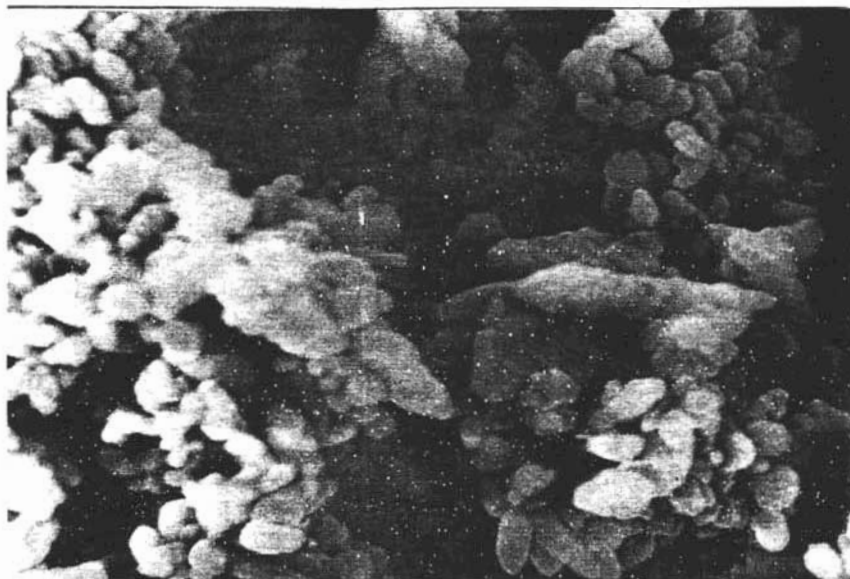
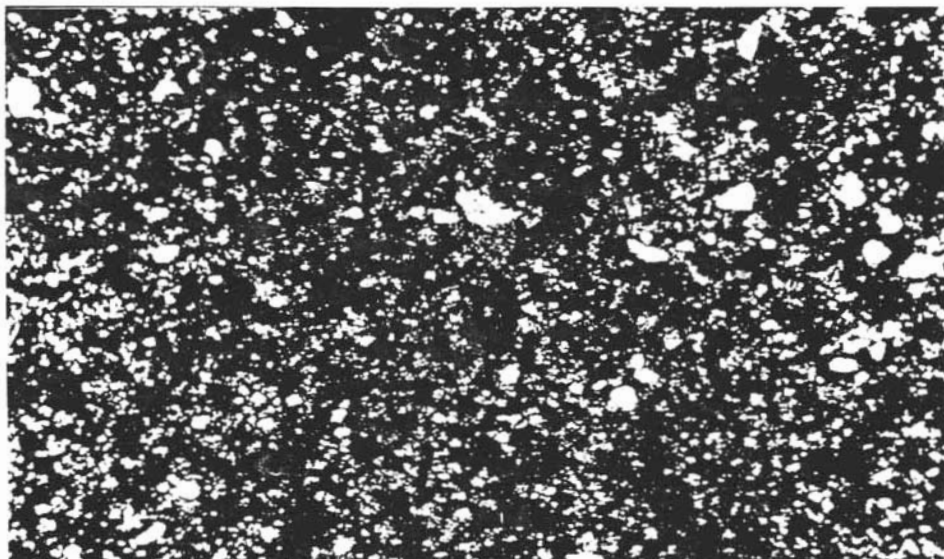
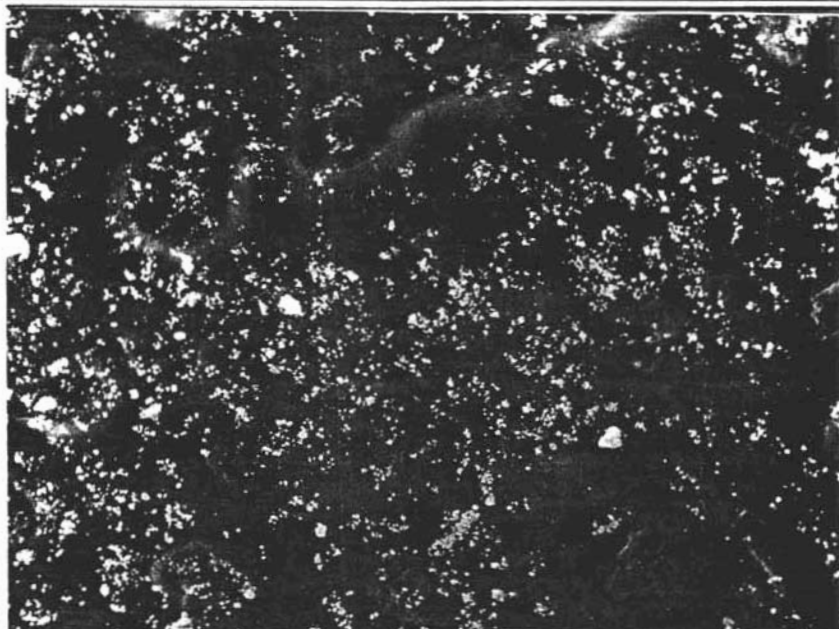


Imagen 28: MBE de una partícula de  $\text{BaSO}_4$ , 7000 X, aglomeraciones con tamaño de partículas entre 326 y 195 nm.





Imágenes 29 - 30: MBE de partículas de BaSO<sub>4</sub>, 45X, preparadas con una mezcla de alcoholes 1:1 de 1 - nonanol y 1 - undecanol, con un mezclado lento y con agitación, en las partículas tienen un tamaño entre 52  $\mu m$  y 190  $nm$ .

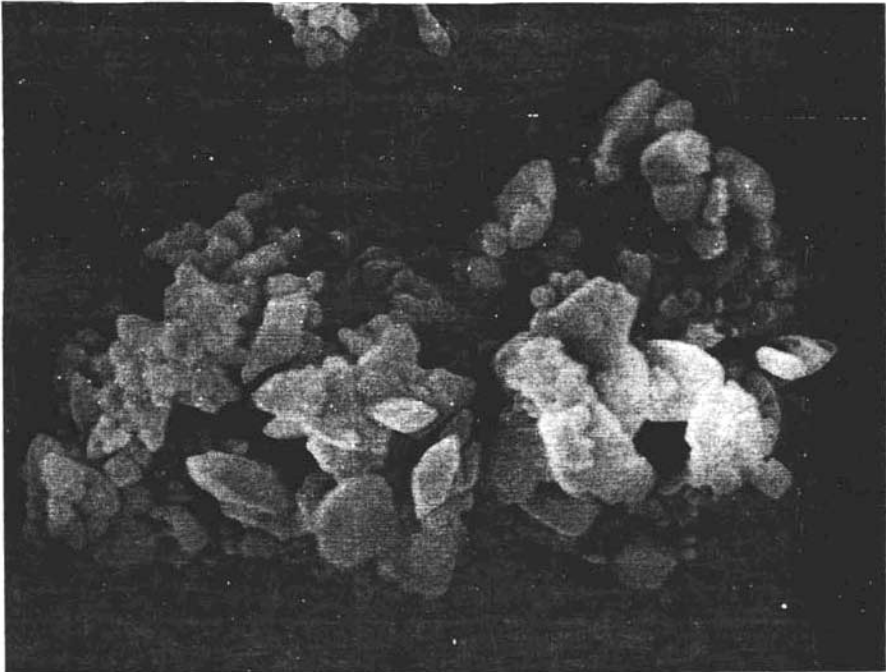


Imagen 31: MBE de una partícula de  $\text{BaSO}_4$ , 7000 X, aglomeraciones con tamaño de partículas entre 642 y 185 nm.



Imagen 32: MBE de partículas de  $\text{BaSO}_4$ , 4500 X



- **Síntesis de sulfato de bario, rutas 9 y 10**

En estas dos últimas rutas, se analizó la influencia de la amina primaria en la síntesis de nanopartículas de sulfato de bario; cuando se cambió *p* - toluidina por *p* - nitroanilina.

Cuando se manejó la *p* - nitroanilina se tienen tamaños de partículas entre 180  $\mu\text{m}$  y 255 nm, resultados que son parecidos a los que se obtuvieron con *p* - toluidina e isopropanol.

La influencia del cambio de una amina primaria por otra no fue tan significativo, debido a que las dos aminas empleadas resultan similares; razón por la cual se requieren estudios a futuros, variando aminas con una mayor número de átomos de carbono, a fin de elucidar su efecto en la síntesis de estas partículas.

Para estas rutas, al realizar un mezclado en un solo paso se obtuvieron partículas en el rango de 180  $\mu\text{m}$  y 255 nm, en tanto que al manejar un mezclado lento y con agitación, las partículas presentaron tamaños entre 165  $\mu\text{m}$  y 230 nm; estando marcada la diferencia por unas unidades; pero en las aplicaciones y usos que estas partículas tienen, son precisamente esas unidades las importantes, por lo que se recomienda el uso de un mezclado lento y con agitación, para dar tiempo a que las partículas se formen con tamaños adecuados y aglomerados regulares, es decir, para que exista un mayor control del producto.

En tanto que la dimensión de las aglomeraciones de partículas obtenidas utilizando *p* - toluidina, fueron más pequeñas y las partículas que las formaron fueron del rango de los 190 nm; y con *p* - nitroanilina, las aglomeraciones son del orden de los 210 nm.

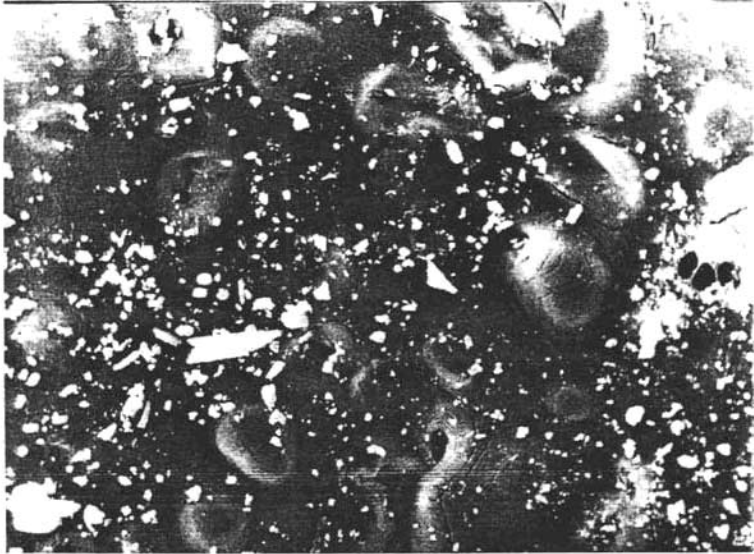


Imagen 33: MBE de partículas de BaSO<sub>4</sub>, 45X, las partículas tienen un tamaño entre 181  $\mu\text{m}$  y 255  $\text{nm}$ .

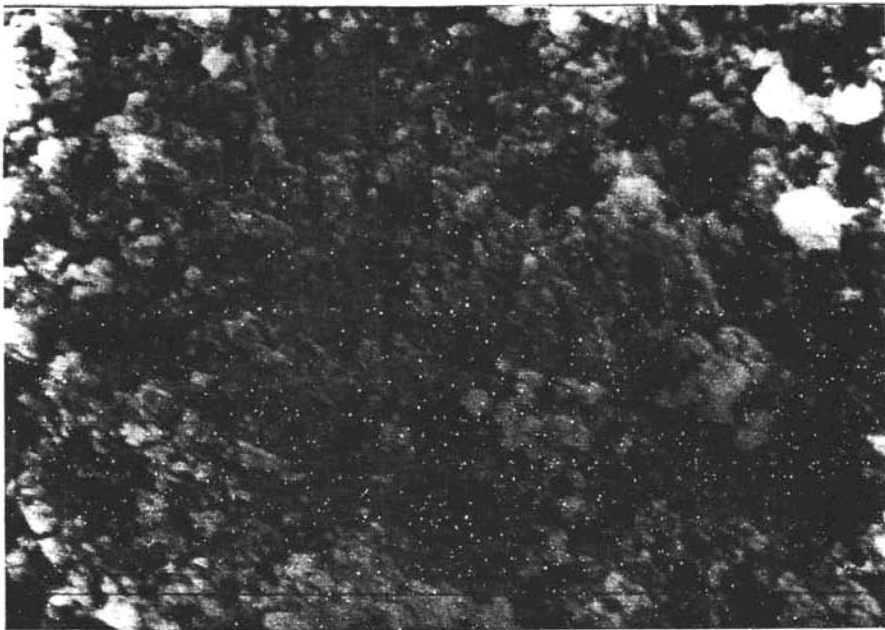


Imagen 34 MBE de una partícula de BaSO<sub>4</sub>, 7000 X, aglomeraciones con tamaño de partículas entre 526 y 210  $\text{nm}$ .

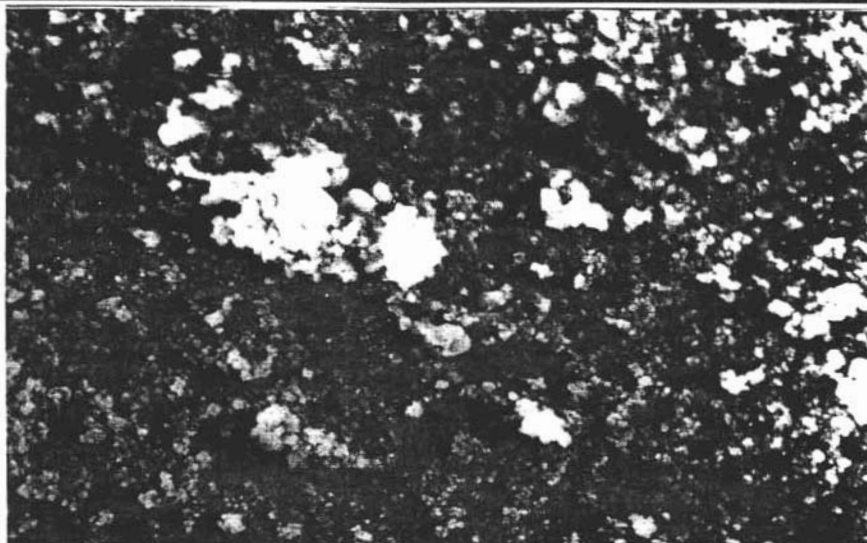


Imagen 35: MBE de una partícula de  $\text{BaSO}_4$ , 7000 X, aglomeraciones con tamaño de partículas entre 526 y 210 nm.

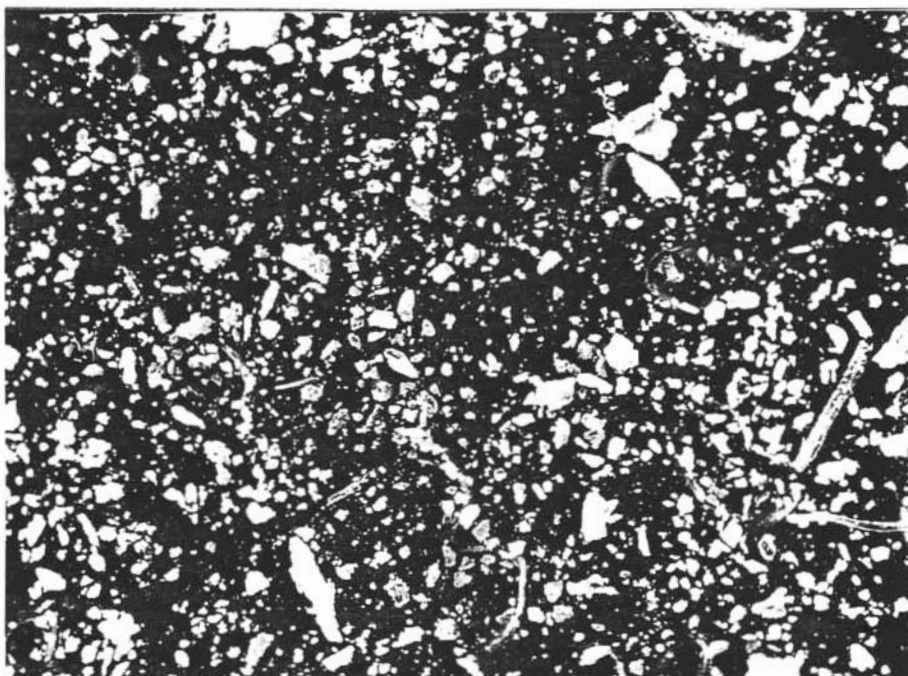


Imagen 36 MBE de partículas de  $\text{BaSO}_4$ , 45X, las partículas tienen un tamaño entre 165  $\mu\text{m}$  y 230 nm

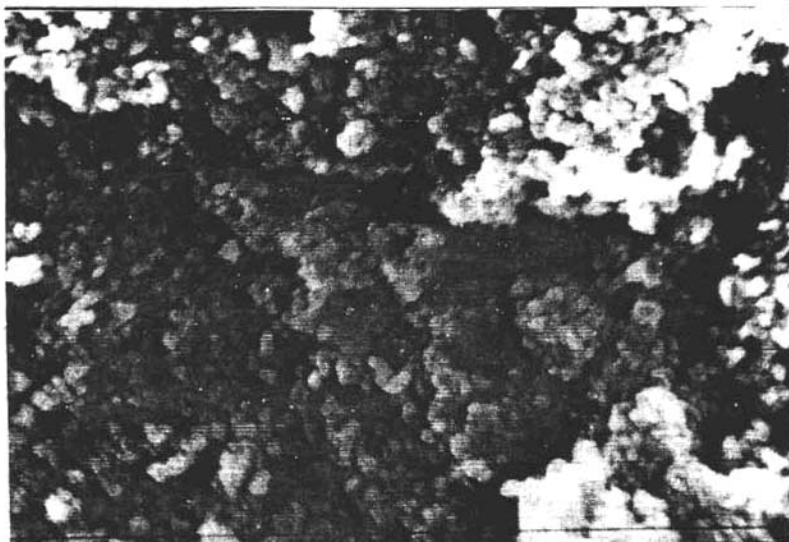


Imagen 37: MBE de partículas de BaSO<sub>4</sub>, 7000X, las partículas tienen un tamaño entre 421  $\mu\text{m}$  y 210  $\text{nm}$ .

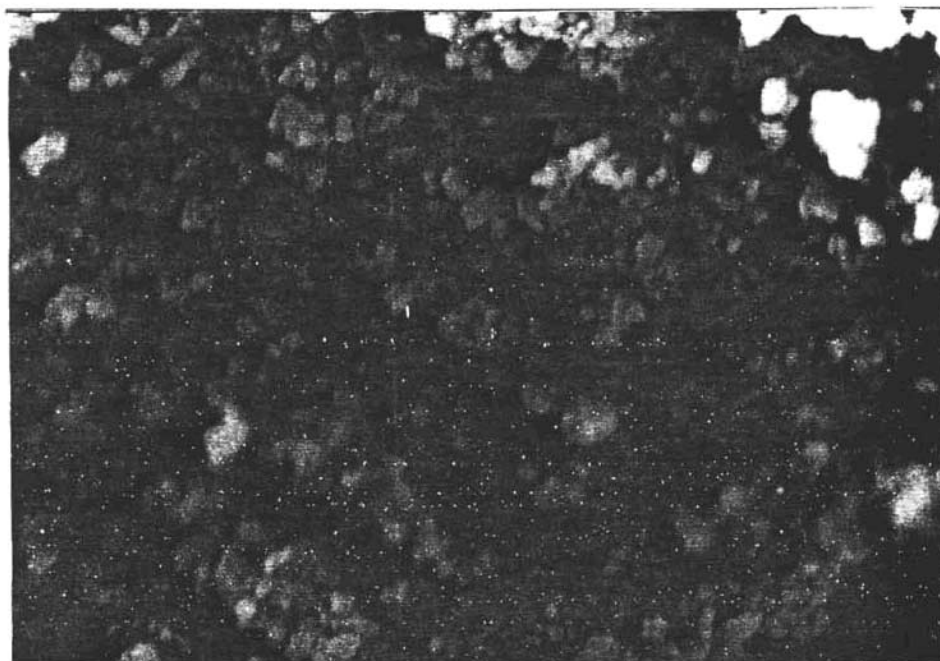


Imagen 38: MBE de partículas de BaSO<sub>4</sub>, 10000X, las partículas tienen un tamaño entre 360  $\mu\text{m}$  y 200  $\text{nm}$ .



- **Uso de la amina primaria como un extractante**

Algunas aminas primarias son importantes extractantes para algunos iones metálicos, por lo cual las aminas son usadas para resolver problemas en los procesos de extracción clásicos. Las moléculas de las aminas y sus iones ( $\text{RNH}_2$  o  $\text{RNH}_3^+$ ) son fáciles de combinar con las moléculas de agua, mientras que los enlaces del carbonilo son difíciles de combinar con las moléculas de agua; lo cual es debido a las fuerzas intermoleculares, interacción ión – dipolo que presentan las aminas.

Siendo parámetros a evaluar en este tipo de procedimiento: el número de agregación de las moléculas extractantes, su espesor y el estado de las moléculas de agua, lo que nos permite generar una explicación fisicoquímica del fenómeno, en la interfase líquido – líquido y sobre el mecanismo de extracción.

Se pueden usar miscelas reversibles para preparar nanopartículas, las miscelas existen en forma de monómeros o polímeros, los cuales pueden intercambiar su forma rápidamente manteniendo un equilibrio. La estructura y forma de las miscelas es útil para entender mejor las microestructuras de las microemulsiones. También se debe tener en cuenta que el número de átomos de carbono en los surfactantes afecta el tamaño de la miscela.

- **Uso de un disolvente orgánico**

Bajo las condiciones de  $\frac{[\text{SO}_4^{-2}]}{[\text{Ba}^{+2}]} = 0.5$ , se reemplazaron diferentes tipos de disolventes orgánicos como: isopropanol, isobutanol, 1 – nonanol y 1 – undecanol. Las diferencias entre los disolventes indican que las propiedades del disolvente afectan el tamaño y la morfología del  $\text{BaSO}_4$ . Cuando la polaridad del disolvente aumenta la interacción entre el extractante y el disolvente orgánico es mayor. Por lo tanto la interacción entre  $\text{BaSO}_4$  y los surfactantes disminuye con un aumento en la polaridad del disolvente. Se sintetiza sulfato de bario en un medio



heterogéneo en un microambiente de la interfase de las fases orgánica – inorgánica, en condiciones ambiente.

Es conveniente mencionar que la adición de un disolvente orgánico en las disoluciones tiene mejor efecto en el control de las partículas. La solubilidad de sulfato de bario disminuye debido a la disminución de la polaridad de los disolventes, trayendo un aumento en la nucleación. Los alcoholes muestran excelentes efectos en el control del tamaño de las partículas, se tienen efectos de inhibición, los efectos de inhibición son atribuidos a la absorción de adiciones de partículas en la superficie.

El sulfato de bario es un componente polar y tiende a absorber los aditivos altamente polares de la solución. En consecuencia la absorción de partículas podía ser relativamente equivalente a la adición polar. Se tiene que los reactivos de alta polaridad son buenos inhibidores del crecimiento de las partículas. Los efectos de inhibidores son probablemente los principales relevados en las cantidades de reactivos adsorbidos en la superficie.

Por lo anterior se tiene que algunos de los reactivos más empleados en la síntesis de sulfato de bario son ácido sulfúrico y cloruro de bario, variando los disolventes orgánicos que se emplean para disolver en la fase orgánica a la amina primaria. El uso del alcohol provoca una disminución de las partículas, no es sólo el cambio de solubilidad.

- ***Cambio de la proporción molar en la síntesis***

Variando las condiciones del experimento tales como proporción molar de  $[SO_4^{-2}]/[Ba^{+2}]$ , el tiempo de reacción, el crecimiento de cristales y los cambios de la morfología de las partículas a barras cortas y fibras largas; el efecto de la variación de las proporciones molares de  $[(R_1R_2NH)_2SO_4^{-2}]/[Ba^{+2}]$  de 0.5 y 1.5 fue investigado a temperatura y presión constantes. Cuando la proporción molar es





menor a 1, se tienen partículas pequeñas de  $\text{BaSO}_4$ , y el tiempo no afectó el tamaño y la morfología de la partícula. Después de que la proporción molar de  $[\text{SO}_4^{-2}]/[\text{Ba}^{+2}]$  excede la unidad, partículas más grandes fueron observadas. Para valores constantes de  $[\text{SO}_4^{-2}]/[\text{Ba}^{+2}] = 1.5$  y tiempo de reacción de 2 horas se observan partículas grandes de sulfato de bario a comparación con las partículas que se obtuvieron en experimentos donde la proporción molar fue 0.5.

Es preferible usar proporciones molares bajas, pues así se tendrán tiempos de reacción cortos. Cuando las proporciones molares  $[\text{SO}_4^{-2}]/[\text{Ba}^{+2}]$  aumentan las partículas son de mayor tamaño. Después de proporciones molares mayores a 1, se va a observar cristales de sulfato de bario de mayor tamaño.

El crecimiento de los cristales de  $\text{BaSO}_4$  en la interfase, sugiere que las partículas de  $\text{BaSO}_4$ , pueden ser formadas en la dirección del proceso de aglomeración. La interacción entre cada partícula durante el proceso de adsorción de la superficie puede contribuir a la formación de partículas de mayor tamaño.

Las partículas con mayor tamaño, así como los filamentos, fueron formados cuando las proporciones molares  $[\text{SO}_4^{-2}]/[\text{Ba}^{+2}]$  son mayores a 1, debido a la existencia de un exceso de  $\text{SO}_4^{-2}$  en el sistema de reacción, que carga negativamente el medio, lo que tiene como resultado interacciones electrostáticas fuertes entre las nanopartículas de  $\text{BaSO}_4$  y la superficie, con la consecuente formación de aglomeraciones de nanopartículas. En contraste, cuando se tiene exceso de  $\text{Ba}^{+2}$  (potencial de superficie positivo), los filamentos no se formaron.



## ➤ Conclusiones

- ❖ Se sintetizó sulfato de bario en un medio heterogéneo en un microambiente sobre una interfase orgánica – inorgánica, a temperatura ambiental.
- ❖ Las partículas de sulfato de bario de tamaño nanoscópico presentaron una variación al cambiar algunos factores como: disolvente, proporción molar, mezclado y así como los reactivos empleados (la amina primaria).
- ❖ Los factores de mayor peso en la síntesis de sulfato de bario fue la polaridad del disolvente y la naturaleza química de la amina primaria con la cual se proporciona medio para los iones sulfatos.
- ❖ La influencia del disolvente en la síntesis de sulfato de bario fue importante; el aumento o disminución de polaridad provocó como resultado una disminución en el tamaño de las partículas.
- ❖ Al cambiar la proporción molar en la síntesis de sulfato de bario se tienen diferentes tamaños de partículas, por lo que fue preferible manejar proporciones molares menores a la unidad para obtener partículas de tamaño más pequeño.
- ❖ Se manejó una amina primaria, como microrreactor, para la nucleación y el crecimiento fue un método viable para la obtención de nanopartículas de sulfato de bario. Para obtener partículas de sulfato de bario más uniformes y de menor tamaño fue empleado un mezclado lento y con agitación.



- 
- ❖ De las reacciones de síntesis de sulfato de bario de tamaño nanoscópico, la reacción que presentó mejores resultados fue la que empleaba la *p* - toluidina como amina primaria, una proporción molar de 0.5, mezclado lento y con agitación, y la mezcla de disolventes 1:1 de 1 - nonanol y 1 - undecanol. De esta forma se aplicó un nuevo método en la síntesis de cristales de sulfato de bario de tamaño nanoscópico adecuados.
  - ❖ Se pueden realizar estudios a futuro, donde se realice un análisis detallado sobre algunos aspectos como son: mecanismo, fenómenos interfaciales, fenómenos de transporte y efectos mecánicos.



## ➤ Referencias

1. A. A. Chernov; *Modern Crystallography III. Cristal Growth*. Springer-Verlag. Berlin, **1984**.
2. A. Brucato, M. Ciofalo, F. Grisafi and R. Tocco; *Chem. Eng. Sci.* **2000**, 55, 291 – 302.
3. A.E. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 441.
4. A. Skoog Douglas y Holler James F., *Análisis Instrumental*, Mc. Graw Hill, Quinta Edición, España, **1992**.
5. A. V. Grimstone, *El Microscopio Electrónico en Biología*, Ediciones Omega, España, **1981**.
6. B. B. Michel, M.N. Pons and H. Vivier ; *Chem. Eng. J.* **2002**, 87, 135 – 147.
7. B. Judat and M. Kind; *J. Colloid. Int. Sci.* **2003**, 266, 322 – 327.
8. D. P. Grigoriev, *Ontogeny of minerals*. Israel Program for Scientific traslations. Jerusalem, **1965**.
9. F. Grases Freixedas y A. Costa Bauzá, *Cristalización en disolución*, Reverté, México, **2000**.
10. G. Ciapetti, D. Granchi, S. Stea, M. Cervellati, A. Pizzoferrato and A. Toni; *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* **2000**, 11, 481 – 493.
11. G.G. Chen, G.S. Luo, J.H. Xu and J.D. Wang; *Powder Technol.* **2004**, 139, 180 – 185.
12. G. Gallardo Sofía y R. Venegas María Rosario, *Guía de Microscopia Electrónica*, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México, **2003**.
13. H.C. Schwarzer and W. Peukert; *Chem. Eng. Comm.* **2004**, 191, 580 – 606.
14. I.M. Kolthoff and E. B. Sandell, et al., *Quantitative Chemical Analysis*, 4<sup>th</sup> ed., Macmillan, London, **1969**.
15. I. Sunagawa, *Materials Science of the Earth's*, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, **1984**.
16. I. Sunagawa, *Morfology of Crystals*, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, **1987**.
17. J.A. Dirksen and T.A. Ring, *Chem. Eng. Sci.* **1991**, 46, 2389.



18. J.A. Xiao, *Langmuir*. **2001**, 17, 4668 – 4673.
19. J. Badyga and W. Orciuch; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 2435 – 2444.
20. J. Bozzola John and D. Russell Lonnie, *Electron Microscopy*. Jones and Bartlett Publishers, Second Edition, U.S., **1999**.
21. J. Pietrzyk Donald y Clyde, *Química Analítica*, Nueva Editorial Interamericana, 2ª edición, México, **1983**.
22. J.P. Nuutinen, C. Clerc and P. Tormala ; *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* **2003**, 14, 665 – 676.
23. J. Usworth, et al., *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, 12, 132.
24. J. Zhiqian, Z. Liu and F. Hei; *J. Colloid and Interface Sci.*, **2003**, 266, 322 – 327.
25. J. Zhiqian, *J. Membrane Sci.*, **2002**, 209, 153 – 161.
26. L. Qi, J. Ma and H. Cheng Z. Zhao, *Colloids Surf.* **1996**, 108, 117.
27. L. Wang and R. O. Fox; *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 4387 – 4401.
28. M. Li and S. Mann; *Langmuir*. **2000**, 16, 7088 – 7094.
29. M. Mulder, *Basic Principles of Membrana Technology*, 2<sup>nd</sup> ed., Kluwer Academic Publishers, Twente, **1996**.
30. M. N. Chernyshov, G.W Meindersma and A. B. Hann; *Desalination*. **2003**, 157, 315 – 32.
31. M. Parviainen, J. Sand and A. Harmoinen, *Pancreas*, **2000**, 21.
32. M. Shamsipur, M. Yousefi, M. R. Ganjali and T. Poursaberi; *Sensors Actuators*. **2002**, 82, 105 – 110.
33. N. Jones, J. Cooper and R. Waters, *Synthetic Bioresorbable Polymers for Implants*, **2000**, 69, 1396.
34. R.B. Bird and W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, New York, **1960**, 27 – 30.
35. S. Mann, *Nature* **1993**, 365, 499.
36. *Solubilidad y Equilibrios Heterogéneos*, Universidad Politécnica de Barcelona, Servicio de Publicaciones, España, **Mayo, 1994**.
37. T. Isatalo, E. Alarakkola and T. Talja, *J. Urogenita*, **1999**, 162.
38. T. Sugimoto, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1987**, 28, 65 – 108.



- 
39. V. C. Molero, *Transferencia de masa y criterios onto-morfo-genéticos en sistemas difusivos finitos. Aplicación a la síntesis de yeso en gel de sílice y agar-agar. Tesis Doctoral Universidad Complutense. Madrid, 1989.*
  40. W. J. Blaedel and Meloche V. W., *Elementary Quantitative Analysis, A Harper International Edition, Second Edition, U.S., 1970.*
  41. X. Jiang, Y. Yang, S. Sun, Z. Yin and X. Wang, *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 8657 – 8662.
  42. X. Song, S. Sun, W. Fan and Z. Yin; *Materials Letters*, **2003**, 57, 3026 – 3030.
  43. Z. Jaworski and A. W. Nienow ; *Chem. Eng. J.* **2003**, 91, 167 – 174.