



Revista Politécnica

ISSN: 1390-0129

editor.rp@epn.edu.ec

Escuela Politécnica Nacional

Ecuador

Herrera, Elizabeth; Cadena, Francisco; Lascano Lascano, Luis
Estudio de la influencia del número de lavados y del tiempo de envejecimiento en la
síntesis de nanopartículas de óxido de cinc por el Método de Precipitación Controlada
Revista Politécnica, vol. 31, enero-diciembre, 2012, pp. 41-50
Escuela Politécnica Nacional

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=688773658013>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Estudio de la influencia del número de lavados y del tiempo de envejecimiento en la síntesis de nanopartículas de óxido de cinc por el Método de Precipitación Controlada

Elizabeth Herrera¹, Francisco Cadena¹, Luis Lascano Lascano²

(1) *Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria Centro de Investigación Aplicada a Polímeros (CIAP)*

(2) *Departamento de Física, Escuela Politécnica Nacional, Ladrón de Guevara E11-253, Quito, Ecuador*

luis.lascano@epn.edu.ec

Resumen

Este trabajo trata sobre la síntesis de nanopartículas de óxido de cinc por el Método de Precipitación Controlada (MPC) y, particularmente, la influencia del número de lavados y del tiempo de envejecimiento en las características de tamaño, morfología y grado de aglomeración de las partículas sintetizadas. Empleando el acetato de cinc como precursor se llevaron a cabo ensayos de síntesis, en los cuales se recogieron muestras de las diferentes etapas del procesamiento para caracterizarlas mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se determinó que el proceso de lavado con etanol favorece la conformación de la estructura cincita del óxido de cinc, disminuye el tamaño y el grado de aglomeración de las partículas y beneficia la formación de partículas con morfología definida. A partir de resultados tales como: partículas con morfología semiesférica, diámetros medios nanométricos y bajo grado de aglomeración, se establece como idóneo realizar cuatro repeticiones del lavado con etanol en el método de precipitación controlada.

Por otra parte, en esta investigación se determinó que el tiempo envejecimiento induce a la formación de nanopartículas de mayor tamaño, fomenta el grado de aglomeración, pero ofrece beneficios en cuanto a una distribución de tamaño de partículas secundarias más homogénea. Se encontró que con 12 horas de envejecimiento se obtienen partículas con morfología semiesférica, diámetros medios de 39 nm, así como grado de aglomeración y distribución de tamaño apropiados.

Palabras claves: Nanopartículas; óxido de cinc; método de precipitación controlada; valoración potenciométrica

Abstract

The present work tries on the synthesis of zinc oxide nanoparticles by the controlled precipitation method (CPM), and particularly on the study of the influence of the number of washes and the time of aging in the characteristics of size, morphology and degree agglomeration of particles synthesized. For it, using zinc acetate as precursor, tests were carried out in which samples were collected from different stages of processing to characterize them by X ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM).

It was determined that the process of washing with ethanol favors the conformation of the cincite structure of zinc oxide, decreases the size and agglomeration degree of particles and benefits the formation from particles with defined morphology. From results such as: particles with hemispheric morphology, average diameter of 55 nm and less agglomeration degree, was established as suitable to perform four repetitions of washing with ethanol in the controlled precipitation method.

On the other hand, in this investigation it was determined that the aging time leads to the formation of larger nanoparticles, foment the agglomeration degree, but offers benefits in terms of a size distribution of secondary particles more homogeneous. It was found that at 12 hours of aging are obtained particles with hemispheric morphology, average diameter of 39 nm, and degree of agglomeration and size distribution appropriate.

Keywords: Nanoparticles; zinc oxide; controlled precipitation method; potentiometric valuation

1 Introducción

Estudios de laboratorio han comprobado que las partículas de ZnO incorporadas en pinturas y barnices mejoran substancialmente el comportamiento de estos recubrimientos frente a la radiación ultravioleta. Si el tamaño de las partículas incorporadas se encuentra en el orden de las micras, reducen propiedades importantes como son la transparencia y el brillo, pero si las partículas son de tamaño nanométrico evitan dichos efectos sin afectar los aspectos beneficiosos. Las propiedades de los materiales cambian significativamente cuando su tamaño es menor a 100 nm [17], [6] [12].

El Método de Precipitación Controlada (MPC) fue seleccionado para la síntesis de nanopartículas de ZnO ya que, de acuerdo con la bibliografía [4], [5], se consiguen partículas con morfología, tamaño y distribución de tamaño determinadas, así como pureza química en el producto final. Al mismo tiempo, la ejecución de este método es relativamente simple, la sofisticación de equipos es baja y no necesita una gran inversión económica.

El MPC está compuesto por los procesos de *precipitación, lavado y tratamiento térmico*. Estos procesos tienen la finalidad de formar complejos precursores de cinc y de transformarlos a óxido de cinc [11]. En la Figura 1 se presenta un esquema que relaciona los procesos involucrados en el MPC con las diferentes etapas de obtención del ZnO.

En este trabajo se ha estudiado la influencia de dos variables del método: el número de lavados y el tiempo de envejecimiento de la suspensión coloidal precursora. Para ello se sintetizó y caracterizó polvo de óxido de cinc, no solo reproduciendo parámetros encontrados en trabajos similares, sino también variando tanto el número de lavados como el tiempo de envejecimiento de la suspensión coloidal, pretendiendo controlar así el tamaño y el grado de aglomeración de las partículas.

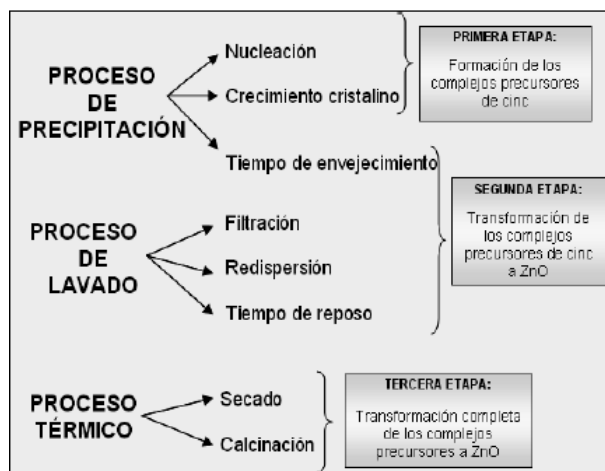


Figura 1. Esquema del MPC

El proceso de lavado constituye un aspecto innovador dentro de los métodos químicos convencionales de obtención de polvos cerámicos, ya que con él no solo se eliminan las especies solubles, sino que allí ocurren reacciones químicas y transformaciones estructurales encaminadas a la obtención de la fase cristalina. Además, este proceso influye en el tamaño de partícula y en el grado de aglomeración de los productos [11], [1].

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales

Para la síntesis de polvo cerámico de óxido de cinc (ZnO) se empleó como precursor el acetato de cinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – *Fluka*), y se usó ácido nítrico (HNO_3 – *Baker*) para hidrolizar y solubilizar al precursor en agua. Adicionalmente, se utilizó una base débil, el hidróxido de amonio (NH_4OH – *Fisher*), como agente precipitante, y para el proceso de lavado se utilizó como solvente el etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – *Baker*). Todos los reactivos químicos empleados fueron de calidad analítica.

2.2 Método

2.2.1 Ensayo de la valoración potenciométrica

Inicialmente se realizó un ensayo de valoración potenciométrica para determinar el *pH* idóneo que debe alcanzar la suspensión coloidal que se forma en la primera etapa del MPC. El resto de variables involucradas en esta etapa fueron fijadas de acuerdo con la bibliografía [11], [1].

En 500ml de una disolución acuosa 0,25N de HNO_3 se disolvieron 31gr de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para obtener una concentración de 0,34M. Posteriormente, se adicionaron por goteo volúmenes iguales de una disolución 12M de NH_4OH , hasta que ocurra la redisolución de la suspensión blanca que se había formado previamente. Durante este ensayo el sistema se agitó continuamente a 2800rpm a temperatura ambiente. Para la construcción de la curva potenciométrica que se indica en la Figura 2, se registraron las variaciones de *pH* en función del volumen añadido de agente precipitante. El *pH* se midió utilizando un *pH – metro* Hanna Instruments 210.

2.2.2 Estudio de la influencia del número de lavados en la síntesis de polvo cerámico de ZnO

Para estudiar la influencia del número de lavados se efectuó un primer ensayo de síntesis (E1) que incluyó las tres etapas del método. En la primera etapa se adoptaron los parámetros utilizados en el ensayo de valoración potenciométrica y los resultados obtenidos en el mismo. En la segunda etapa se mantuvieron constantes los siguientes parámetros: el tiempo de envejecimiento, el tiempo

y la velocidad de centrifugación como de redispersión y, el tiempo de reposo. Bajo estas condiciones se realizaron varios lavados con etanol de la suspensión coloidal. Para llevar a cabo la tercera etapa, se efectuó un tratamiento térmico basado en información bibliográfica de análisis térmico diferencial de polvos precursores de óxidos metálicos sintetizados por el MPC [2],[3][11], [8].

a. Primera etapa

En 500 ml de una disolución acuosa 0,25N de HNO_3 , se disolvieron 31 gr de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para conseguir una concentración de 0,34M. A continuación se adicionaron por goteo volúmenes iguales de una disolución 12M de NH_4OH hasta alcanzar un pH de 8,2. Durante todo el proceso de precipitación el sistema se agitó a 2 800 rpm a temperatura ambiente.

b. Segunda etapa

La suspensión con pH igual a 8,2 se sometió a un tiempo de envejecimiento de 24 horas, tapada, a temperatura ambiente y sin agitación. Concluido este tiempo la suspensión se centrifugó a 3000 rpm por un lapso de 30 minutos. Adicionalmente, la fase acuosa separada durante la centrifugación se filtró al vacío utilizando una membrana con un tamaño de poro de 0,22 μm .

El sólido húmedo obtenido por centrifugación y por filtración, se redispersó en 100 ml de etanol mediante un equipo de alta cizalla (ULTRA-TURRAX IKA T-25) a 10000 rpm durante 30 minutos. Luego se tapó la disolución y se dejó en reposo 48 horas.

c. Tercera etapa

Después del último lavado se filtró la disolución redispersada en etanol y el sedimento húmedo obtenido se lo secó en una estufa a 60 °C durante dos días. Luego se maceró el sólido seco en un mortero de ágata y se lo pasó a través de un tamiz de malla 400. Finalmente, el sólido tamizado se colocó en un crisol y se lo llevó a un horno programable para ser calcinado a una temperatura de 320 °C, durante un lapso de dos horas, con velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

2.2.3 Estudio de la influencia del tiempo de envejecimiento en la síntesis de polvo cerámico de ZnO

Para estudiar la influencia del tiempo de envejecimiento se realizaron tres ensayos de síntesis. Estos ensayos se llevaron a cabo a partir de una misma suspensión coloidal, la cual fue obtenida reproduciendo las condiciones indicadas en la sección 2.2.2.a. Esta suspensión se envejeció, tapada, sin agitación y a temperatura ambiente. Al concluir las 6 primeras horas del envejecimiento se separó una parte de la suspensión. Esta separación se repitió después de 12 y 18 horas con el fin de obtener tres sus-

pensiones coloidales con diferentes tiempos de envejecimiento.

La suspensión envejecida durante 6 horas se empleó en el desarrollo del segundo ensayo (E2), mientras que las suspensiones envejecidas durante 12 y 18 horas se utilizaron en el tercer (E3) y cuarto ensayos (E4), respectivamente. En cada uno de estos ensayos se realizó el proceso de lavado bajo las mismas condiciones indicadas en la sección 2.2.2.b. El número de repeticiones realizado de este proceso dependió de los resultados obtenidos en el primer ensayo. Finalmente, para llevar a cabo el tratamiento térmico se aplicaron las condiciones detalladas en la sección 2.2.2.c.

2.2.4 Caracterización del producto sintetizado

En los cuatro ensayos realizados se recogieron muestras de los precipitados sin lavar, y de aquellas obtenidas luego de cada una de las repeticiones de los lavados. Para caracterizar estas muestras se centrifugaron, filtraron y llevaron a la estufa para ser secadas a 60 °C durante dos días; después se maceraron en un mortero de ágata y se tamizaron en un tamiz malla 400. También se recogieron muestras de los polvos sintetizados después del tratamiento térmico a 320 °C, para ser caracterizadas directamente.

Las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) para determinar sus fases cristalinas, para lo cual se utilizó un difractómetro RIGAKU GEIGERFLEX D/MAX-IIIC, con fuente de radiación $K\alpha$ del Co de 1,789Å de longitud de onda, operando a un voltaje de 35 kV e intensidad de corriente de 30 mA, con velocidad de barrido de 2°/min, para ángulos 2θ entre 3° y 85°, con un tiempo de exposición de 40 minutos.

Con el objetivo de conocer los grupos funcionales existentes en las muestras, éstas fueron caracterizadas mediante Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Spectrum One FT-IR, empleando pastillas del polvo a caracterizar con bromuro de potasio.

Para conocer la microestructura de los polvos cerámicos sintetizados y determinar el tamaño de partícula, las muestras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB) empleando un microscopio de barrido marca Zeiss DSM-950, con 70Å de resolución, profundidad de campo 500Å, y voltaje de aceleración, 20 kV.

3 Resultados y discusión

3.1 Ensayo de valoración potenciométrica

La curva potenciométrica de la Figura 2 contiene información sobre las distintas etapas que ocurren en el sistema durante la adición del NH_4OH . Además, proporciona un medio de control del proceso que permite la reproducibilidad de las características de las partículas sintetizadas. Esta curva se ha dividido en cuatro regio-

nes de acuerdo con sus pendientes y, a partir de éstas, se han determinado dos puntos de equivalencia del sistema: el primer punto a un pH de 6,5 y el segundo punto ubicado a un pH de 8,2. A continuación se analiza cada una de las cuatro zonas.

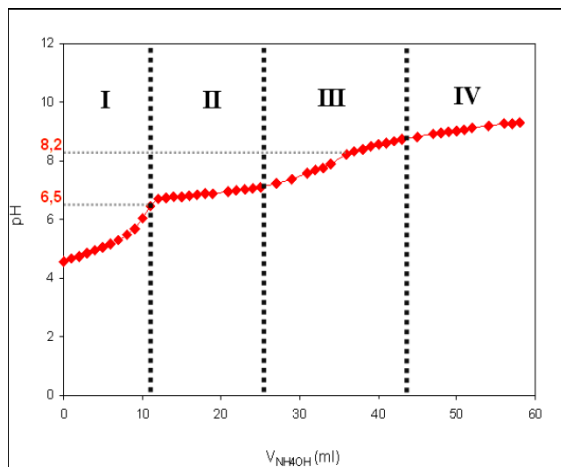
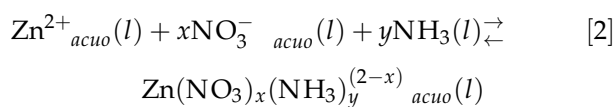
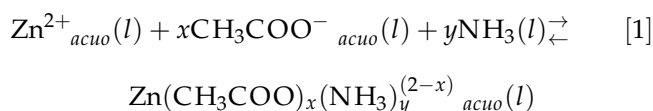


Figura 2. Curva de valoración potenciométrica de una disolución acuosa 0,34M de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con 0,25N de HNO_3

3.1.1 Neutralización de especies ácidas y formación de embriones (zona I)

El rápido aumento del pH en la zona I indica una disminución de la concentración de iones hidronio, H_3^+ , en el sistema. Estos iones se deben consumir principalmente durante el proceso de neutralización del CH_3COO^- , para producir CH_3COOH . Por otra parte, dada la presencia de los iones NH_4^+ y OH^- provenientes de la base débil, se esperaría que los iones OH^- neutralicen los iones H^+ del ácido fuerte [7]. La neutralización del ácido carboxílico y del ácido nítrico generaría el punto de equivalencia ubicado a pH igual a 6,5.

Debido a la disociación del acetato de zinc y del hidróxido de amonio, debe ocurrir la formación de un complejo acetato-amónico a través de la reacción [1]. También, considerando la presencia del $(\text{NO}_3)^-$ debe producirse un complejo del tipo zinc-amoniaco-nitrato como lo indica la reacción [2],[11].



Las especies $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_x(\text{NH}_3)_y^{(2-x)}$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_x(\text{NH}_3)_y^{(2-x)}$ presentes en el seno de la disolución constituyen los monómeros del sistema. Estos

monómeros deben colisionar unos con otros y consecuentemente asociarse formando los embriones de la fase sólida.

3.1.2 Formación de los núcleos de la fase sólida (zona II)

En la zona II el pH presenta una variación muy ligera, que se puede atribuir a un alto consumo de los iones OH^- suministrados por el NH_4OH , relacionado con la nucleación de la fase sólida. En esta zona la concentración en la disolución de los complejos de zinc debe aumentar, permitiendo alcanzar la condición de sobresaturación del sistema, que constituye la energía necesaria para la formación de los núcleos [4].

3.1.3 Crecimiento de los núcleos de la fase sólida (zona III)

El punto de equivalencia situado en la zona III ($\text{pH} = 8,2$) señala dónde ocurre la máxima precipitación del catión zinc, Zn^{2+} . Este punto además corresponde a la condición de equilibrio entre la concentración de los complejos de zinc y la concentración de iones OH^- presentes en el sistema [11].

A diferencia del proceso de nucleación, el consumo de especies químicas en el crecimiento no es tan elevado. Es por esta razón que en esta región no se consumen muchos iones OH^- , quedando gran parte de estos en la solución originando el incremento del pH. Los iones libres y complejos, formados en la primera y segunda zonas, pueden difundirse hacia los núcleos ya formados e incorporarse gradualmente mediante un proceso de transporte de materia o por reacciones superficiales [11].

3.1.4 Proceso de agregación (zona IV)

En la zona IV de la Figura 2 se observa que la pendiente de la curva es muy pequeña, y corresponde a la tendencia del sistema a la saturación. La causa de que la concentración de los iones OH^- varíe muy poco sería la poca ionización que experimenta el NH_4OH en esta parte del proceso. Además, en esta última región, la formación de agregados constituye un fenómeno importante, ya que los núcleos crecidos pueden experimentar efectos de desgaste químico y disolución, que provocarían la aglomeración de estas partículas primarias formando partículas secundarias. Esta aglomeración también se ve favorecida por los valores altos de la fuerza superficial que actúa entre las partículas primarias debido a su pequeño tamaño, quizá del orden de los nanómetros [4],[7],[10].

En base a los resultados de este análisis y a los de la bibliografía [8],[11] se fijó como pH de precipitación idóneo el valor de 8,2, para obtener la máxima precipitación del catión zinc y, consecuentemente, esperar en la síntesis una transformación más efectiva de los complejos precursores a óxido de zinc.

3.2 Influencia del número de lavados en la síntesis de polvo cerámico de ZnO

3.2.1 Fases cristalinas

El difractograma de rayos X de la muestra del precipitado sin lavar, E1P, aparece en la Figura 3a. Allí se observan picos de difracción característicos de las siguientes fases cristalinas: hidroxinitrato de cinc amonio, $\text{NH}_4\text{Zn}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3$ (PDF 44-0740), hidroxinitrato de cinc con amoniaco, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (PDF 45-0593), acetato de cinc con acetamida hidratado, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF 35-1647), y una pequeña fase de óxido de cinc, ZnO, con estructura de NaCl (PDF 21-1486).

El complejo $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se forma probablemente por un proceso de intercalación de las moléculas de CH_3CONH_2 en la estructura del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, el cual posee una estructura laminar con enlaces fuertes tipo iónico en sus capas, y enlaces débiles tipo Van der Waals entre sus láminas adyacentes, facilitando el desplazamiento de una lámina sobre otra [11],[3].

La fase de ZnO con estructura tipo NaCl es un polimorfo de alta presión del ZnO [13]. En la muestra E1P, éste no debería presentarse por las condiciones extremas que necesita para su formación. Sin embargo, su existencia podría atribuirse a la existencia de complejos cinc-amoniaco que pueden actuar como catalizadores, y al incremento de la presión del sistema por efectos de la fuerza de cizalla presente durante la agitación a 2800 rpm.

La Figura 3b presenta el difractograma de rayos X de la muestra del primer lavado (E1L1). Allí se pueden identificar las siguientes fases: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF 35-1647), ZnO con estructura de NaCl (PDF 21-1486) y ZnO con estructura de wurtzita (PDF 36-1451). El complejo con acetamida es la fase más importante y la intensidad de sus picos son más intensos que los picos de esta misma fase en el difractograma de la muestra sin lavar (Figura 3a). Éste es un indicio de que el proceso de lavado incentiva los procesos de intercalación de moléculas de CH_3CONH_2 sobre la estructura laminar de los complejos precursores de cinc.

En el difractograma de la muestra lavada una vez (Figura 3b), a diferencia de aquel de la muestra sin lavar (Figura 3a), no aparecen los picos característicos de los complejos $\text{NH}_4\text{Zn}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3$ (PDF 44-0740) y $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (PDF 45-0593). Posiblemente estas fases se disolvieron durante el lavado con etanol, y se eliminaron en la etapa de centrifugación y filtración, o quizá se transformaron en otras estructuras en el proceso de lavado. Además, allí se observa la existencia de ZnO con estructura hexagonal llamada cincita, es decir, ZnO con estructura wurtzita. En la Figura 3c se observa el difractograma de la muestra del cuarto lavado, E1L4. En éste se identifican las mismas fases cristalinas indicadas en el difractograma de la muestra del primer lavado (E1L1). Sin embargo, la principal diferencia entre

estos difractogramas ocurre en la intensidad de los picos presentes. Se observa que los principales picos de difracción correspondientes al ZnO con estructura cincita son más intensos en la muestra con cuatro lavados (Figura 3c) que en la muestra lavada una vez (Figura 3b), mientras que la intensidad del pico principal asignado a los complejos de acetato de cinc con acetamida ($2\theta \sim 13, 37^\circ$), disminuye drásticamente. Al parecer, la formación de la cincita se ve favorecida por el proceso de lavado a través de las reacciones químicas y transformaciones estructurales, desencadenadas por el efecto cizalla durante la etapa de redispersión y por medio de la interacción soluto-disolvente en la etapa de reposo de este proceso. En cambio, el descenso en la intensidad de los picos de los complejos con acetamida es consecuencia de su transformación a otras fases cristalinas. La Figura 3d presenta el difractograma de la muestra lavada cuatro veces y calcinada a 320°C , E1L4T. Allí se identifican las siguientes fases cristalinas: el ZnO (PDF 21-1486) con estructura tipo wurtzita, el ZnO (PDF 21-1486) con estructura de NaCl y corindón, $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF 46-1212), introducido como estándar interno en la muestra.

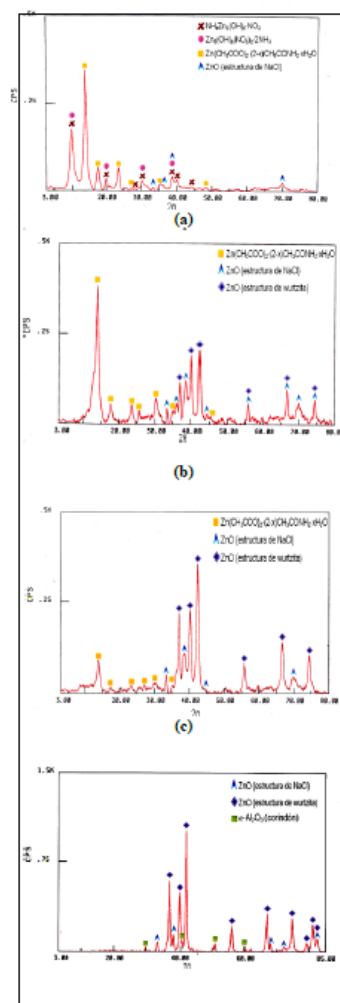


Figura 3. Difractogramas de rayos-X de las muestras sólidas del primer ensayo: (a) precipitado sin lavar, (b) del primer lavado, (c) del cuarto lavado y (d) del cuarto lavado y calcinada a 320°C

En este difractograma, de la muestra calcinada (E1L4T), ya no aparecen los picos característicos de los complejos de acetato de cinc con acetamida ($2\theta \sim 13^\circ, 23^\circ$ y 27°), indicando su descomposición durante el proceso térmico. Por otra parte, al comparar las Figuras 3c y 3d, se observa que el ancho de los picos de las fases cristalinas del óxido de cinc y el ruido de fondo en el difractograma de la muestra E1L4T, es menor que en el difractograma de la muestra E1L4, demostrando que el tratamiento térmico en la muestra tratada a 320°C favorece el proceso de cristalización. Además, se observa una mayor presencia de cincita en el difractograma de la muestra tratada térmicamente.

3.2.2 Identificación de los grupos funcionales

La Figura 4 presenta los espectros de infrarrojo del precipitado, E1P, así como de las muestras obtenidas después de uno, dos y cuatro lavados (E1L1, E2L2 y E1L4, respectivamente). Las bandas que se observan entre 3700 y 3000 cm^{-1} se asignan a los modos vibracionales de ten-

sión de los enlaces O-H y N-H [Nakamoto, 1963; Weast, 1973; Rodríguez, 1999]. Estas bandas pueden provenir de la presencia del NH_4OH y/o del HNO_3 presentes en el sistema. También se debe considerar que el agua del medio ambiente puede generar la banda de tensión O-H y, en el caso de los espectros E1L1, E1L2 y E1L4, podría asociarse además a la presencia de etanol en los lavados.

Tomando como base los resultados presentados en la sección 3.2.1, que indican la existencia de los complejos $\text{NH}_4\text{Zn}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3$ y $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ en el precipitado sin lavar, las bandas del espectro E1P ubicadas a 2400 cm^{-1} , 1767 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1351 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} , 953 cm^{-1} , 833 cm^{-1} y 738 cm^{-1} , se asignan al grupo NO_3^- presente en los complejos mencionados. En los espectros E1L1, E1L2 y E1L4, las bandas a 2400 cm^{-1} , 1767 cm^{-1} , 1351 cm^{-1} , 953 cm^{-1} , 833 cm^{-1} y 738 cm^{-1} desaparecen, indicando la disolución de estos complejos en presencia de etanol y/o transformación a otros compuestos [15],[9],[16],[11].

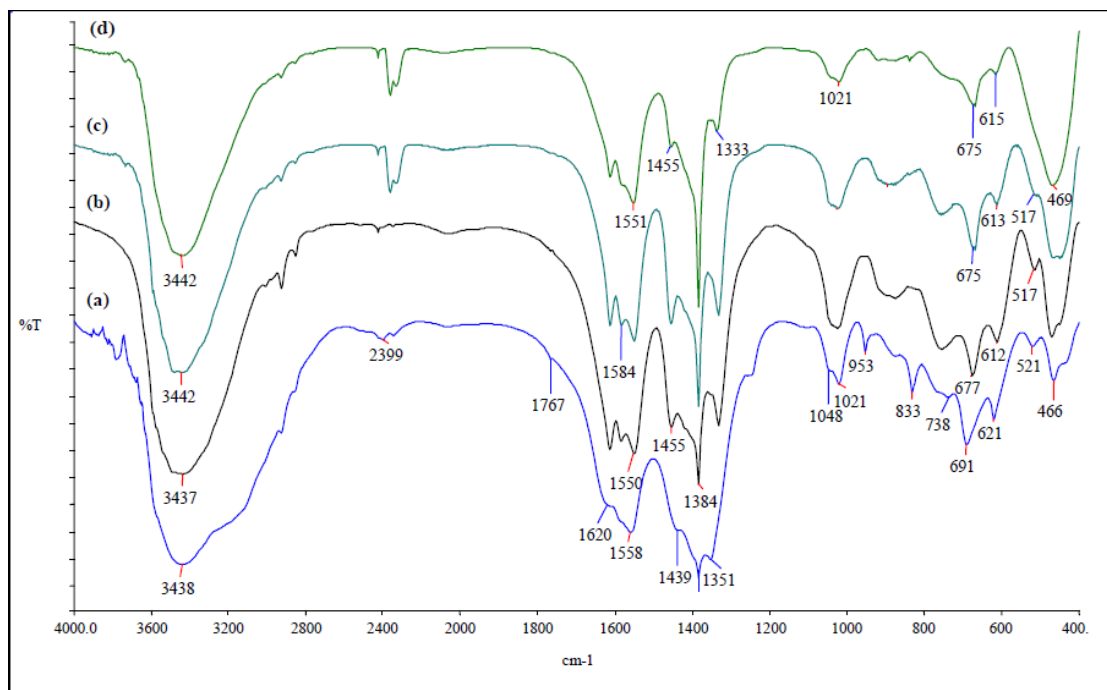


Figura 4. Espectros FT-IR correspondientes a muestras sólidas del primer ensayo: (a) del precipitado, (b) del primer lavado, (c) del segundo lavado y, (d) del cuarto lavado.

Las bandas a 1620 cm^{-1} se pueden asociar a modos vibracionales de los grupos CO, NH_2 , H_2O del complejo $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Las bandas ubicadas en 1589 cm^{-1} y 1558 cm^{-1} , se relacionan con la tensión asimétrica del grupo COO^- , y las de 1455 cm^{-1} se relacionan con la tensión simétrica del grupo CO^- y las bandas ubicadas en 1333 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} y 1021 cm^{-1} se asignan a los modos vibracionales del grupo CH_3 , todas ellas pertenecientes al ión acetato de los compuestos acetato de cinc, oxiacetato de cinc y del complejo $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. [11],[1],[5].

Las bandas de 937 cm^{-1} , 692 cm^{-1} , 621 cm^{-1} , 521 cm^{-1} y 467 cm^{-1} , observables en los cuatro espectros se pueden asociar al complejo $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Las bandas a 937 cm^{-1} y 467 cm^{-1} se asignan al enlace C-C y, la banda a 521 cm^{-1} se asigna al modo vibracional del (NCO) [9],[11]. Las bandas a 692 cm^{-1} y 621 cm^{-1} se asocian al grupo COO^- perteneciente a este complejo, como también se pueden relacionar al acetato de cinc y al oxiacetato de cinc [9].

Además, las bandas 518 cm^{-1} , 467 cm^{-1} y 436 cm^{-1} pertenecen a la presencia del ZnO. Con cada lavado la banda ubicada a 466 cm^{-1} aumenta notoriamente su intensidad; este resultado coincide con los aquellos de DRX presentados en la sección 3.2.1 y con resultados encontrados en la literatura [11],[1], por lo que se puede decir que la cantidad de óxido de cinc en las muestras E1L1, E1L2 y E1L4 aumenta a medida que avanza el proceso de lavado.

3.2.3 Análisis de la microestructura

En la Figura 5 se presentan micrografías de MEB a diferentes escalas de las muestras del primero y cuarto lavado, y tratadas térmicamente a 320°C (E1L1T y E1L4T). Para facilitar el análisis del grado de aglomeración de los polvos sintetizados, en la Tabla 1 se los clasifica por el grado de unión entre las partículas.

Tabla 1. Clasificación de los polvos sintetizados según las uniones existentes entre sus partículas

Unión entre partículas	Designación	Tamaño [%]
Agregación de cristalinos	Partícula Primaria	$\leq 100\text{nm}$
Agregación de partículas primarias	Partícula Secundaria	$\leq 1\text{ }\mu\text{m}$
Aglomeración de partículas secundarias	Grano pequeño	$\leq 5\text{ }\mu\text{m}$
Aglomeración de partículas secundarias y/o granos pequeños	Grano medio	$\leq 20\text{ }\mu\text{m}$
Aglomeración de partículas secundarias y/o granos pequeños y medios	Grano grande	$> 20\text{ }\mu\text{m}$

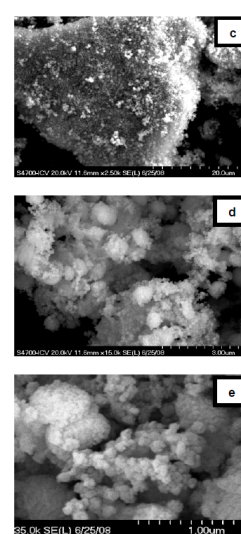
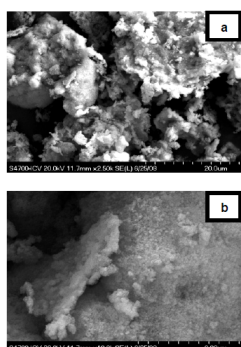


Figura 5. Micrografías de las muestras:(a) y (b) E1L1T, (c), (d) y (e) E1L4T

En la micrografía de la muestra E1L1T, Figura 5a, se observan granos con una morfología irregular y con una distribución de tamaño muy heterogéneo. En la micrografía de esta misma muestra pero con diferente escala, Figura 5b, se aprecian partículas primarias agregadas conformando partículas secundarias, que a su vez están adheridas a la superficie de un grano con tamaño mayor que $3\text{ }\mu\text{m}$.

La Figura 5c corresponde a la micrografía de la muestra E1L4T, en ella se observa un grano designado como *grande*, formado por la aglomeración de partículas secundarias; en contraste con la Figura 5a, el grano observado solamente es producto de la aglomeración de partículas secundarias.

Al comparar las micrografías de las Figuras 5b y 5c, se observa que las partículas de la muestra E1L4T presentan un menor grado de aglomeración respecto a las partículas de la muestra E1L1T. Esta desaglomeración podría originarse por la fuerza de cizalla aplicada durante la redispersión en cada lavado con etanol, la cual ocasionaría la fractura de las aglomeraciones y su dispersión en el seno de la suspensión [11]. En la Figura 5e se distinguen las partículas primarias de la muestra E1L4T con morfología semiesférica. Estas partículas tienen un diámetro medio de 55 nm con una desviación estándar de 9 nm .

3.3 Influencia del tiempo de envejecimiento en la síntesis de polvo cerámico de ZnO

3.3.1 Determinación de las fases cristalinas

Los difractogramas de las muestras envejecidas durante 6, 12 y 18 horas, lavadas cuatro veces y calcinadas a 320°C (denominadas E2L4T, E3L4T y E4L4T, respectivamente), presentan todas las mismas características. En ellos se identifican las siguientes fases cristalinas: el ZnO (PDF 21-1486) con estructura tipo wurtzita como

fase principal, y el ZnO (PDF 21-1486) con estructura de NaCl como fase minoritaria. Como ejemplo, en la Figura 6 se presenta el difractograma de la muestra E3L4T. Este mismo resultado se encontró en el espectro de difracción de la muestra envejecida 24 horas (E1L4T) mostrado en la Figura 3d.

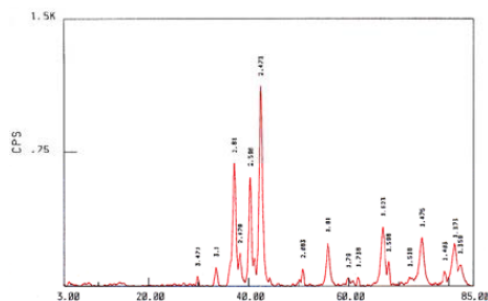


Figura 6. Difractograma de rayos-X de la muestra envejecida por 12 horas, lavada 4 veces y calcinada a 320°C (E3L4T).

3.3.2 Identificación de los grupos funcionales

En los espectros FT-IR de las muestras E2L4T, E3L4T y E4L4T, no presentados aquí, se ve que las bandas de cada uno de estos espectros coinciden en la misma frecuencia y las de mayor importancia son aquellas ubicadas en $\sim 460\text{ cm}^{-1}$ que se asignan al enlace Zn-O. Ambos comportamientos concuerdan con los resultados de DRX de estas muestras, en las cuales se identificaron fases cristalinas de ZnO para los tres casos.

3.3.3 Análisis de la microestructura

En las Figuras 7a y 7b se presentan las micrografías de MEB de las muestras con 6 y 18 horas de envejecimiento, respectivamente. En la Figura 7a se observa un grado de aglomeración menor de partículas secundarias que en la Figura 7b. La aglomeración de las partículas a medida que transcurre el tiempo de envejecimiento se hace aún más evidente al comparar la Figura 7a con la Figura 5c, aquella micrografía de la muestra con 24 horas de envejecimiento (E1L4T). Posiblemente, a medida que transcurre el tiempo de envejecimiento la suspensión coloidal de precursores de cinc busca disminuir la energía superficial del sistema reduciendo la superficie específica de las partículas a través de su aglomeración.

Las Figuras 7c, 7d y 7e presentan micrografías de las muestras con 6, 12 y 18 horas de envejecimiento, respectivamente. En la Figura 7c se encierran partículas primarias desagregadas en rectángulos amarillos. En la Figura 7d, estas partículas desagregadas no se observan, pero si se distinguen algunas partículas secundarias de gran tamaño encerradas en circunferencias de color rojo.

Las partículas dentro de los rectángulos parecen haberse disuelto durante el tiempo de envejecimiento, mientras que las partículas encerradas en las circunferencias parecen haber aumentado su tamaño durante este tiempo. Este comportamiento puede ser una señal del fenómeno de maduración de Ostwald [14], en el cual las

partículas más pequeñas se disuelven y precipitan sobre las más grandes, con el objetivo de disminuir la superficie específica de las partículas de la suspensión coloidal y así reducir la energía superficial y alcanzar el equilibrio del sistema.

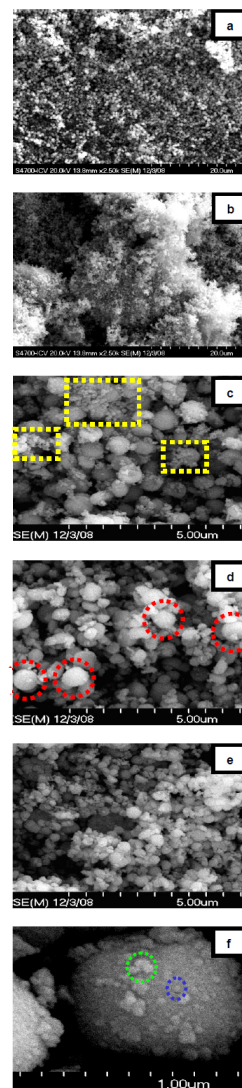


Figura 7. Micrografías de muestras envejecidas por: (a) y (c) 6 h, (b) y (e) 18 h, (d) y (f) 12 h

Si se comparan las micrografías de las Figuras 7c, 7d y 7e se observa que a mayor tiempo de envejecimiento, las partículas secundarias tienden a una distribución de tamaño más estrecha, es decir, alcanzan tamaños de partícula más homogéneos. Además, el diámetro medio de las partículas secundarias de la muestra de 18 horas es menor que el diámetro medio de las partículas de las muestras de 6 y 12 horas de envejecimiento. Probablemente esto puede ser un indicio del fenómeno conocido como la maduración interna de Ostwald, en el cual las partículas pueden modificar su morfología y su tamaño debido a la disolución de sus irregularidades y posterior precipitación de los iones disueltos en las oquedades de éstas partículas.

La Figura 7f presenta la micrografía de la muestra envejecida durante 12 horas (E3L4T); allí se observan partículas primarias con morfología semiesférica, y allí se encierra dentro de una circunferencia azul un ejemplo de las partículas primarias y, con una circunferencia verde, un ejemplo de aglomerados nanométricos. Los cálculos estadísticos determinan que el diámetro medio de las partículas primarias en esta muestra es de 39 nm, con una desviación estándar de 5 nm.

4 Conclusiones

1. Se sintetizaron, mediante el método de precipitación controlada, nanopartículas de óxido de cinc con estructura cristalina mayoritariamente tipo cínica.
2. Se comprobó que el proceso de lavado con etanol induce a la transformación de los complejos precursores de cinc a óxido de cinc, y que es recomendable realizar cuatro lavados.
3. Se determinó que las partículas de la muestra del cuarto lavado tienen morfología semiesférica, tamaño nanométrico (diámetro medio de 55 nm), y menor grado de aglomeración que las partículas de la muestra del primer lavado.
4. Los resultados de MEB indican que a mayor tiempo de envejecimiento se obtiene mayor grado de aglomeración, partículas primarias de mayor tamaño y distribución de tamaño más homogéneo.
5. En la muestra con tiempo de envejecimiento de 12 horas se obtuvieron partículas semiesféricas con un diámetro medio de 39 nm, con un grado de aglomeración menor que en las muestras con mayor tiempo de envejecimiento (18 y 24 horas), y con una distribución de tamaño de partícula más homogéneo respecto a muestras con menor tiempo de envejecimiento (6 horas). Por ello, se cree conveniente envejecer la suspensión coloidal de precursores de cinc durante 12 horas, con la finalidad de balancear las ventajas y desventajas del tiempo de envejecimiento sobre la obtención de nanopartículas de ZnO.
6. El conocimiento de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en la obtención de nanopartículas de ZnO por el método de precipitación controlada, adquirido mediante el análisis de las curvas de valoración potenciométrica, así como la caracterización de la fase sólida, ofrece la posibilidad de sintetizar polvos cristalinos de óxido de cinc con características predeterminadas, como tamaño, morfología, distribución de tamaño y grado de aglomeración. Además, posibilita la reproducibilidad de resultados mediante este método de síntesis.

5 Agradecimientos

Al Instituto Nacional de Patrimonio Cultural por su colaboración en la caracterización por DRX, y al Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología por su ayuda en el procesos de lavado.

6 Referencias bibliográficas

Referencias

- [1] Andrade, E., Aristizabal, H. y Rodríguez, J., 2006, *Síntesis de ZnO con morfología acicular por el método de precipitación controlada (MPC) y su uso como refuerzo de elastómeros*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 45 (4), 283.
- [2] Ararat, C., Mosquera A., Parra, R., Castro, M.S. y Rodríguez-Páez, J., 2007, *Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route*, Mat. Chem Phys. 101 (2-3), p. 433.
- [3] Ávila, H., Cruz, A., Villegas, M., Caballero, A. y Rodríguez, J., 2004, Estudio comparativo de dos mecanismos de síntesis para la obtención de polvos cerámicos de ZnO - Pr₂O₃ - CoO, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 43(4), 740.
- [4] Cobo, J., Rodríguez, J., Scian, A. y Villaquirán, C., 2005, *Efecto del etanol y de la concentración inicial de precursor de aluminio en la obtención de α -Al₂O₃ por el método de precipitación controlada*, Revista Académica Colombiana Ciencias, 29(113), 571.
- [5] Rodríguez-Páez, J., Caballero, A., Villegas, M., Moure, C., Durán, P. y Fernández, J.F., 2001, *Controlled precipitation methods: formation mechanics of ZnO nanoparticles*, J. Eur. Ceram. Soc., 21, p. 925.
- [6] Marczak, R., Werner, F., Gnichwitz, J., Hirsch, A., Guldi, D. y Peukert, W., 2009, *Communication via electron and energy transfer between Zinc Oxide nanoparticles and organic adsorbates*, J. Phys. Chem. C, 113(11) p. 4669.
- [7] Montenegro, A., Castro, M. y Rodríguez, J., 2006, *Nanopartículas de SnO₂ obtenidas por el Método de Precipitación Controlada*, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 26(2), 51.
- [8] Muñoz, J. y Rodríguez, J., 2006, *Síntesis de polvos cerámicos de cinc - bismuto - aluminio - antimonio - lantano, y su uso en la fabricación de varistores*, Revista Académica Colombiana Ciencias, 30(115), 259
- [9] Nakamoto, K., 1963, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 1ra edición, Editorial John Wiley & Sons, Nueva York, Estados Unidos, pp. 149, 199, 211, 217, 297, 300, 302.

- [10] Narváez, J., Cabrera, J., Vargas, R. y Rodríguez, J., 2007, *Obtención de nanopartículas de ZrO₂ dopado con Y₂O₃ utilizando rutas químicas*, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 27(2), 124.
- [11] Rodríguez, J., 1999, *Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional obtenidas por el método de precipitación controlada*, Proyecto de titulación previo a la obtención del grado de Doctor en Ciencias Físicas, Universidad Autónoma de Madrid, España, pp. 3, 6-9, 108, 123, 154-157, 176-179, 183-190, 202, 203, 271-281, 295, 296.
- [12] Tsuzuki, T., Robinson, J.S., y McCormick, P.G., 2002, *UV-shielding ceramic nanoparticles synthesised by mechanochemical processing*, J. Australian Ceram. Soc., 38 (1), 15-19.
- [13] Tsvigunov, A., 2001, *A new modification of zinc oxide synthesized by the hydrothermal method*, Glass and Ceramics, 58(7), 280.
- [14] Uwaha, M. y Katsuno, H., 2009, *Mechanics of chirality conversion by grinding crystals: Ostwald ripening vs crystallization of Chiral clusters*, J. Phys. Soc. Jpn., 78 (2), 023601.
- [15] Vratny, F., 1959, *Infrared Spectra of Metal Nitrates*, Purdue University, 13 (3), 61.
- [16] Weast, R., 1973, *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th edition, USA, pp. F 245-251.
- [17] Zeng, H., Duan, G., Li, Y., Yang, S., Xu, X. y Cai, W., 2010, *Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls*, Advanced Functional Materials, 20 (4), p. 561-572