

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

**“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”**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA**

FRANCIS ELIZABETH HERRERA VEGA
elih84@hotmail.com

DIRECTOR: DR. LUIS LASCANO LASCANO
luis.lascano@epn.edu.ec

QUITO, SEPTIEMBRE 2009

©Escuela Politécnica Nacional 2009
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Francis Elizabeth Herrera Vega, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado todas las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Francis Elizabeth Herrera Vega

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por la Srta. Francis Elizabeth Herrera Vega, bajo mi supervisión.

Dr. Luis Lascano Lascano
DIRECTOR DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

DEDICATORIA

ÍNDICE DE CONTENIDOS

PÁGINA

RESUMEN.....	XII
INTRODUCCIÓN.....	XIV
1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1 Nanotecnología: Nanoestructuras de dimensión cero.....	1
1.1.1 Aplicaciones de la nanotecnología.....	2
1.1.2 Materiales nanoestructurados.....	3
1.1.2.1 Nanopartículas.....	3
1.2 Métodos de síntesis de nanopartículas.....	4
1.2.1 Síntesis a partir de una fase gaseosa.....	4
1.2.2 Procesos mecánicos.....	5
1.2.3 Métodos químicos vía húmeda.....	5
1.2.3.1 Método Sol-Gel.....	5
1.2.3.2 Método de Pechini.....	6
1.3 Óxido de cinc: características y aplicaciones.....	7
1.3.1 Propiedades físicas.....	7
1.3.2 Estructura cristalina.....	7
1.3.3 Aplicaciones.....	9
1.3.3.1 Aplicaciones de las partículas de ZnO.....	9
1.3.3.2 Aplicaciones de las nanopartículas de óxido de cinc.....	9
1.4 Precipitación a partir de disoluciones sobresaturadas.....	11
1.4.1 Equilibrio de precipitación.....	12
1.4.1.1 Solubilidad y producto de solubilidad.....	12
1.4.2 Precipitación en disoluciones homogéneas.....	14
1.4.3 Nucleación.....	15
1.4.3.1 Teoría clásica de la nucleación.....	17
1.4.4 Crecimiento cristalino.....	20
1.4.5 Evolución de la relación de sobresaturación durante la precipitación de partículas en una disolución homogénea.....	21
1.4.6 Agregación de partículas precipitadas.....	24
1.4.7 Nucleación heterogénea.....	25
1.4.8 Envejecimiento.....	27
1.4.8.1 Maduración de Ostwald.....	27
1.4.8.2 Maduración interna de Ostwald.....	28
1.4.8.3 Fenómenos de precipitación local.....	29
1.5 Método de precipitación controlada de óxidos.....	30
1.5.1 Proceso de precipitación.....	32
1.5.1.1 Formación de complejos de intercalación durante el proceso de precipitación.....	34

1.5.2	Proceso de lavado	34
1.5.2.1	Primera etapa: Producción de los monómeros.....	36
1.5.2.2	Segunda etapa: Nucleación.....	37
1.5.2.3	Tercera etapa: Crecimiento de los núcleos, apilamiento y formación de agregados.....	39
1.5.2.4	Formación de complejos de intercalación durante el proceso de lavado	41
1.5.3	Proceso térmico.....	41
1.6	Técnicas de caracterización de la disolución y de la fase sólida.....	44
1.6.1	Caracterización de disoluciones.....	44
1.6.1.1	Valoración potenciométrica.....	44
1.6.2	Caracterización de la fase sólida.....	47
1.6.2.1	Difracción de rayos X (DRX).....	47
1.6.2.2	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	50
1.6.2.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	52
2 PARTE EXPERIMENTAL.....		54
2.1	Objetivos.....	54
2.1.1	Objetivo general.....	54
2.1.2	Objetivos específicos	54
2.2	Materiales y métodos	55
2.2.1	Equipos empleados para la síntesis.....	56
2.2.1.1	Equipos utilizados en la primera etapa del MPC.....	56
2.2.1.2	Equipos y materiales empleados en la segunda etapa del MPC	57
2.2.1.3	Equipos y materiales empleados en la tercera etapa del MPC.....	57
2.2.2	Reactivos utilizados en la síntesis.....	59
2.2.3	Ensayo de valoración potenciométrica	60
2.2.4	Estudio del número de lavados en la síntesis de polvos cerámicos de óxido de cinc	61
2.2.4.1	Primera etapa: Formación de complejos precursores de cinc	62
2.2.4.2	Segunda etapa: Transformación de los complejos precursores a óxido de cinc	62
2.2.4.3	Tercera etapa: Transformación completa de los complejos precursores a óxido de cinc.....	64
2.2.5	Estudio del tiempo de envejecimiento en la síntesis de polvos cerámicos de óxido de cinc.....	66
2.2.5.1	Relajación del pH en el tiempo.....	68
2.3	Caracterización del producto sintetizado	69
2.3.1	Determinación de las fases cristalinas por difracción de rayos x.....	71
2.3.2	Identificación de grupos funcionales por espectroscopía infrarroja	73
2.3.3	Análisis microestructural por microscopía electrónica de barrido.....	74
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		76
3.1	Resultados del ensayo de valoración potenciométrica.....	76
3.1.1	Primera zona (I): Neutralización de especies ácidas y formación de embriones....	77
3.1.1.1	Neutralización de especies ácidas.....	79
3.1.1.2	Formación de embriones.....	79
3.1.2	Segunda zona (II): Formación de los núcleos de la fase sólida	80
3.1.3	Tercera zona (III): Crecimiento de los núcleos de la fase sólida	82
3.1.4	Cuarta zona (IV): Proceso de agregación	83

3.2	Resultados del estudio de la influencia del número de lavados en la síntesis de polvos cerámicos de óxido de cinc	86
3.2.1	Determinación de las fases cristalinas presentes en las muestras del primer ensayo	86
3.2.1.1	Muestra del precipitado sin lavar.....	86
3.2.1.2	Muestra del primer lavado	89
3.2.1.3	Muestra del segundo lavado	92
3.2.1.4	Muestra del cuarto lavado.....	94
3.2.1.5	Muestra del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C.....	96
3.2.2	Análisis cuantitativo de las fases cristalinas en la muestra E1L4T.....	99
3.2.3	Identificación de los grupos funcionales presentes en las muestras del primer ensayo	102
3.2.3.1	Muestra del precipitado sin lavar.....	102
3.2.3.2	Comparación entre el espectro FT-IR de la muestra del precipitado sin lavar y los espectros de las muestras de los diferentes lavados.	106
3.2.3.3	Comparación entre los espectros FT-IR de la muestra del cuarto lavado y de la muestra del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C.	111
3.2.4	Análisis de la microestructura de las muestras del primer ensayo.....	112
3.2.4.1	Muestra del primer lavado tratada térmicamente a 320°C.....	113
3.2.4.2	Muestra del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C.....	116
3.3	Resultados del estudio de la influencia del tiempo de envejecimiento en la síntesis de polvos cerámicos de óxido de cinc	121
3.3.1	Relajación del pH en el tiempo	121
3.3.2	Determinación de las fases cristalinas presentes en las muestras del segundo, tercero y cuarto ensayo	123
3.3.3	Análisis cuantitativo de las fases cristalinas en las muestras del segundo, tercero y cuarto ensayo	127
3.3.4	Identificación de los grupos funcionales presentes en las muestras del segundo, tercero y cuarto ensayo	128
3.3.4.1	Muestras con cuatro lavados tratadas térmicamente a 320°C	129
3.3.5	Análisis de la microestructura de las muestras del segundo, tercero y cuarto ensayo	130
3.3.5.1	Muestra con un tiempo de envejecimiento de 6 horas.	131
3.3.5.2	Muestra con un tiempo de envejecimiento de 12 horas.	133
3.3.5.3	Muestra con un tiempo de envejecimiento de 18 horas	135
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	142
4.1	Conclusiones.....	142
4.2	Recomendaciones	143
	BIBLIOGRAFÍA.....	145
	ANEXOS.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.9

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1.1. Estructura cristalina del ZnO tipo wurtzita	8
Figura 1.2. Representación esquemática de la formación de núcleos en solución: a) A niveles bajos de sobresaturación y b) a niveles altos de sobresaturación.	16
Figura 1.3. Ilustración de la nucleación homogénea	17
Figura 1.4. Dependencia de la variación de la energía libre de Gibbs asociada a la formación de un núcleo esférico, con respecto a su radio r en una solución sobresaturada.	19
Figura 1.5. Ilustración del crecimiento cristalino.....	21
Figura 1.6. Modelo de LaMer-Dinegar.	22
Figura 1.7. Ilustración de la agregación secundaria: (A) Esquema de agregación secundaria y (B) mecanismo de acción de los inhibidores de la agregación secundaria.....	25
Figura 1.8. Ilustración de la nucleación heterogénea:	26
Figura 1.9. Maduración de Ostwald en una disolución.....	29
Figura 1.10. (a) Precipitaciones locales que pueden ocurrir en los puntos de contacto entre las nanopartículas y (b) formación de cuellos durante el envejecimiento.	30
Figura 1.11. Esquema del método de precipitación controlada	31
Figura 1.12. Estructura generada por el apilamiento de laminillas de matriz orgánica que soportan cristalitas de alcóxidos de cinc.....	39
Figura 1.13. Partículas secundarias	40
Figura 1.14. Aglomerados de partículas secundarias	41
Figura 1.15. (a) Electrodo de membrana de vidrio, (b) celda moderna de medida del pH.....	45
Figura 1.16. (a) Esquema de curva de valoración, (b) método de la primera derivada para determinar los puntos de equivalencia.....	46

Figura 1.17.	Diagrama que ilustra la ley de Bragg.....	48
Figura 1.18.	Contribuciones en la difracción de rayos X de polvos.	50
Figura 1.19.	Componentes del MEB.....	53
Figura 2.1.	Equipo utilizado en la síntesis de complejos precursores del ZnO.....	56
Figura 2.2.	(a) Equipo de centrifugación, (b) equipo de filtración al vacío.	57
Figura 2.3.	Equipo de alta cizalla.	58
Figura 2.4.	Diferentes comportamientos del sistema ante la variación del pH en la disolución precursora.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 2.5.	Curva de valoración potenciométrica de una disolución acuosa 0,34M de $Zn(CH_3OO)_2 \cdot 2H_2O$ con 0,25N de HNO_3	76
Figura 2.6.	(a) y (b) Fase acuosa con sólido sobrenadante, dentro de uno de los viales pertenecientes al equipo de centrifugación.	63
Figura 2.7.	(a) Fase sólida húmeda obtenida por centrifugación y filtración, (b) redispersión del sólido en etanol y (c) disolución tapada en el tiempo de reposo.....	64
Figura 2.8.	(a) Muestra secada en la estufa a 60 °C, (b) sólido antes de ser macerado en el mortero de ágata y (c) sólido triturado pasando a través de un tamiz malla 400.....	65
Figura 2.9.	Curva de relajación del pH de la suspensión coloidal precursora envejecida durante 18 horas.....	122
Figura 2.10.	Curva de relajación del pH de la suspensión coloidal precursora envejecida durante más de 8 días.....	122
Figura 2.11.	Diagrama de flujo del proceso experimental para la obtención de polvos cerámicos de ZnO por el método de precipitación controlada.	66
Figura 2.12.	Diagrama de flujo aplicado a las muestras tomadas de los cuatro ensayos de síntesis para su caracterización.	71
Figura 2.13.	Difractómetro de rayos X del laboratorio del Instituto Nacional del Patrimonio Cultural, INPC.....	72

Figura 2.14.	Muestra en polvo compactada en un portamuestras de vidrio.....	72
Figura 2.15.	Espectrofotómetro Infrarrojo FT-IR	73
Figura 2.16.	(a) Troquel, (b) muestra y KBr triturados en un mortero de ágata y colocados en la cavidad de un troquel, (c) troquel sometido a 3000 psi dentro de una prensa.	74
Figura 3.1.	Curva de valoración potenciométrica de una disolución acuosa 0,34M de $Zn(CH_3OO)_2$ con 0,25N de HNO_3 , dividido en cuatro zonas.	77
Figura 3.2.	Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra sólida del precipitado sin lavar del primer ensayo, E1P.....	87
Figura 3.3.	Difractograma de rayos-x correspondiente a la muestra sólida del primer lavado del primer ensayo, E1L1.	90
Figura 3.4.	Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra sólida del segundo lavado del primer ensayo, E1L2.	93
Figura 3.5.	Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra sólida del cuarto lavado del primer ensayo, E1L4.	95
Figura 3.6.	Difractograma de rayos-x de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C correspondiente al cuarto ensayo, E4L4T.	97
Figura 3.7.	Espectro FT-IR correspondiente a la muestra sólida del precipitado sin lavar del primer ensayo, E1P.	105
Figura 3.8.	Espectros FT-IR correspondientes a muestras sólidas del primer ensayo: (a) precipitado, (b) primero, (c) segundo y (d) cuarto lavado.....	107
Figura 3.9.	Espectros FT-IR correspondientes a muestras sólidas del primer ensayo: (a) cuarto lavado y (b) cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C.....	112
Figura 3.10.	Micrografías de la muestra sólida del primer lavado tratada térmicamente a 320 °C del primer ensayo, a diferentes escalas: a) 100 μm , b) 20 μm , c) 10 μm y d) 1 μm	114
Figura 3.11.	Micrografía de la muestra sólida E1L1T con un escala de 3 μm	115

Figura 3.12.	Histograma de frecuencias relativas del diámetro de las partículas primarias de la muestra E1L1T, construido con datos recolectados de la Figura 3.10d.	116
Figura 3.13.	Micrografías de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a 320 °C del primer ensayo, a diferentes escalas: a) 100 μm , b) 20 μm , c) 5 μm y d) 1 μm	117
Figura 3.14.	Micrografía de la muestra sólida E1L14T con un escala de 3 μm	119
Figura 3.15.	Histograma de frecuencias relativas del diámetro de las partículas primarias de la muestra E1L4T, construido con datos recolectados de la Figura 3.13d.	120
Figura 3.16.	Difractograma de rayos-x de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C correspondiente al segundo ensayo, E2L4T.	124
Figura 3.17.	Difractograma de rayos-x de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C correspondiente al tercer ensayo, E3L4T.	124
Figura 3.18.	Difractograma de rayos-x de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C correspondiente al cuarto ensayo, E4L4T.	125
Figura 3.19.	Espectros FT-IR correspondientes a muestras sólidas del precipitado sin lavar del (a) primero, (b) segundo, (c) tercero y (d) cuarto ensayo.	128
Figura 3.20.	Espectros FT-IR correspondientes a muestras sólidas del cuarto lavado del (a) primero, (b) segundo, (c) tercero y (d) cuarto ensayo.	129
Figura 3.21.	Espectros FT-IR correspondientes a muestras sólidas del cuarto lavado tratadas térmicamente a 320°C del (a) segundo, (b) tercero y (c) cuarto ensayo.	130
Figura 3.22.	Micrografías de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a 320 °C del segundo ensayo, a diferentes escalas: a) 50 μm , b) 20 μm , c) 5 μm y d) 1 μm	132
Figura 3.23.	Histograma de frecuencias relativas del diámetro de las partículas primarias de la muestra E2L4T, construido con datos recolectados de la Figura 3.22d.	133

Figura 3.24. Micrografías de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a 320 °C del tercer ensayo, a diferentes escalas: a) 50 μm , b) 20 μm , c) 10 μm y d) 1 μm	134
Figura 3.25. Histograma de frecuencias relativas del diámetro de las partículas primarias de la muestra E3L4T, construido con datos recolectados de la Figura 3.24d.	135
Figura 3.26. Micrografías correspondientes a la muestra sólida con tiempo de envejecimiento 18 horas, del cuarto lavado, tratada térmicamente a 320 °C, E2L4T, a diferentes escalas: a) 100 μm , b) 20 μm , c) 10 μm y d) 1 μm	136
Figura 3.27. Histograma de frecuencias relativas del diámetro de las partículas primarias de la muestra E4L4T, construido con datos recolectados de la Figura 3.26d.	137
Figura 3.28. Micrografías correspondientes a las muestras del segundo, tercero y cuarto ensayo: (a) E2L4T, (b) E3L4T y (c) E4L4T.	140
Figura A1.1. Curva de la primera derivada en función del volumen medio de hidróxido de amonio adicionado.	150
Figura A2.1. Difractograma de rayos-X de la muestra E4L4T.	152
Figura A4.1. Micrografía correspondiente a la muestra sólida E1L4T con escala de 1 μm	158

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Propiedades físicas del ZnO.....	7
Tabla 2.1.	Equipos utilizados en la síntesis de polvos cerámicos de óxido de cinc por el MPC.....	58
Tabla 2.2.	Reactivos utilizados en la síntesis de polvos cerámicos de óxido de cinc....	59
Tabla 2.3.	Ensayos experimentales realizados en la síntesis de ZnO por el método de precipitación controlada.....	68
Tabla 3.1.	Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes al difractograma E1P y a los difractogramas patrones.	88
Tabla 3.2.	Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes al difractograma E1L1 y a los difractogramas patrones. ..	91
Tabla 3.3.	Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes al difractograma E1L2 y a los difractogramas patrones. ..	94
Tabla 3.4.	Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes al difractograma E1L4 y a los difractogramas patrones. ..	96
Tabla 3.5.	Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes al difractograma E1L4T y a los difractogramas patrones.....	98
Tabla 3.6.	Resultados del análisis cuantitativo de las fases cristalinas de la muestra E1L4T por el método de cuentas.	102
Tabla 3.7.	Clasificación de los polvos cerámicos sintetizados según las uniones existentes entre sus partículas	113
Tabla 3.8.	Morfología, tamaño medio y desviación estándar de las partículas de ZnO de las muestras del primero y cuarto lavado, correspondientes al primer ensayo.....	121

Tabla 3.9.	Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes a los difractogramas de las muestras E2L4T, E3L4T, E4L4T y distancias e intensidades de difractogramas patrones.....	126
Tabla 3.10.	Resultados del análisis cuantitativo de las fases cristalinas en las muestras del segundo, tercero y cuarto ensayo, por el método de cuentas.	127
Tabla 3.11.	Diámetro y desviación estándar de las partículas primarias de las muestras del cuarto lavado tratadas térmicamente, correspondientes al segundo, tercero y cuarto ensayo.	138
Tabla A1.1.	Tamaño: Primera derivada y volumen medio.....	154
Tabla A2.1.	Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes al difractograma E1L4T y a los difractogramas patrones.	¡Error! Marcador no definido.
Tabla A3.1.	Recopilación de información para asignación de las bandas presentes en la primera zona de los espectros FT-IR de las muestras del primer ensayo.	156
Tabla A3.2.	Recopilación de información para asignación de las bandas presentes en la segunda zona de los espectros FT-IR de las muestras del primer ensayo.	157
Tabla A3.3.	Recopilación de información para asignación de las bandas presentes en la tercera zona de los espectros FT-IR de las muestras del primer ensayo.	158
Tabla A4.1.	Tamaño de las partículas seleccionadas de la micrografía de E1L4T indicada en la Figura A4.1.	161
Tabla A4.2.	Orden ascendente de los tamaños de las partículas indicadas en la Tabla A4.1.....	160
Tabla A4.3.	Distribución de frecuencias del conjunto de datos tomados de la Micrografía de la muestra E1L4T.....	161

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Determinación de los punto de equivalencia de la curva potenciométrica.....	149
ANEXO II	
Cuantificación de fases cristalinas por el método de cuentas.....	151
ANEXO III	
Asignación de las bandas de absorción de los espectros FT-IR a posibles grupos funcionales presentes en las muestras del primer ensayo.....	154
ANEXO IV	
Ejemplo de cálculo para determinar la distribución del tamaño de partícula de una muestra analizada mediante MEB.....	157

RESUMEN

El presente trabajo trata sobre la síntesis de nanopartículas de óxido de cinc por el Método de Precipitación Controlada y, particularmente, sobre el estudio de 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. Para ello, se llevaron a cabo cuatro ensayos de síntesis. El primer ensayo estuvo orientado al estudio de la influencia del número de lavados, mientras que el segundo, tercero y cuarto ensayo se destinaron al estudio del tiempo de envejecimiento.

Los cuatro ensayos de síntesis se realizaron a partir de acetato de cinc dihidratado como precursor, disuelto en una disolución acuosa de ácido nítrico y utilizando como agente precipitante el hidróxido de amonio. Inicialmente, en el proceso de precipitación se obtuvo una suspensión coloidal de complejos precursores de cinc, los cuales se transformaron a óxido de cinc con estructura de cincita conforme avanzó el proceso de lavado con etanol y se completó la transformación mediante un tratamiento térmico a 320 °C, durante dos horas. En todos los ensayos realizados se tomaron muestras de las diferentes etapas del procesamiento y fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y por microscopía electrónica de barrido.

La caracterización de las fases sólidas sintetizadas permitió determinar que el proceso de lavado 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 estableció como idóneo realizar cuatro repeticiones del lavado con etanol. 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 concluyó que en la muestra con tiempo de envejecimiento de 12 horas se obtuvieron partículas semiesféricas con diámetros medios 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).

En todos los ensayos realizados en esta investigación, se determinó que las muestras correspondientes al cuarto lavado y tratadas térmicamente a 320 °C están compuestas por dos fases cristalinas del ZnO, la estructura cincita y la tipo cloruro de sodio. La fase cristalina mayoritaria en estas muestras fue la cincita con 85%, mientras que la fase secundaria, el ZnO tipo NaCl, estuvo presente en un 15%.

INTRODUCCIÓN

Estudios de laboratorio comprueban que las partículas de ZnO utilizadas 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 factores beneficiosos. Esta diferencia de comportamientos radica en que las propiedades de los materiales cambian significativamente cuando su tamaño es menor a 100 nm (Estiic, 2009).

Frente a estas exigencias en las aplicaciones tecnológicas actuales, es necesario desarrollar métodos de síntesis reproducibles que permitan alcanzar polvo de óxido de cinc con tamaño nanométrico. El método de precipitación controlada (MPC) fue seleccionado en el presente trabajo para la síntesis de polvos de ZnO ya que, de acuerdo con la bibliografía, con este procedimiento se consiguen partículas con morfología, tamaño y distribución de tamaño determinadas, así como pureza química en el producto final (Cobo *et al.*, 2005). Al mismo tiempo, la ejecución del MPC es relativamente simple, la sofisticación de equipos es baja y no necesita una gran inversión económica (Díaz C, 2006).

En los últimos 4 años en el Ecuador, concretamente en la Escuela Politécnica Nacional, se han desarrollado investigaciones relacionadas a la síntesis y caracterización de polvos cerámicos de tamaño nanométrico de óxido de zirconio con calcio por el método de Pechini y por el MPC. Sin embargo, en lo que se refiere éste último, aún no se han estudiado los fenómenos que ocurren en cada una de las etapas para determinar la influencia específica de las variables del método sobre el producto final, específicamente sobre el tamaño y grado de aglomeración de las partículas.

Puesto que no es posible realizar un estudio de la influencia de todas y cada una

de las variables del método, el presente proyecto de titulación centra su atención en el estudio de las dos variables siguientes: el número de lavados y el tiempo de envejecimiento de la suspensión coloidal precursora. Para ello se sintetizan y caracterizan polvos de óxido de cinc, no solo reproduciendo parámetros encontrados en trabajos similares realizados fuera del país, 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.

El proceso de lavado constituye un aspecto innovador dentro de los métodos químicos convencionales de obtención de polvos cerámicos ya que, 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 grado de aglomeración de los productos [Rodríguez 1999; Andrade *et al.*, 2006]. Por estos motivos, es de interés conocer el número de lavados que ofrezca pureza, menor tamaño y menor grado de aglomeración en las partículas sintetizadas.

En cuanto al tiempo de envejecimiento, en los trabajos de síntesis de óxidos metálicos consultados, éste ha sido catalogado como variable relevante en el MPC. Al comparar sus efectos sobre las propiedades finales de los polvos cerámicos sintetizados, los resultados de dichos trabajos difieren entre si [Andrade *et al.*, 2006; Ballesta *et al.*, 2005; Cao *et al.*, 2006; Rodríguez, 1999]. Es por esta razón que esta investigación presenta un estudio particular de esta variable, para determinar un tiempo de envejecimiento que no favorezca el grado de aglomeración ni el crecimiento del tamaño de las partículas que forman parte de la suspensión precursora.

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 NANOTECNOLOGÍA: NANOESTRUCTURAS DE DIMENSIÓN CERO

Los materiales y el desarrollo de los materiales han sido fundamentales para la modificación del comportamiento y de la cultura humana a través de los tiempos. El presente siglo se caracteriza por obtener grandes adelantos en todas las áreas de la investigación. En los últimos años la nanotecnología se ha convertido en un fenómeno en expansión que ha centrado la atención de investigadores de todo el mundo, llevando a muchos gobiernos a realizar grandes inversiones en esta área (Moncada, 2008).

La nanotecnología es un campo amplio y heterogéneo de la tecnología en el que se diseñan, caracterizan, producen y aplican estructuras, componentes y sistemas manteniendo un control sobre el tamaño y la forma de sus elementos constituyentes (átomos, moléculas ó macromoléculas) a nivel de la escala de los nanómetros, siendo un nanómetro la millonésima parte de un milímetro. De modo que dichas estructuras, componentes o sistemas, cuentan con propiedades características nuevas o mejoradas provocadas por el pequeño tamaño de sus constituyentes (Estiic, 2009).

La nanotecnología maneja un amplio rango de disciplinas científico-técnicas que implican la creación de elementos que tienen al menos una dimensión espacial inferior a los 100 nm. Los materiales de tamaño nanométrico frecuentemente presentan propiedades (mecánicas, ópticas, químicas, magnéticas, electrónicas, etc.) distintas a los materiales tradicionales independientemente de que estén compuestos por los mismos constituyentes químicos (Estiic, 2009).

El físico Richard Feynman, en 1959, impartió la conferencia "*There's plenty of room at the bottom*", en la cual pronosticaba nuevos descubrimientos si se pudiera

fabricar materiales de dimensiones atómicas o moleculares. Pero no es hasta hace dos décadas que apareció el término de nanotecnología. Este nuevo concepto se benefició en gran manera por la invención del primer microscopio con efecto túnel (en inglés STM, “Scanning Túnel Microscope”), siendo esta innovación la primera en el desarrollo de las tecnologías capaces de manipular directamente con los átomos (Quesada, 2007).

La fabricación a nivel nanométrico exige un nuevo enfoque interdisciplinar tanto en la investigación como en los procesos de fabricación. Existen dos vías de trabajo: la primera consiste en la miniaturización de los microsistemas llamado enfoque de arriba - abajo o “*topdown*” y la segunda, en imitar la naturaleza mediante el desarrollo de estructuras a partir de los niveles atómico y molecular, denominado enfoque de abajo - arriba o “*bottom-up*”. El primero se puede describir como un proceso de ensamblaje y el segundo como un proceso de síntesis. El enfoque “*bottom-up*” permite controlar la materia de manera extremadamente precisa, aunque actualmente se encuentra en una fase inicial de desarrollo su impacto podría tener gran alcance y alterar las rutas de producción de nuestros días [Foladori e Invernizzi, 2005; Estiic, 2009].

1.1.1 APLICACIONES DE LA NANOTECNOLOGÍA

Entre las aplicaciones de esta disciplina se pueden mencionar las siguientes: en el campo los materiales se obtienen materiales más duros, resistentes, duraderos, ligeros y más económicos. En la electrónica se consiguen componentes electrónicos con menor tamaño que facilitarán el diseño de ordenadores más potentes. Mientras que en el campo de la salud existen grandes expectativas en las áreas de prevención, diagnóstico y tratamiento de enfermedades, por ejemplo, se podrán crear indicadores que detecten y destruyan las células cancerígenas. En el campo de la energía se prevé un gran aumento de las posibilidades de generación de energía solar, produciendo energía a menor costo. La nanotecnología permitirá a la humanidad realizar todo con menor esfuerzo y de mejor manera, pero si hay que incentivar su desarrollo, al mismo tiempo se debe

establecer garantías ante los posibles riesgos de este avance tecnológico, como los es, una carrera armamentística basada en armas más pequeñas y mortíferas, o problemas de toxicidad aún no muy estudiados (Castañeda, 2006).

1.1.2 MATERIALES NANOESTRUCTURADOS (MNE)

Los materiales nanoestructurados son sólidos policristalinos constituidos por elementos estructurales con al menos una dimensión de tamaño menor de 100 nm. Según la forma de los materiales nanoestructurados pueden ser subdivididos en nanopartículas, nanocapas y nanotubos. Se habla de nanopartículas cuando sus tres dimensiones se ubican entre 1 a 100 nm; de nanocapas si se tiene 2 dimensiones nanométricas, es decir, áreas de tamaño indefinidos pero espesor en el orden de los nanómetros; y de nanotubos cuando se tiene una sola dimensión a escala nanométrica. Existen tres categorías básicas de estos materiales desde el punto de vista comercial y de desarrollo: óxidos metálicos, nanoarcillas y nanotubos de carbono. Sin embargo, son las nanopartículas de óxidos metálicos los que han avanzado más desde el punto de vista comercial [Durán, 1999; Walsöe, 2004; Sánchez, 2006].

1.1.2.1 Nanopartículas

Las nanopartículas se consideran como una de las aplicaciones más inmediatas de la nanotecnología con productos que ya están presentes en el mercado. Son conocidas como materiales de *dimensión cero* porque sus tres dimensiones se ubican en la escala de los nanómetros. Uno de los factores más significativos que afecta a las propiedades de las nanopartículas y a su interacción con otros materiales, es su relación área superficial-volumen, que produce un incremento de la actividad de los átomos superficiales de la partícula en relación a los que se encuentran en su interior, mejorando en el caso de catalizadores nanoparticulados su actividad catalítica (Sánchez, 2006).

La alta reactividad que tiene la superficie de las nanopartículas puede impactar en seres vivos o alterar los procesos del ecosistema, es por esto que un informe de la Royal Society & The Royal Academy of Engineering sugiere que en aplicaciones de remediación ambiental como lo es la utilización de nanopartículas en la descontaminación del agua o en la dilución de contaminantes, se prohíba el uso de nanopartículas que no estén fijadas a una matriz, mientras no se evalúen y demuestren sus potenciales riesgos (Foladori e Invernizzi, 2005).

1.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

La síntesis de nanopartículas se efectúa mediante numerosas rutas de las cuales, se mencionan a continuación sólo algunas agrupándolas por el tipo de proceso que las genera.

1.2.1 SÍNTESIS A PARTIR DE UNA FASE GASEOSA

Las síntesis a partir de una *fase gaseosa* incluyen diversos métodos como, por ejemplo, el de plasma, el de ablación-láser, o el de pulverización térmica. Esta última consiste en fundir polvos aglomerados cristalinos, acelerarlos contra un sustrato y evaporarlos en un solo paso. El calentamiento y la solidificación ocurren a velocidades altas lo cual permite la formación de estructuras nanocristalinas con presencia de material amorfo, debido a esto se debe mantener en lo posible la estructura cristalina durante todo el proceso para conseguir las propiedades deseadas en el producto final. En la síntesis por pulverización térmica se controla el tamaño de partícula a través de parámetros como la temperatura, la velocidad de evaporación y el gas de trabajo. La principal ventaja de este método es la baja contaminación que se produce durante la síntesis y menor tamaño de partícula si se controla adecuadamente las variables del método, mientras que su mayor desventaja son sus altos costos energéticos [Walsöe, 2004; Sánchez, 2006].

1.2.2 PROCESOS MECÁNICOS

Las técnicas de abrasión y de molienda son las más antiguas, la reducción de tamaño de los polvos gruesos hasta partículas finas se realiza en molinos de bolas de tipo planetario o rotatorio, siendo posible moler partículas metálicas o materiales inorgánicos. Los problemas que presenta este método son la posible contaminación de las partículas con el material del molino y las bolas y, la falta de homogeneidad de las partículas fragmentadas. Además, se requiere una alta energía de molienda que puede inducir reacciones químicas que afecten las propiedades del producto final y la eficiencia del proceso disminuye conforme el tamaño de partícula es más pequeño. El tiempo de molienda depende de factores como, la cantidad de polvo, la reducción de tamaño deseada, el tamaño de las bolas del molino y de las revoluciones por minuto con las que trabaje el equipo [Walsöe, 2004; Sánchez, 2006].

1.2.3 MÉTODOS QUÍMICOS VÍA HÚMEDA

Mediante estos métodos se consiguen polvos nanométricos de alta pureza química, con tamaño y morfología específica, obteniéndose mezclas más uniformes y homogéneas. Además, permiten un mejor control del proceso y disminuir la temperatura de síntesis (Sánchez, 2006). Los métodos químicos por vía húmeda más conocidos y utilizados son el método Sol-Gel, el método de Pechini y el método de precipitación controlada que será estudiado en la sección 1.4.

1.2.3.1 Método Sol-Gel

Este método consiste en preparar una solución coloidal líquida, que contenga iones metálicos disueltos. Las reacciones de hidrólisis forman una solución organometálica o sol, compuesta por cadenas poliméricas de iones metálicos y

oxígeno. A partir de esta solución se forman partículas de óxido amorfo, las cuales producen un gel rígido. Las temperaturas de sinterizado que se aplican en el este método son bajas debido a que los polvos son altamente reactivos. Entre las ventajas que se reportan para el método Sol-Gel es la obtención de polvos muy finos con alta pureza, homogeneidad, grado de aglomeración muy bajo y control de la cristalinidad. Las desventajas que tiene son: materias primas costosas y de difícil manipulación, ya que estas pueden ser tóxicas; trazas remanentes de compuestos de carbono en el óxido sintetizado provenientes de reactivos empleados en la síntesis, aún después del tratamiento térmico y tiempos de reacción prolongados [Walsøe, 2004; Alvarado y Aguilar, 2006; Sánchez, 2006].

1.2.3.2 Método de Pechini

Este método consiste en la formación de “quelatos” en sistemas donde se disuelven sales de los cationes metálicos en un medio acuoso que contiene un ácido carboxílico normalmente ácido cítrico; posteriormente se forma una resina polimérica de alta viscosidad mediante reacciones de poliesterificación con un polialcohol, usualmente el etilenglicol. Esta resina posibilita la obtención de partículas finas. Las ventajas de este método son: control preciso de la estequiometría, mezcla uniforme de multicomponentes en escala molecular, homogeneidad del producto. Por otra parte, una de las desventajas del método de Pechini es la posible formación de aglomerados [Mosquera *et al.*, 2006; Sánchez, 2006].

1.3 ÓXIDO DE CINCO: CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES

1.3.1 PROPIEDADES FÍSICAS

El óxido de cinc es una sal inorgánica de color blanco sin olor. En la Tabla 1.1 se presentan las propiedades físicas del óxido de cinc más relevantes.

Tabla 1.1. Propiedades físicas del ZnO

Propiedad	Símbolo (unidades)	Valor
Temperatura de fusión	Tf (K)	> 2250
Densidad	ρ (kg·m ⁻³)	5675
Entalpía de formación	ΔH (Jmol ⁻¹)	6.5x10 ⁵
Entropía de formación	ΔS (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	100
Calor específico	Cp (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	41
Gap (300 K)	Eg (eV)	3.35

(Tena, 2004)

1.3.2 ESTRUCTURA CRISTALINA

La diferencia de electronegatividades entre el cinc y el oxígeno produce un alto grado iónico en su enlace, esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo wurtzita. En dicha estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de cinc se

encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa (Tena, 2004). Esta característica se puede apreciar con claridad en la Figura 1.1.

La estructura cristalina del ZnO tipo wurtzita se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de cinc apilados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red de esta estructura, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$, y volumen de celda unitaria $V = 47.77 \text{ \AA}^3$ [Tsvigunov, 2001; Tena, 2004].

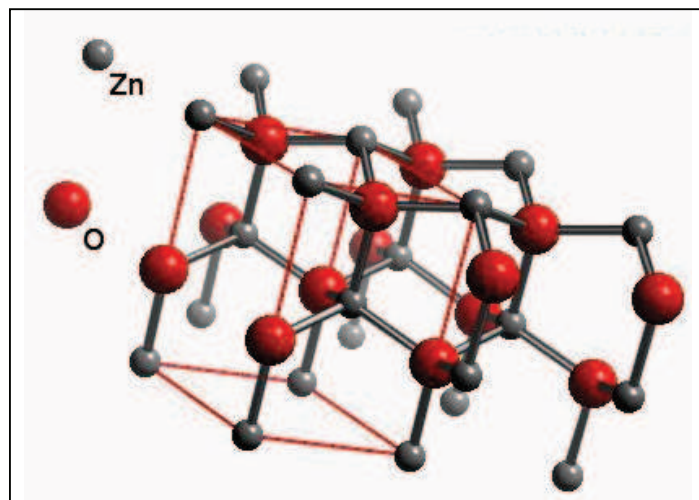


Figura 1.1. Estructura cristalina del ZnO tipo wurtzita (cincita)
(Winter, 2009)

A través de un método hidrotermal aplicado al ZnO a una presión de 10 GPa y a una temperatura de 200 °C, se registró una transición polimórfica con una modificación estructural y, después de reducir la presión a la presión atmosférica, persistió una fase con una estructura del tipo de NaCl con el parámetro $a = 4.280 \text{ \AA}$, densidad estimada de $6,892 \text{ g/cm}^3$ y $V = 78,4 \text{ \AA}^3$. Este método también utiliza un catalizador de NH_4Cl con la finalidad de transformar una estructura de un volumen-centrado a una estructura cúbica centrada en las caras. (Tsvigunov, 2001).

1.3.3 APLICACIONES

1.3.3.1 Aplicaciones de las partículas de ZnO

Las partículas de ZnO presentan una amplia absorción a la radiación ultravioleta (mucho mejor que el TiO_2) y una biocompatibilidad superior a los filtros UV orgánicos tales como benzofenona u otros. La excelente absorción de rayos UV del ZnO puede ser utilizada en cosméticos, pinturas, barnices y plásticos. El desempeño del ZnO en cuanto a la absorción de rayos UV, está determinado principalmente por las propiedades de los polvos de ZnO, como el tamaño de las partículas, morfología, nivel de la aglomeración, estructura y pureza química.

En el campo industrial, entre las aplicaciones más tradicionales del ZnO se puede mencionar la utilización de este óxido como activador en el proceso de vulcanización en la industria de cauchos o su uso como pigmento en la producción de pinturas presentando ventajas sobre el “plomo blanco” (carbonato básico de plomo) debido a su baja toxicidad. Además, las aplicaciones basadas en las propiedades semiconductoras, fotoconductoras y piezoeléctricas del óxido de cinc han mantenido el interés y la investigación de este material desde la década de 1970. Gracias a estas propiedades es usado en transductores, sensores de gas, material transparente para electrodos (en LED's y celdas solares) y dispositivos piezoeléctricos. El ZnO con ciertos aditivos presenta un comportamiento característico corriente-tensión altamente no-ohmico, por esta razón es empleado como elemento principal en la fabricación de ferritas y varistores [Tena, 2004; Andrade, *et al.*, 2006; Cao *et al.*, 2006].

1.3.3.2 Aplicaciones de las nanopartículas de óxido de cinc

Las nanopartículas de óxido de cinc comparadas con partículas de mayor tamaño del mismo compuesto presentan propiedades adicionales y mejoradas, como ejemplo de estas propiedades se puede mencionar, mayor flexibilidad y transparencia [Cremades, 2006; Sánchez, 2006].

a) Cremas antisolares

Las cremas de protección solar con nanopartículas de óxido de cinc presentan varias ventajas frente a las cremas antisolares tradicionales ofreciendo una elevada protección contra la luz ultravioleta y una excelente apariencia estética (Estiic, 2009).

Los electrones en el óxido de cinc o de titanio no están ligados a átomos concretos sino que forman parte del conjunto del cristal disponiendo de varios niveles de energía, favoreciéndose con ello la absorción de diferentes radiaciones. Sin embargo, existe una longitud de onda característica para cada material por encima de la cual el material no puede absorber la luz sino que requiere una aportación adicional de energía. Esta longitud de onda en el ZnO permite absorber prácticamente la radiación procedente de todo el espectro de luz ultravioleta, pero si estos compuestos se encuentran en la condición de nanopartículas permiten un espectro de mayor protección contra la luz ultravioleta (Esttic, 2009).

Las antiguas cremas de protección solar no solo bloqueaban la luz ultravioleta sino que dispersaban la luz visible, dando a la crema un color blanquecino. Las partículas de ZnO normalmente tienen tamaños mayores a los 200 nm y dispersan las longitudes de onda del espectro visible (380-750 nm) originando el color blanco. En contraste, las nanopartículas de estos mismos compuestos son transparentes debido a que su diámetro es menor a la longitud de la luz visible, razón por la cual desde el punto de vista estético son mucho más convenientes (Esttic, 2009).

El desarrollo del uso de nanopartículas en el sector de la cosmética tiene un gran potencial, así L'Oréal, empresa que dedica unos \$600 millones de dólares de sus \$17000 millones de ingresos anuales a la investigación, lidera actualmente las patentes del sector nanotecnológico. Pero otros rivales, como Procter&Gamble, Estée Lauder, Christian Dior y Shiseido también incorporan nanopartículas en sus productos. Es importante mencionar que permanece vigente una gran

controversia en cuanto a la toxicidad de este tipo de productos, prohibiendo en algunos países su fabricación a la espera de informes toxicológicos fiables. Por lo tanto, este factor determinará el desarrollo comercial de estas cremas (Esttic, 2009).

b) Modificación de pinturas y barnices

La incorporación de nanopartículas de óxido de cinc en pequeñas proporciones mejoran de manera significativa las propiedades finales de las pinturas y barnices. Estudios de laboratorio han demostrado que la adición de partículas de ZnO mejora el comportamiento de los recubrimientos frente a la radiación ultravioleta, mientras que la adición de alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2) mejora el comportamiento frente al rayado. Además, si estas partículas están en el orden de los nanómetros no disminuyen la transparencia, el brillo o la flexibilidad de las pinturas y barnices (Esttic, 2009).

1.4 PRECIPITACIÓN A PARTIR DE DISOLUCIONES SOBRESATURADAS

Los materiales obtenidos mediante su precipitación en disoluciones sobresaturadas poseen características, como uniformidad, tamaño, morfología, composición, estructura interna, fase cristalina, naturaleza de su superficie, estado de agregación, etc., que pueden modificarse con el fin de satisfacer los requerimientos específicos exigidos en sus aplicaciones. No obstante, los principios que originan el fenómeno de precipitación no son conocidos en su totalidad, limitando de esta manera establecer una relación entre las condiciones termodinámicas estables y la cinética favorable para la formación de cristales de tamaño nanométrico (Luna y Mendoza, 2008).

1.4.1 EQUILIBRIO DE PRECIPITACIÓN

El equilibrio de precipitación constituye un equilibrio heterogéneo, que implica la transferencia de materia entre una fase sólida y otra líquida que están en contacto. La fase líquida contiene una disolución de iones, mientras que la fase sólida se genera *in situ*. Según el sentido en que se produce la transferencia de masa, el equilibrio heterogéneo puede tomar dos denominaciones diferentes; si la transferencia ocurre en el sentido líquido-sólido, se tiene un equilibrio heterogéneo de precipitación; en cambio, si el sentido de la transferencia se da en sentido inverso, sólido-líquido, se trata de un equilibrio heterogéneo de solubilización. En ambas situaciones el equilibrio es dinámico, debido a que los procesos de solubilización y precipitación se producen simultáneamente en la interfase sólido-líquido, estos procesos alcanzan el equilibrio cuando sus velocidades llegan a igualarse (Silva y Barbosa, 2002).

1.4.1.1 Solubilidad y producto de solubilidad

Es preciso definir el concepto de solubilidad para entender mejor el comportamiento de los equilibrios de precipitación, debido a que por insoluble que sea un sólido, éste se encuentra en equilibrio dinámico con sus iones en disolución. Se define la solubilidad como la concentración de soluto en una disolución saturada, suele expresarse en g L^{-1} , mol L^{-1} o $\text{g}/100 \text{ mL}$, y es una característica de cada soluto para cada valor de temperatura. Una disolución se considera saturada cuando una cantidad dada de solvente no acepta más soluto en su seno, a una temperatura determinada. Mientras que una disolución sobresaturada es aquella donde la concentración del soluto disuelto es superior a la máxima concentración admitida (equilibrio inestable). La ecuación [1.1], expresa el equilibrio entre la precipitación y el proceso inverso de disolución de un sólido iónico, y la ecuación [1.2] indica la constante que regula este equilibrio, K_S^T , conocida como producto de solubilidad termodinámico (Silva y Barbosa, 2002).



$$K_S^T = a_{Me^{m+}}^x \cdot a_{Ne^{n-}}^y \quad [1.2]$$

Donde:

$a_{Me^{m+}}$: actividad molar en equilibrio del ión M^{m+}

$a_{Ne^{n-}}$: actividad molar en equilibrio del ión N^{n-}

Las sales poco solubles en su mayoría se disocian completamente en disoluciones acuosas saturadas. Esto no implica que toda la sal se disuelve sino que la poca cantidad que forma parte de la disolución es la que se disocia completamente. Es por esto que las disoluciones de iones de sustancias poco solubles se pueden considerar como diluidas y se puede expresar la constante K_S^T en función de las concentraciones (mol L^{-1}), como se muestra en la ecuación [1.3] [Skoog *et al.*, 1995; Silva y Barbosa, 2002].

$$K_S = [M^{m+}]^x [N^{n-}]^y \quad [1.3]$$

Donde:

K_S : producto de solubilidad

$[M^{m+}]$: concentración del ión M^{m+}

$[N^{n-}]$: concentración del ión N^{n-}

x: coeficiente estequiométrico del ión M^{m+} .

y: coeficiente estequiométrico del ión N^{n-} .

La solubilidad de una sustancia está determinada por las concentraciones de los iones divididas para sus coeficientes estequiométricos, como se expresa en la ecuación [1.4] (Silva y Barbosa, 2002).

$$S_{M_m N_n} = \frac{[M^{m+}]}{x} = \frac{[N^{n-}]}{y} \quad [1.4]$$

Al sustituir esta expresión en la ecuación [1.3], se deduce la ecuación [1.5], que indica la relación que existe entre la solubilidad y el producto de solubilidad, en función de la relación estequiométrica entre los iones que participan en el equilibrio de precipitación (Silva y Barbosa, 2002).

$$S_{M_x N_y} = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}} \quad [1.5]$$

1.4.2 PRECIPITACIÓN EN DISOLUCIONES HOMOGÉNEAS

Para iniciar la precipitación, una disolución sobresaturada necesita sobrepasar una barrera de energía para la formación de una nueva fase, esta barrera se expresa como una sobresaturación crítica. Para caracterizar el nivel de sobresaturación de una solución, se introduce un parámetro adimensional conocido como sobresaturación relativa β , el cual está definido como la actividad real a del soluto y su actividad en el equilibrio a_e en la solución. Esta definición se expresa en la ecuación [1.6] [Rodríguez, 1999; Luna y Mendoza, 2008].

$$\beta = \left(\frac{a}{a_e} \right) \quad [1.6]$$

Como ya se mencionó anteriormente, para disoluciones diluidas las actividades pueden ser sustituidas por concentraciones, de tal modo que se reemplaza, a , por la concentración real del soluto, C , y a_e , por la concentración crítica de solubilidad del sistema, C_{Sol} , como se muestra en la ecuación [1.7]. La concentración C_{Sol} , se refiere a la concentración de equilibrio del soluto en una disolución saturada, es decir, la solubilidad [Valcárcel y Gómez, 1990; Luna y Mendoza, 2008].

$$\beta = \left(\frac{C}{C_{Sol}} \right) \quad [1.7]$$

Si $\beta > 1$, se considera a la disolución como sobresaturada, si $\beta = 1$, se dice que la disolución ha alcanzado su saturación, mientras que si $\beta < 1$, la disolución estaría por debajo de la saturación. Se puede inducir controladamente la sobresaturación de una disolución mediante la variación de la solubilidad de un soluto determinado. Esta variación se consigue de diversas formas, como por ejemplo, mediante la temperatura o el pH de la disolución, por la aplicación de altas presiones o la adición de otro soluto, o por el aumento de la concentración de las especies en solución, C , por la evaporación del solvente o por su generación in situ a través de reacciones químicas (Luna y Mendoza, 2008).

La forma más utilizada en la precipitación de partículas de tamaño nanométrico en una disolución, se da por medio de la sobresaturación de la disolución a través de la adición de un reactivo, el cual induce a la generación de reacciones químicas en el sistema. El nivel de sobresaturación y su avance con el tiempo se pueden controlar con la manipulación de la cinética de las reacciones químicas implicadas a través del cambio de las concentraciones, de la naturaleza de los reactivos, de la temperatura o del pH de la solución (Luna y Mendoza, 2008). La precipitación por adición de un agente precipitante, puede ser estudiada como un fenómeno físico si se considera la precipitación como la aparición de una nueva fase sólida, que incluye los procesos de nucleación, crecimiento cristalino y envejecimiento (Valcárcel y Gómez, 1990).

1.4.3 NUCLEACIÓN

La formación de núcleos es un proceso espontáneo donde los “monómeros” o “unidades químicas” del soluto se asocian cuando estos colisionan unos con otros. Esta asociación o incorporación entre monómeros es reversible y estos pueden volver a disiparse en la solución. A niveles bajos de sobresaturación, se reduce el número de colisiones efectivas entre dichos monómeros, lo que provoca

que los núcleos formados adquieran tamaños muy pequeños y tiendan a redisolverse, estos núcleos diminutos se conocen como *núcleos subcríticos*. Si el incremento del nivel de sobresaturación del sistema es suficientemente alto, la elevación del número de colisiones por unidad de tiempo hace que el núcleo crezca irreversiblemente superando su tamaño crítico. [Unizar, 2006; Luna y Mendoza, 2008]. Las Figuras 1.2a y 1.2b, indican la formación de núcleos a niveles altos y bajos de sobresaturación, respectivamente.

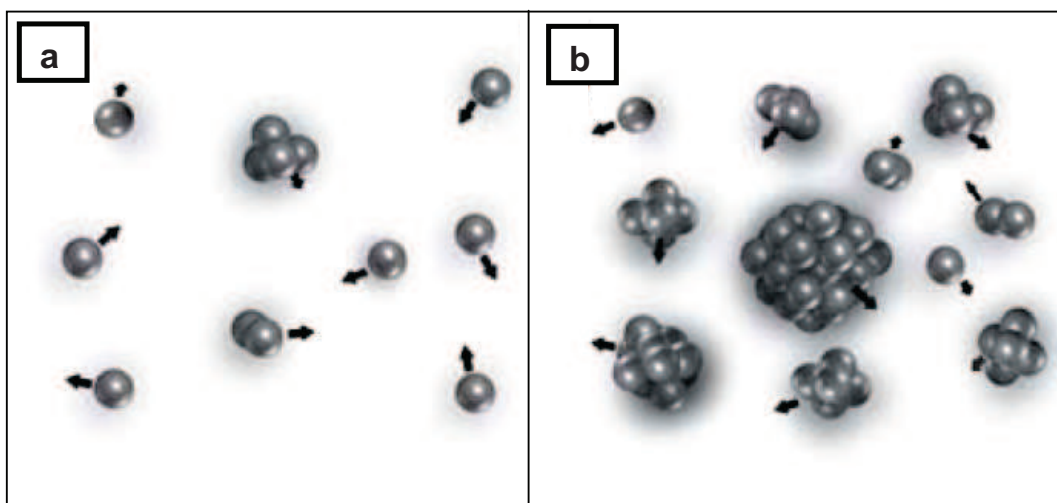


Figura 1.2. Representación esquemática de la formación de núcleos en solución: a) A niveles bajos de sobresaturación y b) a niveles altos de sobresaturación.
(Luna y Mendoza, 2008)

La etapa de nucleación influye decisivamente en las características del precipitado obtenido. El número y tamaño de los cristales que se formarán, su distribución, su morfología e incluso su estructura, dependen en gran medida de la nucleación. Por lo tanto, parámetros que influyen en la nucleación, como son la sobresaturación y la temperatura han de controlarse con el fin de conseguir un precipitado con unas características determinadas (Torrent, 2004).

En la nucleación homogénea o espontánea la partícula mínima está constituida por las mismas especies que van a constituir el futuro cristal (Sanchis, 2008). En la Figura 1.3, se observan las etapas de formación de un núcleo homogéneo.

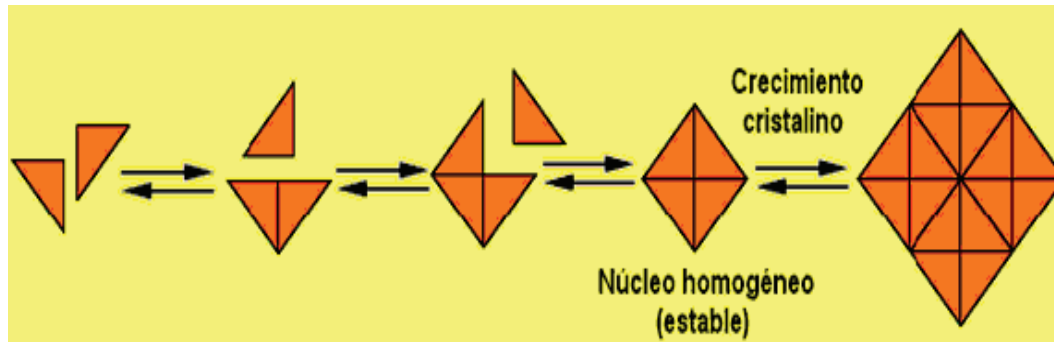


Figura 1.3. Ilustración de la nucleación homogénea: Etapas de formación de un núcleo homogéneo.
(Sanchis, 2008)

1.4.3.1 Teoría clásica de la nucleación

Es necesario considerar a la teoría clásica de la nucleación como un primer acercamiento a los fenómenos involucrados en la precipitación de disoluciones homogéneas. A continuación se presentan las consideraciones termodinámicas y las consideraciones cinéticas que conforman la teoría clásica de la nucleación.

a) Consideraciones termodinámicas

La teoría clásica de nucleación plantea que la formación de un núcleo crítico requiere superar una barrera energética, a causa de la aparición de una energía superficial. Si algún núcleo es capaz de superar la barrera, entonces crecerá para formar la nueva fase. Esta teoría utiliza magnitudes macroscópicas, como la tensión superficial o interfacial (γ), y el tamaño del núcleo es tratado como una magnitud continua. La variación de la energía libre de Gibbs, producto de la formación del núcleo puede escribirse como un balance entre la energía libre debida a la formación del volumen V del núcleo, ΔG_{Vol} (cantidad negativa cuando la solución esta sobresaturada), y la energía libre superficial, que corresponde a la formación de la nueva superficie a del núcleo, ΔG_{Sup} (cantidad positiva) [Torrent,

2004; Luna y Mendoza, 2008]. De este modo se puede escribir la energía libre de Gibbs, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta G_{Vol} + \Delta G_{Sup} = -\frac{V}{\Omega} k_B T \ln \beta + \gamma a \quad [1.8]$$

Donde:

- Ω : volumen molecular del material precipitado
- k_B : constante de Boltzmann
- T: temperatura
- β : relación de sobresaturación
- γ : energía superficial libre por unidad de área

Para simplificar la ecuación [1.8] se considera un único un valor γ para describir la energía libre en toda la superficie del núcleo. Además, asumiendo que los núcleos son esféricos y de radio r , la ecuación [1.8], se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3\Omega} k_B T \ln \beta + 4\pi r^2 \gamma \quad [1.9]$$

Tomando como base la ecuación [1.9], se conoce que en disoluciones no sobresaturadas es decir, $\beta < 1$, ΔG siempre es positiva y crece con el radio de los núcleos, de manera que la precipitación química en estas condiciones no es espontánea. En disoluciones sobresaturadas ($\beta > 1$), la competencia entre los términos de superficie y de volumen inducen a que ΔG presente un máximo positivo ($\Delta G_{m\acute{a}x}$), cuando el radio de núcleos alcanza un valor crítico $r = r_{crit}$, de acuerdo con la Figura 1.4. Este máximo relativo de energía es la *energía de activación de la nucleación* (Luna y Mendoza, 2008). El tamaño crítico que los núcleos deben alcanzar, antes de que la disminución de la energía libre debido a la precipitación sea mayor que el aumento de la energía de superficie, evita su tendencia a ser disuelto (Unizar, 2006).

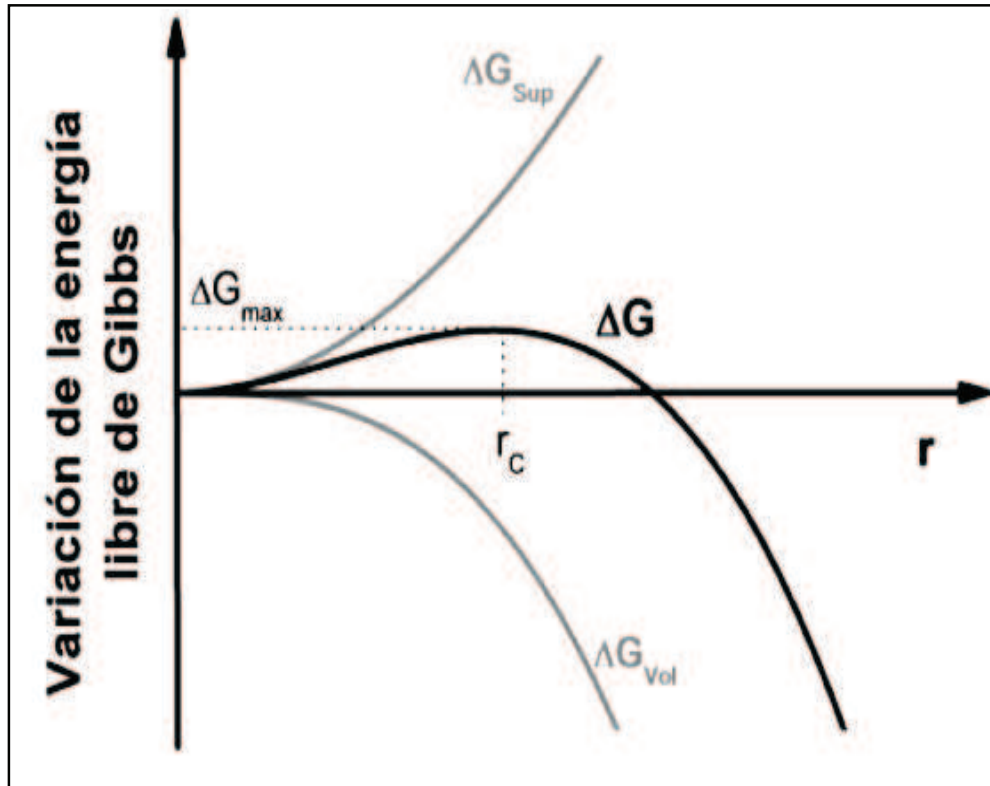


Figura 1.4. Dependencia de la variación de la energía libre de Gibbs asociada a la formación de un núcleo esférico, con respecto a su radio r en una solución sobresaturada. (Luna y Mendoza, 2008).

El valor del radio crítico de los núcleos generados, r_{crit} , se calcula introduciendo en la ecuación [1.9] la condición de punto crítico, ecuación [1.10], para obtener la ecuación [1.11].

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad [1.10]$$

$$r_{crit} = \frac{2\gamma\Omega}{k_B T \ln \beta} \quad [1.11]$$

Adicionalmente, conocido el radio crítico es posible calcular ΔG_{max} como lo expresa la ecuación [1.12].

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\Omega^2\gamma^3}{3[k_B T \ln \beta]^2} = \frac{4\pi\gamma r_{\text{crit}}^2}{3} \quad [1.12]$$

Según esta teoría, la estabilidad de los núcleos en solución depende de su tamaño. Una vez generado un núcleo como consecuencia de la sucesión continua de colisiones efectivas de las unidades de soluto, la energía libre de Gibbs debe reducirse. Por lo tanto, si el volumen del núcleo generado es inferior al volumen crítico, $r < r_{\text{crit}}$, su disolución es enérgicamente favorable, y si el núcleo adquiere un volumen mayor al volumen crítico, $r > r_{\text{crit}}$, es muy probable que este núcleo crezca espontánea e irreversiblemente (Luna y Mendoza, 2008).

1.4.4 CRECIMIENTO CRISTALINO

Una vez iniciada la nucleación el sistema puede evolucionar con el crecimiento de los núcleos formados, como se indica en la Figura 1.5. Los componentes que el cristal necesita para crecer se difunden hacia los núcleos y se incorporan gradualmente en lugares especialmente favorecidos. Esta etapa de crecimiento a la vez puede estar acompañada de la formación de nuevos núcleos, provocando la conformación de cristales con diferente tamaño, [Rodríguez, 1999; Sanchis, 2008].

En el crecimiento cristalino están involucrados los siguientes procesos: **transporte de materia**, donde la difusión y/o convección se da desde la disolución sobresaturada hacia el cristal y, **reacción superficial**, que es una etapa donde ocurre la incorporación gradual de las unidades al cristal. El proceso más lento controla la velocidad de crecimiento. En disoluciones concentradas la etapa controlante es la difusión y, la distancia a la cual se puede transportar la materia depende de la velocidad de difusión y del tiempo que se dispone. Por otra parte, en disoluciones diluidas la etapa controlante es la incorporación, donde el material que se encuentra demasiado lejos de un núcleo no se difunde hacia dicho núcleo, sino que forma otro independiente. En conclusión, la competencia

entre nucleación y crecimiento de los núcleos es el que determina el tamaño de las partículas [Valcárcel y Gómez, 1990; Unizar, 2006; Sanchis, 2008].

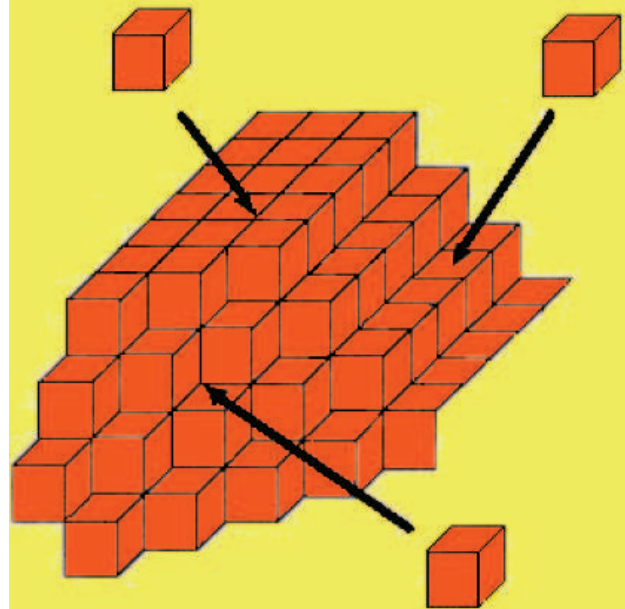


Figura 1.5. Ilustración del crecimiento cristalino (Sanchis, 2008)

1.4.5 EVOLUCIÓN DE LA RELACIÓN DE SOBRESATURACIÓN DURANTE LA PRECIPITACIÓN DE PARTÍCULAS EN UNA DISOLUCIÓN HOMOGÉNEA

Los procesos de nucleación y crecimiento (por difusión) disminuyen el grado de sobresaturación de la solución considerablemente. En consecuencia, la estabilidad de los núcleos en solución cambia continuamente con el tiempo, debido a que el radio crítico depende en gran medida de la relación de sobresaturación, β . Los estudios realizados por LaMer y Dinegar sobre el cambio que presenta la sobresaturación de disoluciones de azufre con el tiempo durante la precipitación partículas coloidales, permitieron que en 1950 propusieran un modelo que describe cómo la concentración de las especies en solución, C , cambia con el tiempo a medida que se desarrollan las diferentes etapas de

formación de las partículas (Luna y Mendoza, 2008). En la Figura 1.6 se representa un resultado de dicho modelo.

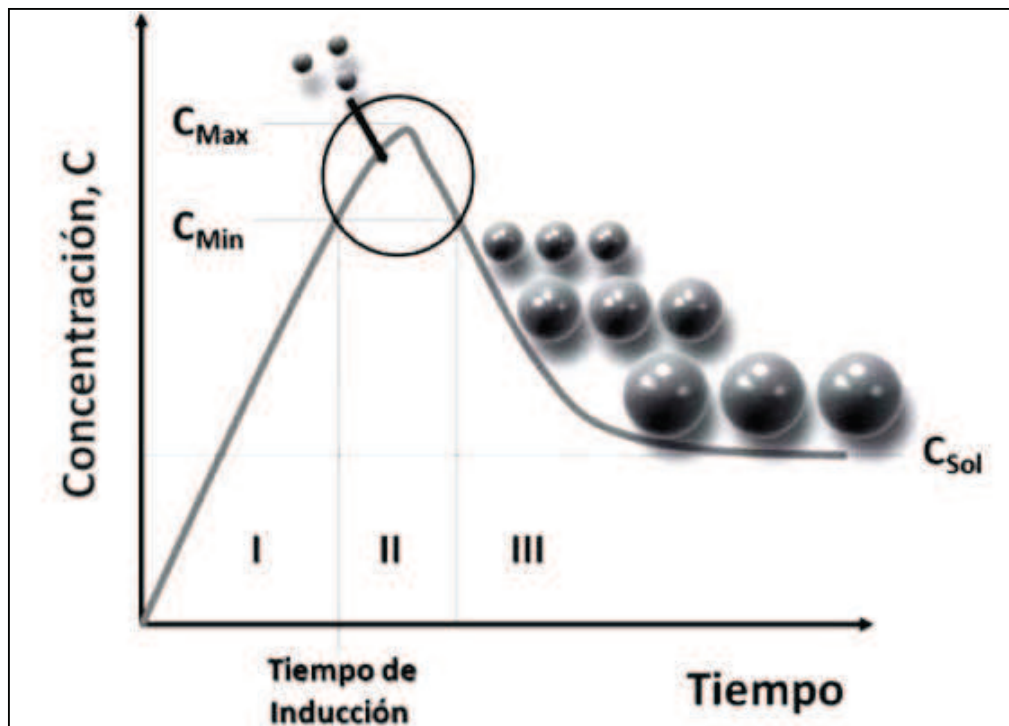


Figura 1.6. Modelo de LaMer-Dinegar: Dependencia de la concentración de las especies primarias en solución, C , con el transcurso del tiempo durante la cristalización de partículas en una solución homogénea. Pueden distinguirse tres etapas: I) prenucleación, II) nucleación, III) crecimiento por difusión.
(Luna y Mendoza., 2008)

En la precipitación la inducción o prenucleación constituye la primera etapa (I) y, corresponde a un período donde se forman complejos a partir de los cationes en solución. En esta etapa la concentración C aumenta en función del tiempo hasta llegar a su valor mínimo de sobresaturación C_{Min} , valor necesario para iniciar la formación de núcleos con radios $r > r_{crit}$. Este instante es conocido como *tiempo de inducción*, y marca el inicio de la segunda etapa (II). A partir de este momento la disolución experimenta la transformación de un estado metaestable a uno inestable, iniciándose de este modo la nucleación. La energía necesaria para formar el núcleo se obtiene cuando el sistema ha sobrepasado las condiciones de

equilibrio para su formación, y es la sobresaturación la que permite sobrepasar el equilibrio [Unizar, 2006; Blanco, 2007; Luna y Mendoza, 2008].

En la segunda etapa ocurre simultáneamente la nucleación y el crecimiento, y conforme se desarrolla disminuye la concentración C hasta alcanzar un nuevo valor C_{Min} , tal y como se observa en la Figura 1.6. Es importante conocer que la nucleación solo puede ocurrir cuando la concentración de los complejos es mayor que el valor mínimo de sobresaturación C_{Min} . A continuación, se desarrolla la tercera etapa (III) en la que únicamente tiene lugar el crecimiento hasta que la concentración C alcanza valores cercanos al valor crítico de solubilidad, C_{Sol} , y $\beta \approx 1$. [Blanco, 2007; Luna y Mendoza, 2008].

A partir del modelo de LaMer y Dinegar se conoce que tiempos cortos de inducción conllevan a la formación de un gran número de núcleos y a una rápida disminución de la concentración, C , limitando así el crecimiento de las partículas por difusión. Mientras que, si el tiempo de inducción es largo, el número de núcleos formados es menor y la concentración del soluto disminuye lentamente hasta un valor C_{Sol} , lo que conlleva a un período de crecimiento más extenso y con el la formación de partículas de mayor tamaño [Blanco 2007; Luna y Mendoza, 2008]

En la etapa de crecimiento, dependiendo de las condiciones de síntesis, se pueden formar partículas primarias estables de tamaño nanométrico o partículas de mayor tamaño. En este último caso, el tamaño no sólo es consecuencia de un aumento de volumen por difusión, formándose comúnmente partículas monocristalinas, sino que el volumen promedio de las partículas aumenta a causa de procesos de agregación y coalescencia, los cuales inducen a un crecimiento secundario no tomado en cuenta en el modelo de LaMer y Denegar. En el crecimiento secundario, si las nanopartículas primarias se agregan con la misma orientación cristalográfica, se obtienen partículas monocristalinas de decenas o centenas de nanómetros. Si las nanopartículas primarias se ensamblan con orientaciones aleatorias o con alineamientos imperfectos, se obtienen partículas policristalinas (Luna y Mendoza, 2008).

En una solución altamente sobresaturada, la nucleación ocurre con mayor velocidad que el crecimiento de partículas, dando como resultado partículas sumamente pequeñas, pero esto a la vez podría favorecer al desarrollo de procesos secundarios de crecimiento por agregación irreversible. Mientras que, en una solución menos sobresaturada, la nucleación no se produce tan rápidamente y los núcleos pueden crecer para formar partículas de mayor tamaño (Wilches *et al.*, 2007).

Los iones en solución poseen un radio del orden de ángstroms (10^{-10} m) pero, en el proceso de formación de núcleos, las partículas alcanzan tamaños que van desde 1 nm a 1 μ m y, después de ocurrir el crecimiento, los productos finales pueden adquirir radios mayores a 1 μ m. Sin embargo, en una solución altamente sobresaturada, se producen partículas con radios menores a 1 μ m (10^{-6} m), lo cual obliga a clasificar a estos productos como suspensiones coloidales. Las partículas coloidales no se sedimentan por efecto de la gravedad ya que tienen una carga eléctrica superficial positiva o negativa que origina fuerzas de repulsión, y debido a su pequeño tamaño, su superficie por unidad de masa es mucho mayor que el de las partículas grandes (Pickering, 1980).

1.4.6 AGREGACIÓN DE PARTÍCULAS PRECIPITADAS

Existen dos tipos de agregaciones, la agregación primaria y la agregación secundaria. La primera agregación involucra la formación de nuevos cristales llamados cristales hijos, sobre las caras de los ya existentes, conocidos como cristales padres. La agregación secundaria consiste en la unión de cristales ya formados mediante enlaces débiles; en ocasiones existen sustancias que actúan como puente de unión entre cristal y cristal favoreciendo esta unión. Los inhibidores de la agregación secundaria son sustancias cargadas que se adsorben sobre las superficies de los cristales confiriéndoles una carga eléctrica del mismo signo. De modo que el proceso de unión para formar el agregado secundario se ve dificultado o impedido por la generación de repulsiones entre los

cristales (Sanchis, 2008). La agregación secundaria y su inhibición se representan en las Figuras 1.7A y 1.7B, respectivamente.

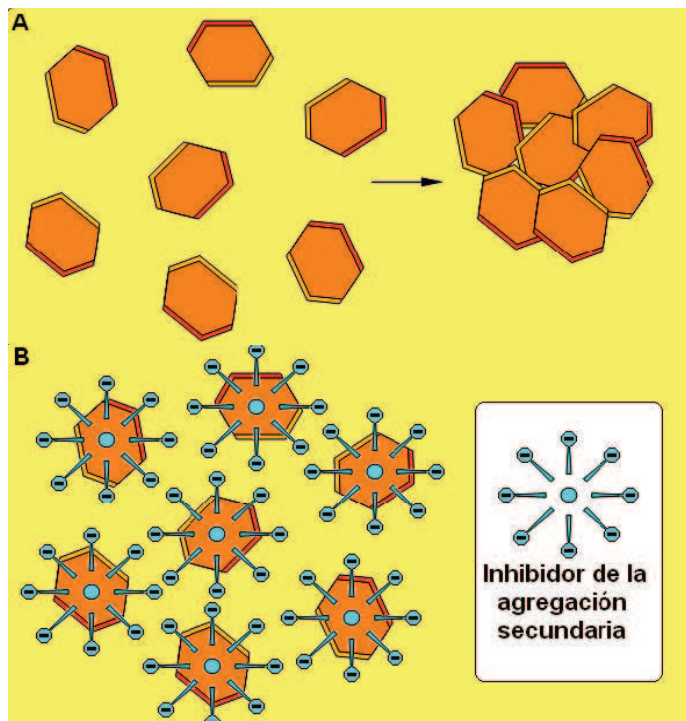


Figura 1.7. Ilustración de la agregación secundaria: (A) Esquema de agregación secundaria y (B) mecanismo de acción de los inhibidores de la agregación secundaria. (Sanchis, 2008)

1.4.7 NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA

En sistemas con sobresaturaciones inferiores al valor crítico puede tener lugar un mecanismo de nucleación heterogénea o inducida, en el cual la nueva fase requiere la presencia de partículas sólidas (nucleantes heterogéneos) capaces de atraer y retener en su superficie las especies que van a constituir el futuro cristal, como se indica en la Figura 1.8. En este caso, el núcleo presenta una composición diferente a la del resto del cristal. [Laitinen y Walter, 1982; Sanchis, 2008].

Todos los sistemas, especialmente los líquidos, contienen partículas extrañas de diferentes dimensiones como, por ejemplo, partículas de polvo, partículas de las paredes del recipiente, etc., las mismas que son muy difíciles de eliminar del sistema. Por esta razón, si no se aplican medidas especiales, los sistemas con sobresaturaciones menores al valor crítico para la nucleación homogénea, tienden a formar mediante nucleación heterogénea partículas de la nueva fase. Esta formación es facilitada por la superficie del nucleante heterogéneo, el cual actúa como catalizador de la nucleación (Grases *et al.*, 2000).

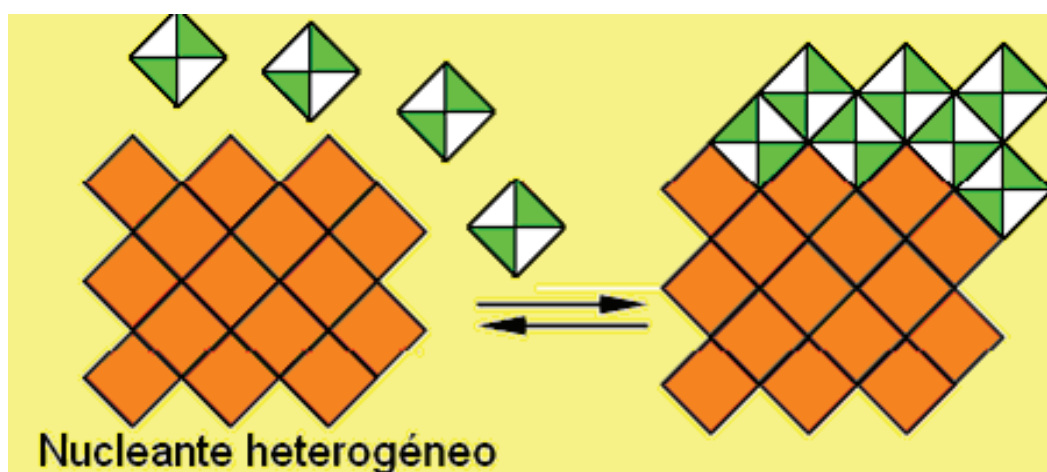


Figura 1.8. Ilustración de la nucleación heterogénea: Etapas de formación de un núcleo heterogéneo. (Sanchis, 2008)

El tratamiento teórico de este complicado mecanismo aún no se ha resuelto, es por ello que es difícilmente utilizado para describir cuantitativamente un sistema, incluso sistemas considerados simples como es el caso de la formación de una nueva fase en la superficie de una fase sólida estructuralmente bien definida, lo cual no ocurre muy a menudo pues las partículas nucleantes presentes en el sistema son ajenas a la fase sólida en formación (partículas de polvo, partículas de los recipientes, etc.) y, en casi en todos los casos, no se encuentran bien definidas estructuralmente, ni se conocen su composición química, su dimensión ni su origen. La capacidad nucleante de estas partículas depende en gran medida de la sobresaturación de la disolución, lo que quiere decir que un tipo de partículas es activado por una determinada sobresaturación y, al cambiar dicha

sobresaturación, se activan otro tipo de partículas. Estas condiciones no permiten que la nucleación heterogénea ocurra a una sobresaturación crítica determinada y bien definida (Grases *et al.*, 2000).

1.4.8 ENVEJECIMIENTO

El envejecimiento se refiere a todos los cambios estructurales de carácter irreversible que se producen en un precipitado, mientras la fase sólida cristalizada está en contacto con la disolución madre. Los cambios que se mencionan pueden ser: recristalización de las partículas primarias; sedimentación de las partículas primarias por recristalización en un estado aglomerado; envejecimiento térmico, o perfeccionamiento por agitación térmica de los iones formando una estructura más perfecta; transformación de una forma metaestable en otra forma más estable, y envejecimiento químico, incluyendo procesos que involucran cambios en su composición [Laitinen y Walter, 1982; Grases *et al.*, 2000].

La disminución de la superficie de un precipitado puede originarse de dos maneras: a través de la “maduración de Ostwald” o por medio de la “maduración interna de Ostwald” (Valcárcel y Gómez, 1990).

1.4.8.1 Maduración de Ostwald (Recristalización de partículas primarias)

La maduración de Ostwald (*Ostwald ripening*) que ocurre en la disolución, consiste en el aumento del tamaño de partícula a través de la transferencia de soluto desde las partículas pequeñas a las grandes. Este comportamiento se origina en respuesta a la necesidad del sistema de reducir la energía libre de Gibbs, con el fin de alcanzar una configuración más estable cercana al equilibrio termodinámico. Una de las formas de disminuir la energía libre es disminuir el aporte de la energía de superficie a la energía total del sistema. Ostwald fue quien primero observó que un precipitado recientemente formado experimenta una

maduración donde las partículas más pequeñas se disuelven, la solución se sobresatura, y los iones disueltos restablecen el equilibrio depositándose sobre los cristales más grandes. Debido a la tensión superficial las partículas pequeñas son mucho más solubles que las partículas grandes, es por esto que las partículas pequeñas actúan como nutrientes para las partículas más grandes. Aunque el tamaño de partícula aumenta con el tiempo y la temperatura, la velocidad de este proceso *disminuye* a medida que las partículas crecen y la distribución de tamaño de partícula se vuelve más estrecha [Uniovi, 2004; Hale *et al.*, 2005; Unizar, 2006].

En el envejecimiento se alcanza una mayor estabilidad y una mayor reducción del área superficial y de la energía. Consecuentemente, el número total de partículas del precipitado disminuye apreciablemente. Meehan y Chiu encontraron que para el bromuro de plata coloidal el número de partículas decrece a su 80-va parte durante el envejecimiento que tiene lugar entre los 2 minutos y un día (Laitinen y Walter, 1982).

En la Figura 1.9 la partícula más grande ubicada a la derecha, crece a expensas de las demás partículas pequeñas. Las flechas de color rojo indican la transferencia de materia a través de la disolución hacia la partícula más grande. Finalmente la configuración de una sola partícula es estable (Rump, 2008).

1.4.8.2 Maduración interna de Ostwald

La “maduración interna de Ostwald” consiste en la compactación de las partículas por la disolución del material de los vértices y aristas y su deposición en las oquedades. El material sobre los vértices y aristas es más soluble que el depositado sobre una cara plana del cristal, es por esto que partículas inicialmente irregulares, como por ejemplo los cristales dendríticos, disuelven sus aristas más imperfectas y los iones disueltos se desplazan alrededor del mismo cristal hasta rápidamente depositarse sobre zonas más planas del cristal, sin

llegar a difundirse al seno de la solución [Laitinen y Walter, 1982; Valcárcel y Gómez, 1990; Uniovi, 2004].

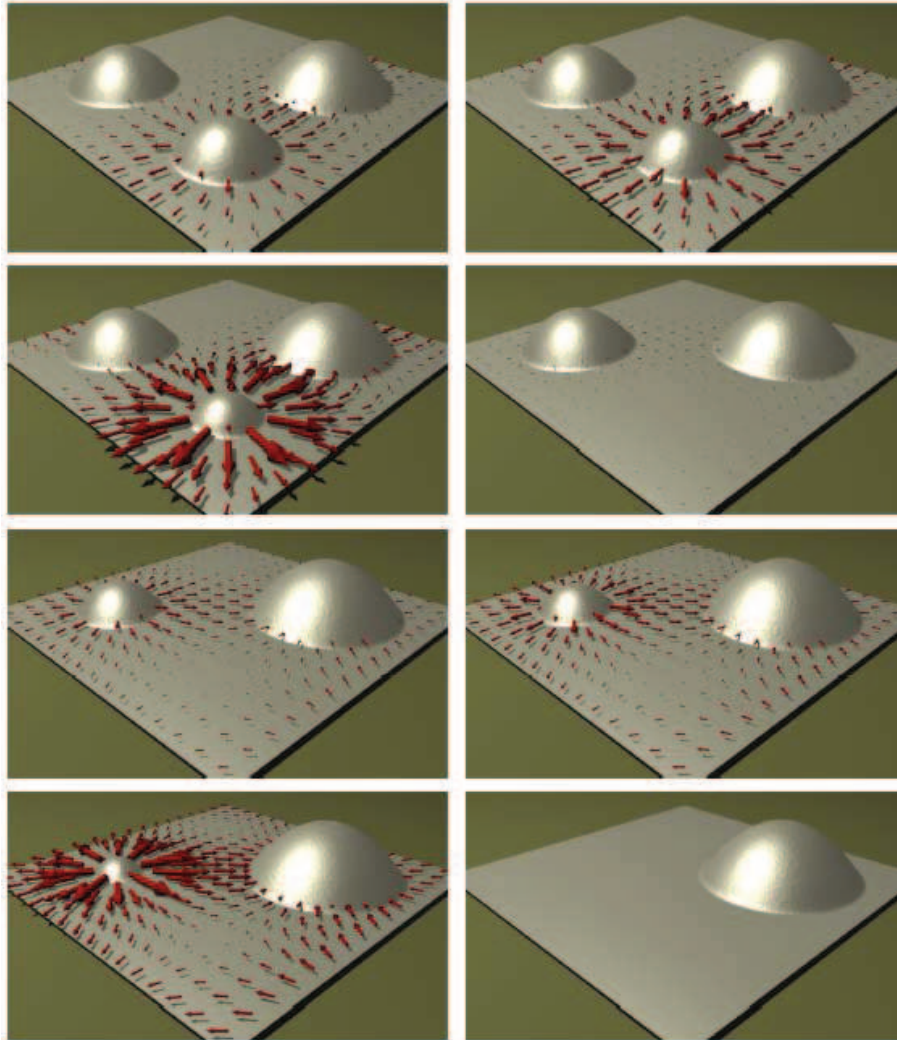


Figura 1.9. Maduración de Ostwald en una disolución. Crecimiento de partículas grandes por transferencia de materia desde las partículas pequeñas que se disuelven y precipitan sobre las partículas grandes.
(Rump, 2008)

1.4.8.3 Fenómenos de precipitación local

En un precipitado, mientras la fase sólida cristalizada esta en contacto con la disolución madre (envejecimiento), puede ocurrir un fenómeno de *precipitación*

local, en el cual se forman puentes sólidos entre partículas debido a la precipitación en los puntos de contacto de las mismas de sustancias solubles existentes en el seno de la disolución, favoreciendo de este modo la unión (formación de cuellos entre coloides). Esta precipitación local se puede explicar debido a que la solubilidad entre los puntos de contacto es baja en comparación con la solubilidad en las regiones próximas a la superficie de las partículas. La formación de puentes sólidos disminuye la superficie específica de las partículas y por lo tanto la energía superficial del sistema (Rodríguez, 1999). La Figura 3.10 esquematiza la formación de los cuellos entre las partículas coloidales durante el tiempo de envejecimiento.

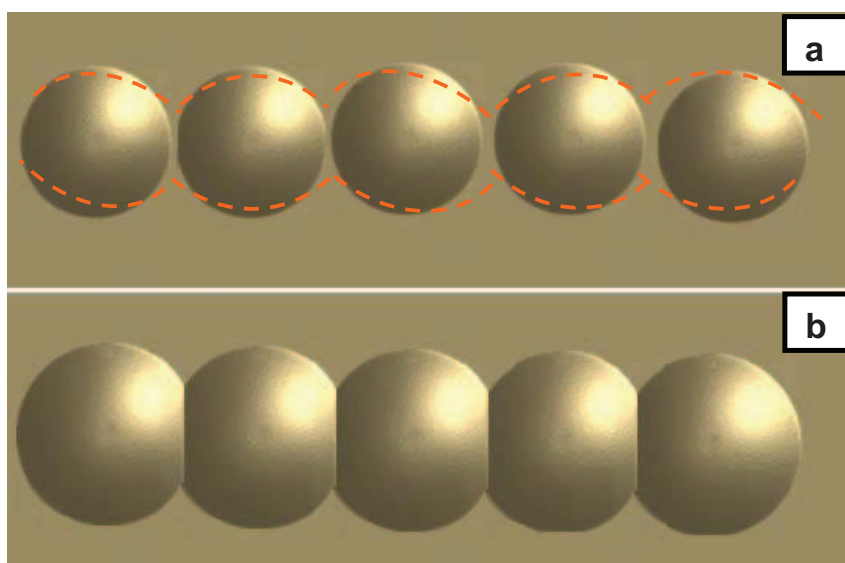


Figura 1.10. (a) Precipitaciones locales que pueden ocurrir en los puntos de contacto entre las nanopartículas y (b) formación de cuellos durante el envejecimiento.
(Rodríguez, 1999)

1.5 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA DE ÓXIDOS

El método de precipitación controlada, MPC, es un método químico que permite obtener partículas coloidales con superficies muy activas y con características morfológicas y estructurales predeterminadas a un bajo costo de procesamiento.

Sin embargo, en este método no es posible alcanzar alta homogeneidad ni estequiometría en el sistema [Cobo *et al.*, 2005; Sánchez, 2006]. La formación de polvos cerámicos con características predeterminadas en tamaño, morfología y estructura, así como la reproducibilidad de estos resultados, se consigue a través del conocimiento de los diferentes fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante el desarrollo del MPC, conocimiento que se adquiere mediante el análisis de curvas de valoración potenciométrica y la caracterización de la fase sólida del sistema (Montenegro *et al.*, 2006).

La información bibliográfica consultada [Rodríguez, 1999; Andrade *et al.*, 2006; Montenegro *et al.*, 2006] indica que el MPC utilizado para la síntesis de polvos cerámicos, específicamente de óxido de cinc, está compuesto por los procesos de *precipitación, lavado y tratamiento térmico*. Estos procesos tienen la finalidad de formar complejos precursores de cinc y transformarlos a óxido de cinc. En la Figura 1.11 se presenta un esquema que relaciona los procesos involucrados en el MPC con las diferentes etapas de obtención del óxido de cinc.

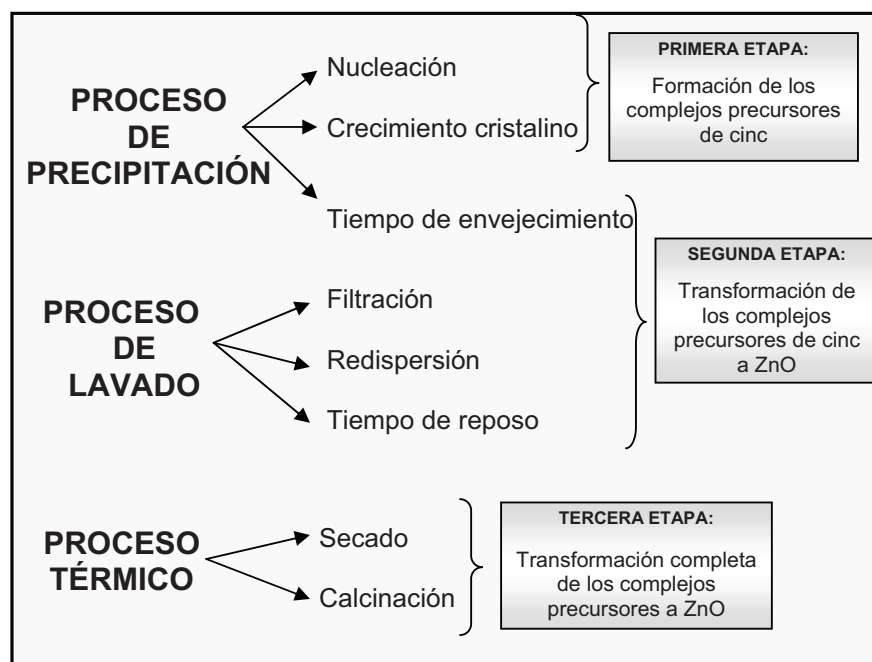


Figura 1.11. Esquema del método de precipitación controlada

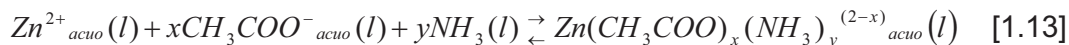
1.5.1 PROCESO DE PRECIPITACIÓN

En el proceso de precipitación participan esencialmente el precursor del óxido que se va a sintetizar, el disolvente y un agente que induce la precipitación (base débil o fuerte). Durante la evolución de este proceso se controlan las condiciones experimentales tales como, la naturaleza del precursor, su concentración en la disolución, el pH, la temperatura, la velocidad de adición del precipitante, la velocidad de agitación del sistema y el tiempo de envejecimiento, todo esto para modificar las propiedades y características del producto final [Rodríguez, 1999; Benítez, 2005].

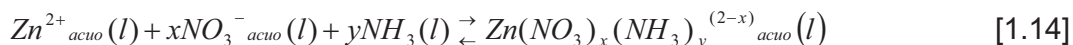
El proceso de precipitación consiste en la precipitación de una fase sólida en el seno de un líquido, partiendo de una fase líquida visualmente transparente con una saturación determinada por la sal precursora del catión de interés disuelta en la disolución, la cual se debe agitar continuamente para garantizar su homogeneidad. Durante la adición del precipitante la concentración de las especies químicas iniciales se modifica debido a la formación de nuevas especies en el sistema a causa de las reacciones fisicoquímicas que ocurren en él, por lo cual la solubilidad del sistema va disminuyendo, es decir la disolución se va saturando [Rodríguez, 1999; Benítez, 2005; Blanco, 2007].

La precipitación en un sistema de acetato de cinc disuelto en una disolución acuosa de HNO_3 (disolución precursora) y como agente precipitante el NH_4OH , produce una suspensión coloidal que contiene complejos precursores de cinc [Rodríguez, 1999, Andrade *et al.*, 2006; Montenegro *et al.*, 2006]. La presencia en la disolución precursora del ácido nítrico, tiene el objetivo de favorecer la disociación del acetato de cinc para aumentar la concentración de cationes cinc en la disolución acuosa.

Por la disociación del hidróxido de amonio y del acetato de cinc, debe ocurrir la formación de un complejo acetato-amónico a través de la reacción [1.13] [Rodríguez 1999, Andrade *et al.*, 2006].



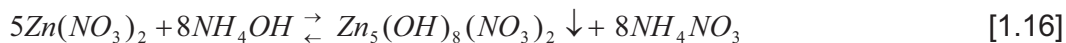
También considerando la presencia del $(NO_3)^-$ en el sistema, debe producirse un complejo del tipo cinc-amoniaco-nitrato como lo indica la reacción [1.14]



Las especies $Zn(CH_3COO)_x(NH_3)_y^{(2-x)}$ y $Zn(NO_3)_x(NH_3)_y^{(2-x)}$ presentes en el seno de la disolución constituyen los monómeros del sistema. Estos deben colisionar unos con otros y consecuentemente asociarse formando los embriones de la fase sólida (Rodríguez, 1999).

Además de los monómeros de cinc mencionados, en el sistema existen especies hidrolizadas de cinc que experimentan reacciones de condensación [Ararat *et al.*, 2005; Montenegro *et al.*, 2006]. Como resultado de estas reacciones se deben formar especies polinucleares del tipo $[Zn(OH)_3(H_2O)]^-$, $[Zn(OH)_3(H_2O)_3]^-$ o $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (Andrade *et al.*, 2006).

De acuerdo con la literatura consultada [Rodríguez, 1999; Andrade *et al.*, 2006], los inicios de formación de la fase sólida provocada por la adicción del hidróxido de amonio a la disolución acuosa acidulada de acetato de cinc, se pueden explicar desde un punto de vista macroscópico por la precipitación de un acetato básico de cinc a través de la reacción [1.15] y por la precipitación de un nitrato básico según la reacción [1.16].



Los fenómenos que ocurren durante el proceso de precipitación como son: la nucleación de la fase sólida, crecimiento cristalino, envejecimiento y agregación ya fueron detallados en la sección 1.3. Sin embargo, en el caso específico de la

precipitación de complejos precursores de cinc por el MPC ocurre un fenómeno adicional, el de formación de complejos de intercalación.

1.5.1.1 Formación de complejos de intercalación durante el proceso de precipitación

Las reacciones de intercalación e intercambio iónico son modificaciones de estructura y de composición de una fase cristalina insertando o intercambiando especies químicas. Se requiere que la fase huésped presente unas características estructurales favorables, como una estructura abierta que permita la difusión de átomos o moléculas en ambas direcciones. Los compuestos de intercalación se obtienen a partir de fases con estructura en capas como, por ejemplo, el grafito (Alarcón, 2003).

La estructura laminar del “precursor”, acetato de cinc, posee fuertes enlaces del tipo iónico en sus capas, y enlaces débiles del tipo Van der Waals entre sus láminas adyacentes, facilitando el desplazamiento de una lámina sobre otra. Estas características son las que le permiten al acetato de cinc actuar como huésped en la intercalación de moléculas tipo amida y amoniaco, por ejemplo. La distancia interlaminar podría cambiar por la introducción de una de estas moléculas entre las láminas o, por el intercambio de éstas con moléculas de agua [Rodríguez 1999; Ávila *et al.*, 2004].

1.5.2 PROCESO DE LAVADO

Al finalizar la etapa de precipitación, sus productos se lavan con un disolvente con el propósito de eliminar especies solubles que participan en la obtención del precipitado y que son consideradas como impurezas (Skoog, 1995). Sin embargo, investigaciones sobre síntesis de óxidos metálicos por el método de precipitación controlada, MPC, han comprobado que éste no es el único fenómeno que se produce durante el proceso de lavado, sino que durante su desarrollo se producen

descomposiciones químicas y/o transformaciones de fase de los compuestos derivados de la precipitación [Rodríguez, 1999; Andrade *et al.*, 2006].

En el MPC, el proceso de lavado con un disolvente consiste en una repetición finita de lavados. Inicialmente, en cada uno de ellos, se debe filtrar la suspensión coloidal. A continuación se realiza una redispersión del sólido húmedo en una cantidad establecida de disolvente mediante una agitación de la mezcla a altas velocidades (>4000 rpm). Finalmente, cada lavado concluye con un determinado periodo de reposo de la mezcla redispersada [Andrade *et al.*, 2006; Montenegro *et al.*, 2006].

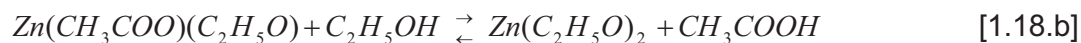
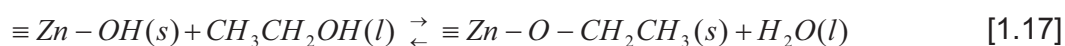
Al filtrar las suspensiones se consigue eliminar los iones que sean solubles en el disolvente o solamente el disolvente adicionado. Mientras que en la redispersión y en el periodo de reposo ocurren reacciones químicas y transformaciones estructurales. Estas reacciones y/o transformaciones son provocadas por el efecto de cizalla en el proceso de redispersión, y por la interacción soluto-disolvente durante el tiempo de reposo. En la síntesis de óxidos metálicos por el MPC, todas estas etapas favorecen la formación de óxidos cristalinos con morfología y tamaño determinado [Cobo *et al.*, 2005; Andrade *et al.*, 2006; Montenegro *et al.*, 2006].

La acción de la fuerza de cizalla podría desencadenar reacciones mecano-químicas en la superficie y/o en el seno de la fase sólida, originando la formación de nuevos compuestos. Por otra parte, en la interacción soluto-solvente se originan ataques químicos y redisolución de la fase sólida, ocasionando el desgaste químico del sólido y su re-cristalización [Rodríguez, 1999; Andrade *et al.*, 2006].

A continuación se especifican los fenómenos ocurridos durante las etapas del lavado con etanol de los complejos precursores de cinc, en el MPC.

1.5.2.1 Primera etapa: Producción de los monómeros

Durante el proceso de redispersión, el etanol se puede adsorber directamente sobre átomos superficiales de cinc y/o interaccionar con iones acetato de la fase sólida, mediante un intercambio de ligandos (aniones o moléculas con electrones libres). En el primer caso se producen grupos superficiales etóxido, y en el segundo caso se forman alcóxidos de cinc y ácido acético, tal como lo indican las reacciones [1.17] y [1.18], respectivamente. Los intercambios entre los ligandos del etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$) con ligandos superficiales hidroxilo, HO^- , y acetatos CH_3COO^- , facilitan el desprendimiento de compuestos superficiales de cinc (Rodríguez, 1999).



Para la obtención del óxido de cinc mediante el MPC, se busca liberar de manera lenta y controlada el catión cinc (Zn^{2+}) de los complejos intermedios de cinc formados durante la adición del agente precipitante a la disolución con la sal precursora. Esto ocurre durante el ataque químico del etanol en el tiempo de reposo y, como consecuencia de esta liberación, se forman cationes cinc en el seno de la disolución, así como compuestos de este metal. Además, se piensa que durante este proceso también se desprende de la fase sólida la especie o monómero $\text{Zn}^+ - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ a causa del intercambio de ligandos en la redispersión. Es decir que los complejos precursores de cinc actúan como reservorios de las especies Zn^{2+} y $\text{Zn}^+ - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ [Ávila *et al.*, 2004; Rodríguez 1999].

1.5.2.2 Segunda etapa: Nucleación

Una vez liberadas las unidades químicas $Zn^+-O-CH_2-CH_3$ y Zn^{2+} en el seno de la disolución, éstas podrían ocasionar dos procesos diferentes de nucleación de alcóxidos de cinc, uno mediante matriz orgánica y otro por nucleación secundaria.

a) Nucleación controlada por la matriz orgánica

En la superficie de los complejos precursores de cinc (intercara soluto-disolvente) que se forman durante el proceso de precipitación, existe una zona llamada “matriz orgánica” compuesta principalmente por grupos carboxílicos y amonio, que actúa como sustrato para que los iones Zn^{2+} y/o $Zn^+-O-CH_2-CH_3$, que se desprenden continuamente de la fase sólida, formen núcleos sobre ella [Rodríguez; 1999; Palza, 2007]. Las siguientes funciones se asocian a la matriz orgánica: nucleación, orientación, morfología y tamaño de los núcleos formados y control de tipo polimorfo (Palza, 2007).

Los grupos aniónicos en la matriz orgánica pueden concentrar a los cationes presentes en varios sitios, y producir la sobresaturación necesaria para la nucleación. Este tipo de nucleación, también se conoce como *ionotrópica*, y para los alcóxidos de cinc del tipo $Zn(OC_2H_5)_2$, se desarrolla de la siguiente manera: La carga superficial negativa que los compuestos precursores del ZnO poseen inicialmente en la matriz orgánica favorece la adsorción de los iones Zn^{2+} y/o $Zn^+-O-CH_2-CH_3$, sin la necesidad de formar complejos superficiales. Al ligarse estas especies a los compuestos precursores acumulan una carga positiva, que atrae y enlaza débilmente a los aniones presentes en la disolución. Estos aniones a su vez atraen a nuevas especies Zn^{2+} y/o $Zn^+-O-CH_2-CH_3$. Este comportamiento es el que ocasiona la sobresaturación local en la intercara soluto-disolvente que induce a la nucleación [Rodríguez; 1999; Palza, 2007].

La matriz orgánica favorece el proceso de nucleación ionotrópica porque su presencia reduce la energía de la intercara y, a causa de ello, se produce el descenso de la energía de activación que se necesita sobrepasar para que ocurra dicha nucleación [Rodríguez; 1999; Palza, 2007].

b) Nucleación secundaria

Los monómeros $\text{Zn}^+\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ disueltos en etanol son especies anfipáticas que poseen una parte iónica y una parte no polar. La parte iónica, catión Zn^+ , es de naturaleza liófoba (poca atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante), por consiguiente es poco soluble en etanol. Mientras que la parte no polar, que corresponde a la pequeña cadena de carbonos del etóxido es de naturaleza liofílica (gran atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante), y por lo tanto es soluble en etanol [Rodríguez, 1999].

En la interacción soluto - disolvente que ocurre durante el llamado “tiempo de reposo”, los monómeros anfipáticos intentan separar su parte iónica del disolvente, a través de su auto-ensamblaje en agregados llamados micelas, que reducen el contacto de su parte iónica con el etanol. Es decir, el efecto liófobo es la fuerza motriz que favorece la formación de estas micelas [Rodríguez, 1999; Salager, 1992].

La tendencia de los monómeros a continuar con el proceso de formación de micelas está determinada por la concentración mínima de los monómeros $\text{Zn}^+\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$, también conocida como concentración micelar crítica, CMC. Este concepto es análogo a la sobresaturación crítica presentado en la sección 1.4.3.1 correspondiente a la teoría clásica de nucleación, por lo tanto, cuando los agregados tipo bicapa sobrepasan la CMC, éstos se forman espontáneamente. Estas micelas principalmente se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, lo cual origina agregados blandos y flexibles. Las micelas alcanzan tamaños entre 50 y 100 Å [Rodríguez, 1999; Salager, 1992]

La formación de los primeros cristales de alcóxidos de cinc en el sistema tiene lugar por el mecanismo de “nucleación mediante matriz orgánica”, debido a que es más favorable desde el punto de vista energético, mientras que la formación de los siguientes cristales se produce por el mecanismo de “nucleación secundaria”. Los cristales de $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ formados por ambos mecanismos se concentran alrededor de las partículas de los complejos precursores de cinc, y éstos se transformarán en ZnO . La reacción específica de los alcóxidos a ZnO se desconoce, pero se ha comprobado que estos compuestos son la principal fuente de ZnO en la síntesis de óxido de cinc por el MPC (Rodríguez, 1999).

1.5.2.3 Tercera etapa: Crecimiento de los núcleos, apilamiento y formación de agregados

Los núcleos soportados por la matriz orgánica crecen, y los cristales así formados (partículas primarias de tamaño coloidal) se encuentran recubiertos por envolturas similares a bolsas o vainas constituidas por grupos etóxido que previenen su disolución [Rodríguez; 1999; Palza, 2007], tal como lo indica la Figura 1.12.

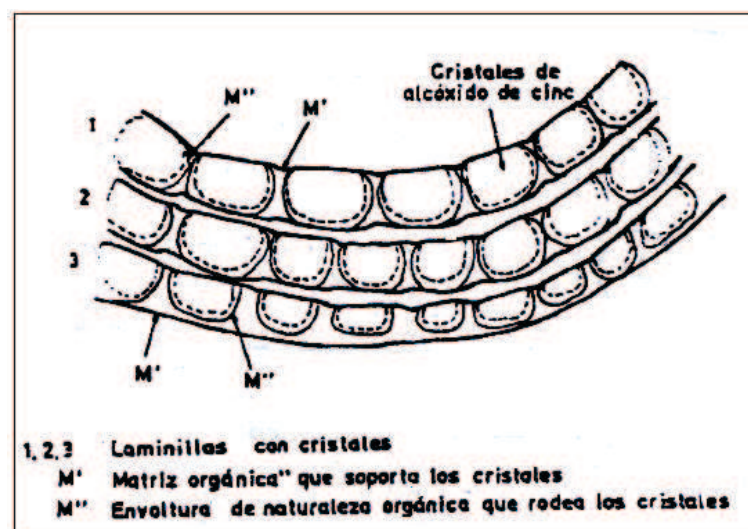


Figura 1.12. Estructura generada por el apilamiento de laminillas de matriz orgánica que soportan cristalitos de alcóxidos de cinc.

(Rodríguez, 1999)

Estos cristales posteriormente conforman “laminillas” que se pueden apilar con el propósito de reducir la intercara sólido - disolvente, originando partículas secundarias de forma esférica. Por otra parte, los cristales formados por el crecimiento de núcleos provenientes de la nucleación secundaria o los cristales que se desprenden de las laminillas debido a la fractura de la matriz por acción de la fuerza de cizalla aplicada durante la redispersión, se unen para formar pequeños agregados (Rodríguez, 1999).

Dependiendo de la fuerza de unión entre partículas se tienen agregados o aglomerados; en las Figuras 1.13 y 1.14 se visualizan ambos casos. Los agregados están conformados por uniones fuertes entre partículas producto de enlaces químicos formados por reacción o sinterización. Para individualizar las partículas de los agregados se necesita una elevada cantidad de energía, como por ejemplo, la redispersión o la molienda. Mientras que los aglomerados constituyen uniones débiles entre partículas provocadas por fuerzas de Van der Waals. Para fracturar estos aglomerados se necesita poca energía, como por ejemplo la aplicación de ultrasonido [Durán, 1999; Etsimo, 2005].

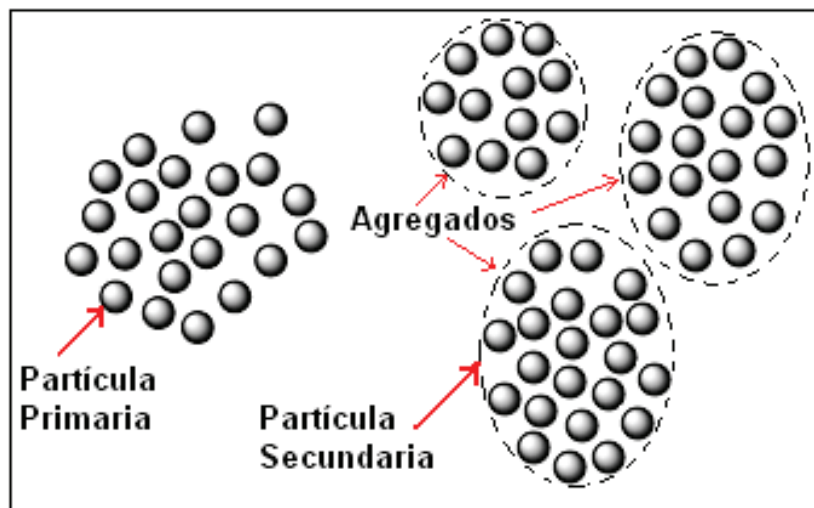


Figura 1.13. Partículas secundarias (agregados de partículas primarias)

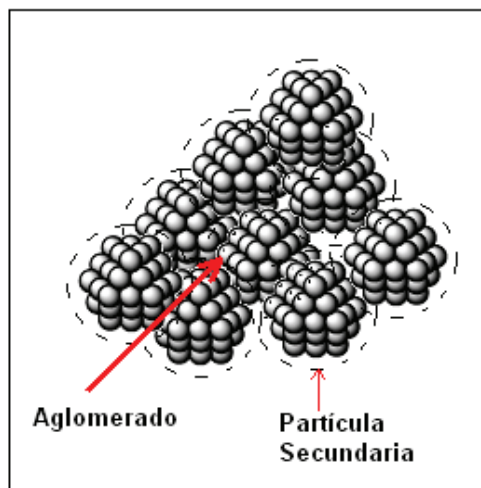


Figura 1.14. Aglomerados de partículas secundarias

1.5.2.4 Formación de complejos de intercalación durante el proceso de lavado

Durante el ataque químico efectuado por el etanol a la suspensión coloidal, se forman complejos de intercalación a partir de la estructura laminar de los complejos intermedios de cinc, sin alterar dicha estructura, pero sí aumentando la distancia entre sus capas. Las moléculas que pueden intercalarse en este proceso son NH_3 , CH_3CONH_2 y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Además, se espera la extracción del agua existente entre capas por la acción deshidratante que ejerce el etanol [Rodríguez 1999; Ávila *et al.*, 2004].

1.5.3 PROCESO TÉRMICO

Después de filtrar y lavar un precipitado se lo debe secar y calcinar hasta alcanzar un compuesto de composición conocida y estable. Numerosos precipitados se pueden secar eliminando su contenido de agua por calentamiento en una estufa a temperaturas relativamente bajas, para lo cual, el agua debe estar débilmente retenida y no como agua fuertemente adsorbida u ocluida. Muchas veces un

precipitado se debe calcinar a temperatura elevada para convertirlo en otra especie química que sea perfectamente conocida (Uniovi, 2004).

El proceso de calcinación se realiza por las siguientes razones: eliminar residuos orgánicos de reactivos utilizados en el procesamiento; imposibilidad de asegurar una composición química definida del precipitado por secado; uso de un electrolito de lavado poco volátil a la temperatura de secado; asegurar la eliminación de agua fuertemente adsorbida u ocluida durante la precipitación, y transformación total de un sólido a una determinada estructura cristalina (Uniovi, 2004).

En un proceso de calcinación se eleva la temperatura de un material, controlando su velocidad de calentamiento y el tiempo de estabilización a una temperatura definida (Benítez, 2005). Para conocer las condiciones a las cuales se debe realizar el proceso de calcinación, conviene que previamente se efectúe un análisis térmico diferencial (ATD) del material.

En la literatura [Rodríguez, 1999; Ávila *et al.*, 2004; Ararat *et al.*, 2005; Muñoz y Rodríguez, 2006] se encuentran curvas de ATD de compuestos precursores de óxidos metálicos obtenidos al finalizar el proceso de lavado del MPC, así como su análisis. A partir de estos resultados, a continuación se resumen los fenómenos que experimentarían los compuestos precursores del ZnO con la elevación de la temperatura.

A 70°C se puede desprender el agua físicamente adsorbida, mientras que entre 100 y 200°C se eliminaría el agua de cristalización [Muñoz y Rodríguez, 2006]. El oxiacetato de cinc se descompone en ZnO amorfo a 130°C, posiblemente a través de la reacción que se muestra en la ecuación [1.19]. Por otro lado, el acetato de cinc podría transformarse a 270°C en carbonato de cinc, como se expresa en la ecuación [1.20] (Rodríguez, 1999). Posteriormente este carbonato se podría descomponer en ZnO a 300 °C, como lo indica la ecuación [1.21].





Como se anotó en la sección 1.4., las muestras obtenidas después del proceso de lavado con etanol en el MPC contienen alcóxidos de cinc y/o grupos superficiales tipo etóxido, y están presentes en muestras que se han secado a 60°C y, los grupos etóxidos de ambos pueden transformarse en grupos acetatos en un rango de temperatura entre 90 y 200°C. La temperatura de volatilización de los alcóxidos se encuentra entre 100 y 200°C. Sin embargo, las sustancias orgánicas pueden estar retenidas por un óxido hasta una temperatura mayor a la temperatura propia de volatilización del grupo orgánico, por lo tanto, estos compuestos podrían estar presentes en la muestra a temperaturas más altas que las indicadas, y descomponerse y producir ZnO amorfo que cristalice sobre los 300°C (Rodríguez, 1999).

A 320°C podría ocurrir la combustión de los compuestos orgánicos de cinc, y al mismo tiempo darse la cristalización del óxido metálico con estructura cincita. La cristalización completa del ZnO ocurre rápidamente entre 320 y 360°C [Ávila *et al.*, 2004; Ararat *et al.*, 2005].

En resumen, los principales procesos que ocurren durante el tratamiento térmico son los siguientes: pérdida de agua, transformación de grupos etóxido a acetato, transformación del oxiacetato de cinc y del acetato de cinc existente en el sistema a ZnO amorfo y carbonato de cinc, respectivamente; transformación de alcóxidos de cinc a ZnO amorfo, reacciones de oxidación de residuos carbonosos y finalmente la cristalización del ZnO amorfo.

1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LA DISOLUCIÓN Y DE LA FASE SÓLIDA

1.6.1 CARACTERIZACIÓN DE DISOLUCIONES

1.6.1.1 Valoración potenciométrica

El fundamento de la potenciometría se basa en la determinación de la actividad de iones hidronio, H_3O^+ , empleando un instrumento que contiene: un electrodo indicador, un electrodo de referencia apropiado y un dispositivo de medida de potencial [Brunatti y De Napoli, 2008]

El pH es una medida de la acidez o la basicidad de una disolución, de manera que a pH inferior a 7 las disoluciones son ácidas, con pH = 7 son neutras y a pH superior a 7 son básicas. El pH se define convencionalmente como el logaritmo negativo de la actividad del ión hidronio, como se muestra en la ecuación [1.22]. En disoluciones diluidas se puede sustituir la actividad de iones hidronio por su concentración, tal como lo indica la ecuación [1.19] (Silva y Barbosa, 2002).

$$pH = -\log a_{H_3O^+} \quad [1.22]$$

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad [1.23]$$

El electrodo de vidrio que se indica en la Figura 1.15a, es el electrodo indicador más importante del ión hidronio, es cómodo de usar y tiene menos interferencias que otros electrodos sensibles de pH. Cuando un electrodo de vidrio es sumergido en una disolución de pH desconocido, establece una diferencia de potencial entre su parte interna que está en contacto con una disolución de pH constante y su parte externa en contacto con la disolución problema. Esta diferencia de potencial, respecto al electrodo de referencia, es proporcional a la diferencia de la concentración de iones hidrógeno en ambas disoluciones. El pH-

metro mide esta diferencia de potencial y la transforma en una escala de pH. Así, el método potenciométrico nos permite seguir cuantitativamente la concentración de H_3O^+ en el transcurso de una reacción ácido-base [Skoog et al., 1995; Uves, 2008]

Por otra parte, una celda moderna para la medida de pH consiste en un par de electrodos de fabricación comercial, uno de calomel y el otro de vidrio, sumergidos en la solución cuyo pH se desea medir. Se fabrica el electrodo de vidrio sellando un bulbo de vidrio delgado y sensible al pH, al extremo de un tubo de vidrio de paredes gruesas. Se llena el bulbo resultante con una solución de ácido clorhídrico 0.1N saturado con cloruro de plata y se sumerge un alambre de plata. La Figura 1.15b indica los dos electrodos de referencia de esta celda, cada uno tiene potencial constante e independiente del pH; el electrodo externo es de calomel y el interno es de cloruro de plata que es un componente del electrodo de vidrio pero que no es sensible al pH (Química y Educación, 2008).

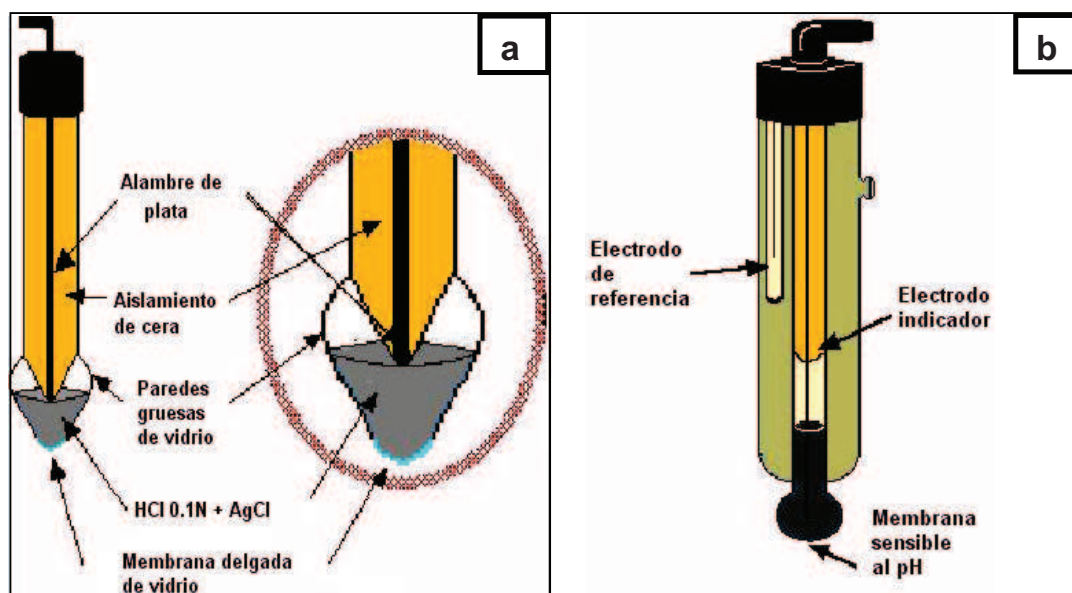


Figura 1.15. (a) Electrodo de membrana de vidrio, (b) celda moderna de medida del pH (Química y Educación, 2008)

La curva de valoración potenciométrica de una disolución representa la variación del pH de la misma en función del volumen adicionado del reactivo valorador, y está asociada a las relaciones de equilibrio de todas las especies químicas presentes en el sistema en función del pH. A partir de la curva de valoración se pueden determinar los puntos de equivalencia de una disolución, también conocidos como puntos estequiométricos, que señalan cuando la cantidad de ácido o base adicionada corresponde a la cantidad estequiométrica de la base o del ácido presente en la disolución (Rodríguez, 1999).

Los puntos estequiométricos se pueden determinar por el método de la primera derivada, en el cual se grafica el cambio del potencial al variar el volumen $d\text{pH}/dV$ en función del volumen. Los valores máximos, es decir cuando $d^2\text{pH}/dV^2=0$, proporcionan los puntos de equivalencia (Benítez, 2005). La Figura 1.16 indica el método de la primera derivada mencionado.

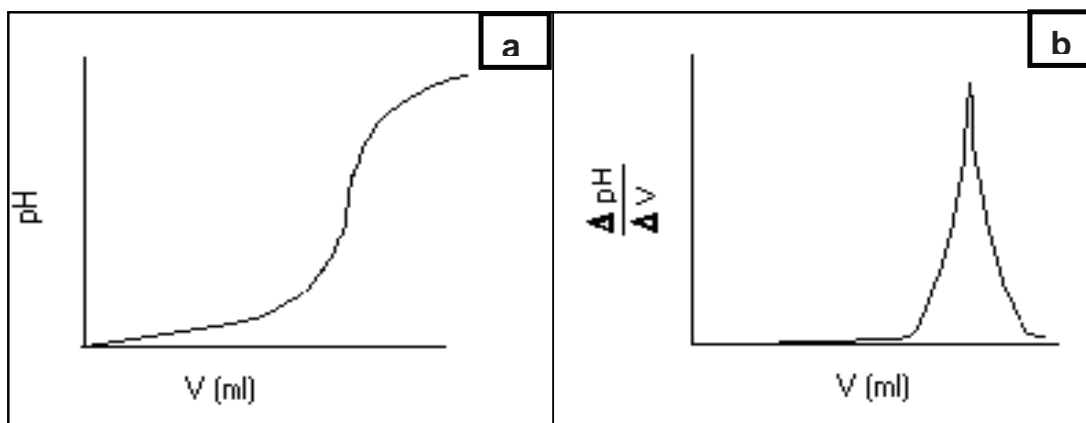


Figura 1.16. (a) Esquema de curva de valoración, (b) método de la primera derivada para determinar los puntos de equivalencia.

(Benítez, 2005)

1.6.2 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE SÓLIDA

1.6.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización estructural de sólidos que está basada en la incidencia de un haz monocromático de rayos X sobre una muestra formando un ángulo θ respecto a los planos cristalográficos, y difractado en un ángulo 2θ (Icb, 2009). La condición para que se produzca la difracción es que se cumpla la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad [1.24]$$

Donde:

n : número entero

λ : longitud de onda de los rayos X

d : espaciamiento entre los planos cristalinos

θ : ángulo entre el haz de rayos X difractado y el plano cristalino que lo difracta.

El factor n de la ecuación de Bragg es el orden de la reflexión y se relaciona con la intensidad del haz difractado, siendo la mayor intensidad cuando $n=1$ (Baños, 2007). En la Figura 1.17 se observa un esquema que ilustra la ley de Bragg.

Las longitudes de onda de los rayos X utilizados son del mismo orden que las distancias interplanares de los cristales que actúan como redes de difracción, difractando los rayos X en direcciones y con intensidades determinadas. La señal de difracción de un sólido es reflejo de su estructura cristalina (Icb, 2009).

Las principales aplicaciones de esta técnica son: Identificación de fases cristalinas mediante comparación de los difractogramas con una base de datos, determinación semicuantitativa de las fases cristalinas, análisis cuantitativo de las fases cristalinas y de la fase amorfa. Para el cálculo de las concentraciones de las diferentes especies se pueden aplicar métodos basados en el empleo de patrones o el método de Rietveld (Itma, 2006).

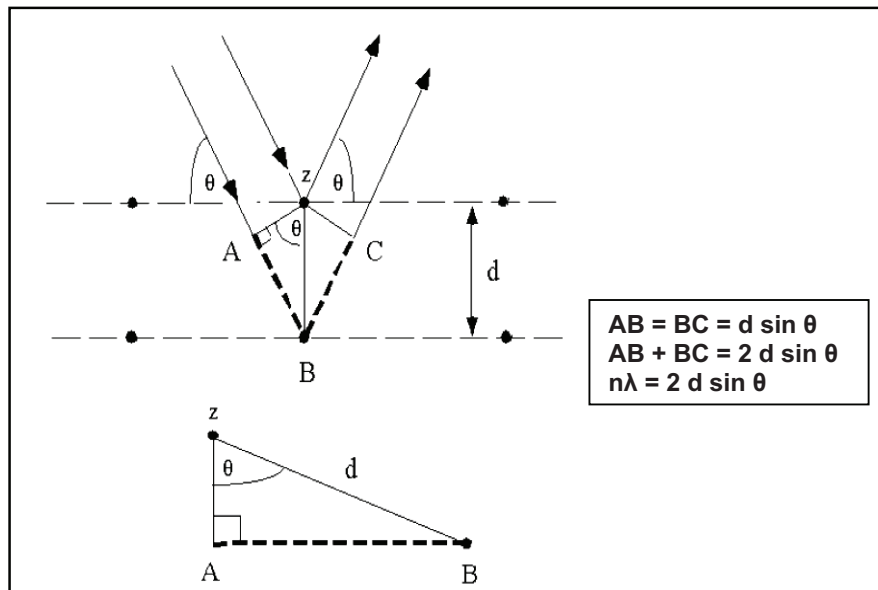


Figura 1.17. Diagrama que ilustra la ley de Bragg
(Itma, 2006)

a) Métodos basados en el empleo de patrones

- Método de regresión lineal: Permite cuantificar las fases cristalinas de una muestra en el caso de que no exista material amorfo en dicha muestra [Itma, 2007; Baños, 2007].
- Método de Chung: Permite cuantificar fases cristalinas y fase amorfa mediante la adición de un estándar interno (Itma, 2006). Este método se usa cuando no se conocen todas las fases presentes o cuando hay parte amorfa (no cristalina). El estándar más usado es el Corindón, que es la alúmina de alta temperatura y sirve para relacionar la intensidad de los máximos de difracción de las fases presentes y la intensidad del estándar interno. La limitación que presenta este método es que no deben existir un mismo pico de difracción que pertenezcan a los picos principales de diferentes fases cristalinas (Baños, 2007).

b) Método de Rietveld

Consiste en ajustar teóricamente el difractograma experimental mediante la adopción de una estructura cristalina y la asignación de valores a los parámetros de red. Un diagrama de difracción de rayos X de polvos es, en general, el resultado de cuatro tipos de contribuciones: contribución de la difracción de la parte cristalina, contribución de la difracción de la parte amorfa, contribución de todo lo que no es difracción debida a la muestra y contribución de todo lo que no es difracción debida al equipo (Baños, 2007).

Cuando el equipo tiene monocromador secundario (entre la muestra y el detector) se elimina la contribución de todo lo que no es difracción quedando solo una contribución mínima del equipo debida a la radiación incidente, la cual se determina con una muestra estándar. Así puede separarse la contribución debida a la parte cristalina de la de la parte amorfa. Las contribuciones diferentes a la de la difracción de la parte cristalina se conocen en conjunto como radiación de fondo (Baños, 2007). En la Figura 1.18 se indican las contribuciones de la difracción de rayos X.

Cuando se tiene una mezcla de sólidos cristalinos, cada uno de los componentes tendrá un patrón de difracción característico, independiente de los otros componentes de la mezcla. Tras la realización de correcciones de absorción apropiadas, la intensidad de los picos de cada uno de los componentes será proporcional a la fracción de peso de ese componente en la mezcla (Arias, 2003).

Para obtener datos reproducibles y fiables es importante cuidar la preparación de la muestra. Los puntos críticos son: el tamaño de los cristalitas, la orientación de la muestra en el soporte y el soporte superficial. Al depositar una muestra pulverizada en un soporte de rayos X, la distribución de orientaciones del cristal puede no ser al azar (orientación preferida de la muestra). La manera en que la muestra se deposita sobre el soporte afecta a la orientación de los cristalitas. Los soportes comúnmente utilizados son platos rectangulares de aluminio o vidrio que contienen una bandeja rectangular en la que se empaqueta el polvo (Arias, 2003).

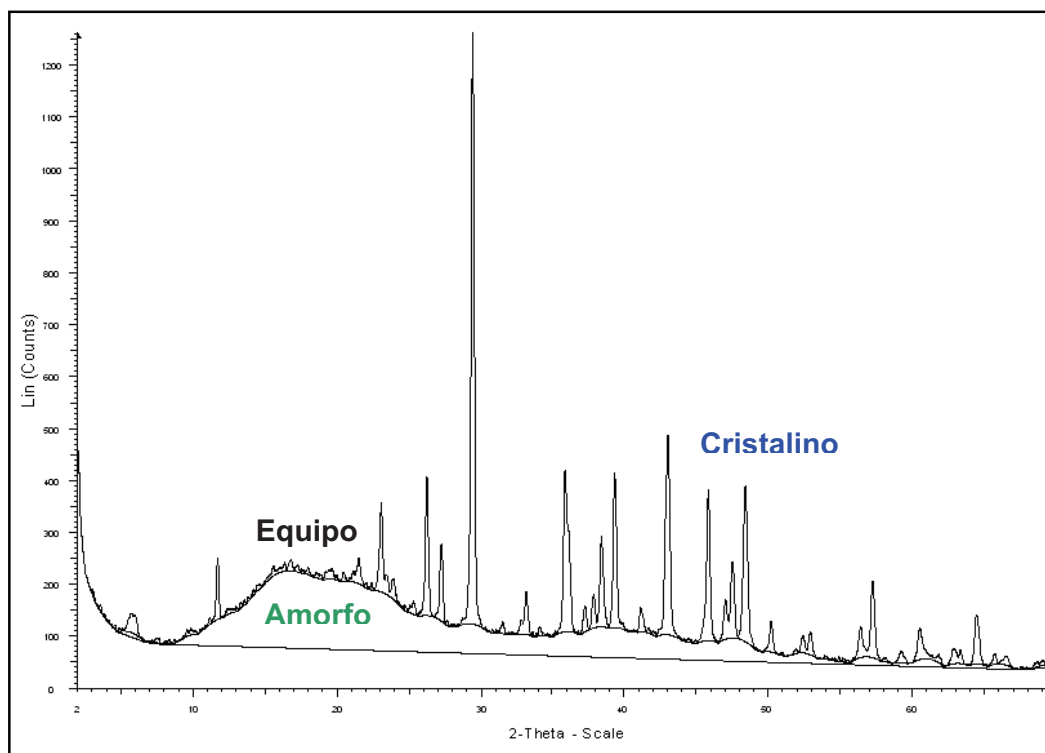


Figura 1.18. Contribuciones en la difracción de rayos X de polvos.
(Baños, 2007)

1.6.2.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica se basa en las propiedades de absorción y emisión de radiación electromagnética en la región del espectro infrarrojo medio, por parte de un material. A través de esta técnica se determinan los grupos funcionales del material, ya que cada grupo absorbe en una frecuencia característica de radiación en la región del infrarrojo (Sánchez, 2006).

El principio de funcionamiento de la espectroscopía infrarroja consiste en variar la frecuencia de la radiación. Cuando la frecuencia que incide sobre una molécula coincide con el valor de uno de sus modos vibracionales, este modo se excita produciendo un cambio del momento dipolar eléctrico de la molécula, lo que

permite obtener la cantidad de radiación absorbida o transmitida por el material (Benítez, 2005).

Las moléculas convierten la radiación infrarroja absorbida en energía de vibración molecular. Esta absorción es cuantificable y el espectro aparece en forma de bandas. Las posiciones de las bandas en el espectro de infrarrojos se suelen presentar en función del número de onda, y las intensidades de las bandas pueden expresarse como transmitancia o absorbancia (Arias, 2003). Cada pico hacia abajo en el espectro IR representa la absorción de energía y estos picos se llaman bandas de absorción (Yurkanis, 2008). Si se determinan en forma experimental los números de onda de la energía que absorbe determinado compuesto, se puede indicar qué clases de enlaces tiene el mismo. Por ejemplo, la vibración de estiramiento de un enlace O-H absorbe energía con un número de onda de $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ (Yurkanis, 2008).

Existen dos tipos de vibraciones moleculares, la vibración de tensión y la de flexión y, solamente las vibraciones que inducen a un cambio en el momento dipolar de la molécula se observan en el infrarrojo. En general, los grupos funcionales que tienen un dipolo intenso dan lugar a absorciones fuertes en el infrarrojo. La frecuencia o longitud de onda de absorción depende de las masas relativas de los átomos, de las constantes de fuerza de los enlaces, de la geometría de los átomos y del entorno (Arias, 2003).

Aunque el espectro infrarrojo es característico de cada molécula como un todo, existen grupos de átomos que originan bandas en la misma frecuencia. Estas bandas características de grupos funcionales permiten obtener información útil para identificar estructuras a través de este análisis (Sánchez, 2006).

El instrumento con el que se obtiene un espectro infrarrojo se llama espectrofotómetro IR. Actualmente existe un nuevo tipo de espectrofotómetro conocido como espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, el cual tiene ventajas respecto al espectrofotómetro convencional como, por ejemplo, una sensibilidad superior porque en lugar de explorar las frecuencias una tras otra las

mide todas en forma simultánea. Un espectrofotómetro IR convencional puede tardar de 2 a 10 min para explorar todas las frecuencias. En contraste los espectros FT-IR se pueden tomar en segundos (Yurkanis, 2008).

1.6.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de caracterización microestructural de la superficie de materiales sólidos orgánicos e inorgánicos. La información que se obtiene a través de un microscopio electrónico de barrido, en (inglés SEM, "Scanning Electron Microscope") es una imagen de alta resolución la cual se puede procesar y analizar. Adicionalmente, el MEB permite monitorizar los cambios morfológicos generados en la superficie de los materiales debido a los procesos experimentales a los que fueron sometidos (Reséndiz y Castrellón, 2006).

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible, la longitud de onda más corta de la luz visible es de aproximadamente 4.000 ángstroms, mientras que la longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0,5 ángstroms. Por esta razón, los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más (Raisman y González, 2008).

El principio de operación del MEB consiste en hacer incidir un haz de electrones acelerados sobre la superficie de una muestra, para realizar un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. El impacto de los electrones en la muestra produce una radiación que es colectada por un detector y amplificada para cada posición del haz. La variación en la intensidad de la señal provocada por la interacción del haz con la superficie de la muestra, ocasiona una variación en la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos el cual se desplaza en sincronía con el haz. La relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos, genera una imagen magnificada de la muestra (Reséndiz y Castrellón, 2006).

El microscopio electrónico de barrido dispone de: 1) un cañón que emite electrones que chocan contra la muestra; 2) lentes electromagnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones; 3) un sistema de vacío para que los electrones no sean desviados por moléculas de aire y, 4) un sistema que registra la imagen que producen los electrones (Raisman y Gonzales, 2008). En la Figura 1.19, se pueden observar los componentes de un microscopio electrónico de barrido.

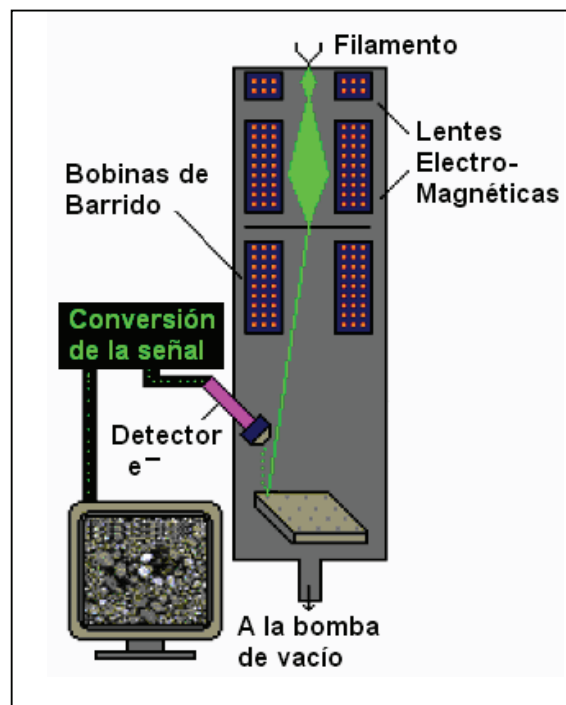


Figura 1.19. Componentes del MEB
(Reséndiz y Castellón, 2006)

2 PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se detalla el procedimiento experimental realizado para el estudio de la influencia del número de lavados y del tiempo de envejecimiento en la síntesis de polvos cerámicos de óxido de cinc mediante el método de precipitación controlada (MPC). Además, se especifican las técnicas de caracterización aplicadas a las muestras en polvo sintetizadas en los diferentes ensayos para determinar los efectos de estas dos variables.

2.1 OBJETIVOS

2.1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar 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.

2.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar polvos cerámicos de óxido de cinc por el método de precipitación controlada.
- Determinar la influencia del número de lavados en la síntesis de polvos cerámicos de óxido de cinc por el método de precipitación controlada.
- Determinar la influencia del tiempo de envejecimiento en la síntesis de polvos cerámicos de óxido de cinc por el método de precipitación controlada.
- Caracterizar los polvos cerámicos sintetizados a través de las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y microscopía electrónica de barrido.

2.2 MATERIALES Y MÉTODOS

El MPC utilizado en este trabajo está compuesto por las etapas indicadas en la Figura 2.1: La primera etapa, en la cual se da la formación de los complejos precursores de cinc mediante el proceso de precipitación en sus fases iniciales (nucleación y crecimiento cristalino); la segunda etapa, donde estos complejos precursores se transforman a ZnO durante la última fase del proceso de precipitación (tiempo de envejecimiento) y el proceso de lavado (filtración, redispersión, tiempo de reposo); y finalmente la tercera etapa, donde se completa la transformación de los precursores al óxido de cinc a través de un tratamiento térmico.

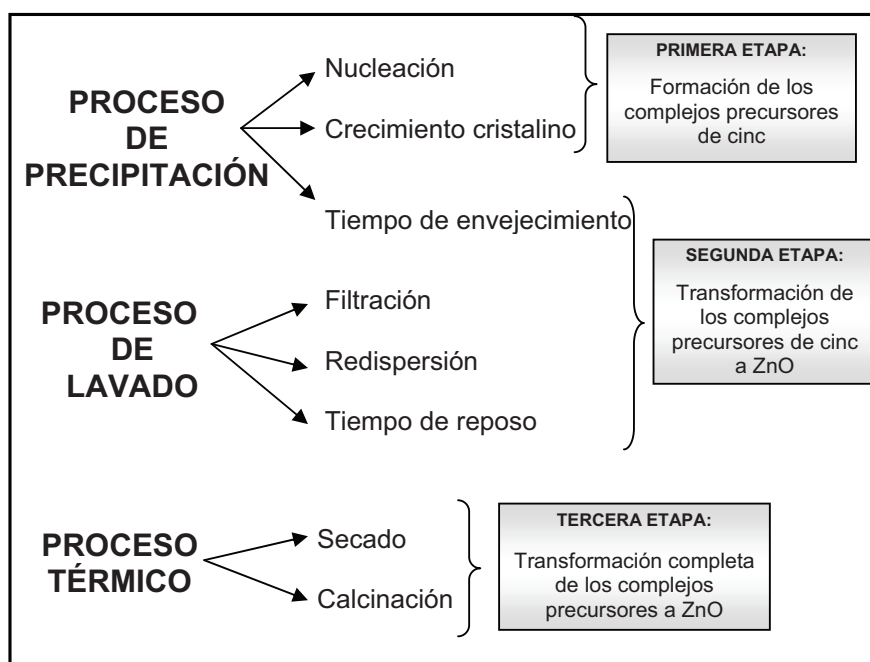


Figura 2.1. Esquema del método de precipitación controlada

A continuación se detallan los equipos utilizados en cada una de las etapas del método de precipitación controlada.

2.2.1 EQUIPOS EMPLEADOS PARA LA SÍNTESIS

2.2.1.1 Equipos utilizados en la primera etapa del MPC

Para la síntesis de los complejos precursores de cinc se utilizó: (1) Un balón de tres bocas con 1000 mL de capacidad, lugar donde se desarrolló la precipitación de los complejos; (2) un agitador mecánico de teflón acoplado a la boca central del balón, para homogenizar continuamente la disolución; (3) una bureta con 50 mL de capacidad para la adición del agente precipitante a la disolución, (4) un pH-metro y (5) un baño de agua en el exterior del balón con el fin de mantener constante la temperatura de la disolución. Las bocas laterales del balón sirvieron de entradas para el electrodo de vidrio y el termómetro pertenecientes al pH-metro; equipo que permitió controlar el avance de las reacciones químicas en la disolución. El ensamble del los equipos descritos se visualizan en la Figura 2.2.

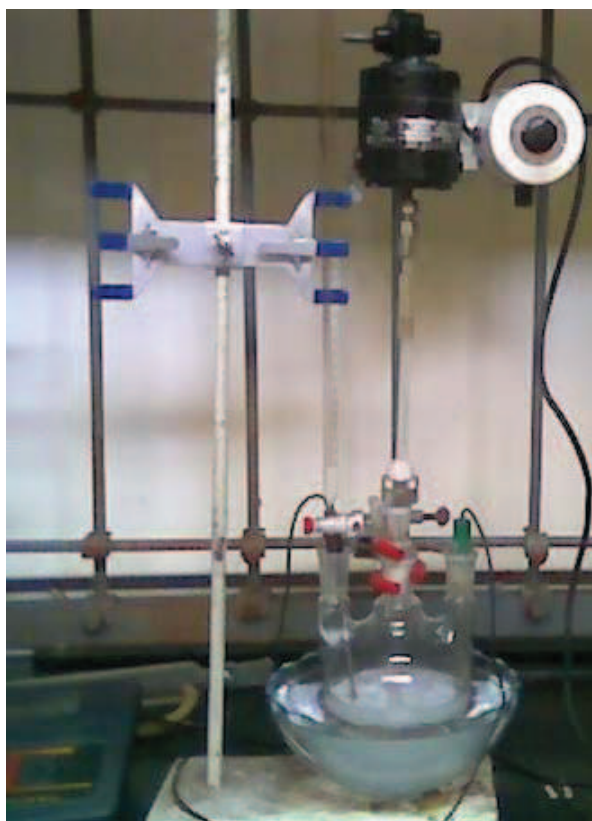


Figura 2.2. Equipo utilizado en la síntesis de complejos precursores de cinc.

2.2.1.2 Equipos y materiales empleados en la segunda etapa del MPC

En el proceso de lavado de la suspensión coloidal envejecida se utilizaron los siguientes materiales y equipos: (6) Una centrifuga y, como complemento, (7) un equipo de filtración al vacío con el fin de separar el sólido del disolvente acuoso de la suspensión coloidal. La centrifuga que se utilizó cuenta con 4 porta-viales y sus respectivos viales de 50 mL de capacidad. Para la filtración al vacío se implementó una trampa de agua para evitar posibles daños al motor del equipo.

En la Figura 2.3 se pueden visualizar tanto la centrifuga como el equipo de filtración utilizados en el proceso. Adicionalmente, en esta etapa se empleó (8) un equipo de alta cizalla para efectuar la redispersión, en la Figura 2.4, se presenta una fotografía de este equipo también conocido como ultra-agitador.

2.2.1.3 Equipos y materiales empleados en la tercera etapa del MPC

En esta etapa se utilizó: (9) una estufa, (10) un mortero de ágata, (11) un tamiz malla 400, (12) un crisol, y (13) un horno programable.

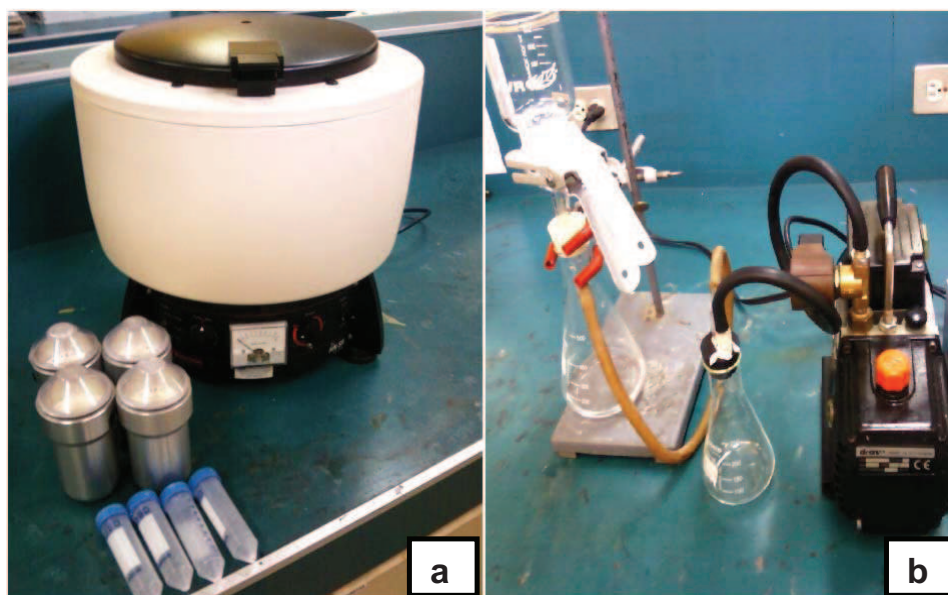


Figura 2.3. (a) Equipo de centrifugación, (b) equipo de filtración al vacío.

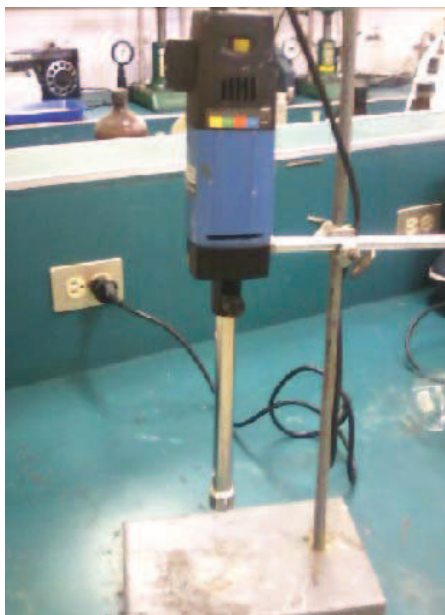


Figura 2.4. Equipo de alta cizalla.

En la Tabla 2.1 se resumen y especifican los equipos empleados durante la primera, segunda y tercera etapa del MPC.

Tabla 2.1. Equipos utilizados en la síntesis de polvos cerámicos de ZnO por el MPC

Equipo	Marca	Modelo	Descripción
Balón de tres bocas	PYREX	-----	Norma 24/40 (1000 mL)
Bureta	PYREX	-----	50 mL, $\pm 0,05$ mL
Agitador Mecánico con paleta de teflón	TalBoys Engineering Corp.	102	120 V, 60 Hz, 0,33A 750-7500 rpm.
pH-metro	Hanna Instruments	210	120 V, 60 Hz.
Centrífuga	Thermo IEC	IM 201	120 V, 60 Hz, $V_{\text{máx}} = 4900$ rpm
Bomba de Vacío	Elettromeccanica (E.M.G.)	63/2	230 V, 0,33 Hp, 2,1 A.

Tabla 2.1. Equipos utilizados en la síntesis de polvos cerámicos de ZnO por el MPC (continuación)

Equipo	Marca	Modelo	Descripción
Equipo de Cizalla (Ultra-agitador)	ULTRA-TURRAX	IKA T-25	220 V, 8 000-24 000 rpm.
Estufa	Pselecta	200	110 V, T _{máx.} = 200°C
Horno Programable	Carbolite	CWF 1300	T _{máx.} = 1300°C

2.2.2 REACTIVOS UTILIZADOS EN LA SÍNTESIS

Para la obtención del polvo cerámico de óxido de cinc (ZnO) se empleó: acetato de cinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como precursor; ácido nítrico (HNO_3) para hidrolizar y solubilizar al precursor en agua; el hidróxido de amonio (NH_4OH) como agente precipitante y el etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) como solvente en el proceso de lavado. En la Tabla 2.2 se detallan los reactivos citados, así como sus características químicas.

Tabla 2.2. Reactivos utilizados en la síntesis de polvos cerámicos de óxido de cinc.

Reactivos	Marca	Pureza [%]	Fórmula	Masa Molecular [g/g mol]
Acetato de cinc dihidratado	Fluka	≥ 99.5	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219.5
Ácido nítrico	Baker	Grado Analítico	HNO_3	63
Hidróxido de amonio	Fisher	Grado Analítico	NH_4OH	35
Alcohol etílico absoluto anhidro	Baker	99.9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46

El electrodo del pH-metro mencionado en la sección 2.2.1.1, se calibró al inicio de cada ensayo. La calibración se efectuó con soluciones reguladoras marca Baker de fosfato (pH 7) y borato (pH 10) a 25 °C.

2.2.3 ENSAYO DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Inicialmente se realizó un ensayo de valoración potenciométrica para determinar el pH que debe alcanzar la suspensión coloidal formada en la primera etapa del MPC. Los valores del resto de variables involucradas en esta etapa, es decir, de la concentración de la disolución precursora, de la temperatura y de la velocidad de agitación, fueron fijadas de acuerdo con la bibliografía (Rodríguez, 1999, Andrade *et al.*, 2006). A continuación se describe la metodología experimental de este ensayo, el mismo que inicia con la formación de los complejos precursores de cinc (primera etapa), y concluye cuando la suspensión coloidal obtenida se redissuelve.

2.2.3.1 Metodología experimental empleada en el ensayo de valoración potenciométrica

En 500 mL de una disolución acuosa 0,25N de ácido nítrico, se disolvieron 31,266 gr de acetato de cinc dihidratado para obtener una concentración de 0,34M. Esta disolución también conocida como disolución precursora se agitó continuamente a 2800 rpm a temperatura ambiente durante todo el proceso de precipitación. Cuando ya no se observaron partículas del precursor en suspensión ni tampoco sedimentadas, lentamente se realizó la adición por goteo de volúmenes iguales del agente precipitante, es decir, de una disolución 12M de hidróxido de amonio, y se agitó vigorosamente el sistema con la finalidad de evitar condiciones locales de alta sobresaturación en el punto en que el precipitante se mezcla con la disolución precursora. El agente precipitante se adicionó hasta la redissolución de la suspensión blanca que se había formado previamente.

Durante el ensayo de valoración potenciométrica se registraron las variaciones de pH en función del volumen añadido de agente precipitante, para la construcción de la curva potenciométrica que se indica y se analiza en el siguiente capítulo.

2.2.4 ESTUDIO DEL NÚMERO DE LAVADOS EN LA SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS DE ÓXIDO DE CINC

Para estudiar la influencia que tiene el número de lavados sobre la composición, tamaño de partícula, y grado de aglomeración del polvo cerámico sintetizado a través del método de precipitación controlada, 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 de la suspensión, el disolvente utilizado en el lavado, el tiempo de reposo, el tiempo y la velocidad de centrifugación, así como el tiempo la velocidad de redispersión. Los valores asumidos fueron seleccionados de trabajos similares (Rodríguez, 1999; Cobo *et al.*, 2005; Andrade *et al.*, 2006) y, bajo estas condiciones se realizaron varios lavados de la suspensión coloidal con etanol.

Posteriormente, para llevar a cabo la tercera etapa, se efectuó un tratamiento térmico basado en la información bibliográfica del análisis térmico diferencial de polvos precursores de óxidos metálicos sintetizados por el MPC [Rodríguez, 1999; Ávila *et al.*, 2004; Ararat *et al.*, 2005; Muñoz y Rodríguez, 2006], expuesta anteriormente en la sección 1.5.3.

A continuación se detalla el proceso experimental desarrollado en este primer ensayo.

2.2.4.1 Primera etapa: Formación de complejos precursores de cinc

En 500 mL de una disolución acuosa 0,25N de ácido nítrico (HNO_3), se disolvieron 31,266 gr de acetato de cinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para conseguir una concentración de 0,34M. Esta disolución precursora se agitó continuamente a 2 800 rpm, a temperatura ambiente durante todo el proceso de precipitación. Se realizó la adición por goteo de volúmenes iguales de hidróxido de amonio 12M, hasta alcanzar un pH de 8,2, valor fijado como idóneo a partir de los resultados obtenidos del ensayo de valoración potenciométrica que se analizan en la sección 3.1. Cuando la disolución llegó a este valor, se suspendió el suministro del agente precipitante (NH_4OH), para obtener la suspensión coloidal de complejos precursores de cinc.

2.2.4.2 Segunda etapa: Transformación de los complejos precursores a óxido de cinc

a) Envejecimiento

La suspensión coloidal obtenida con pH igual a 8,2 se sometió a un tiempo de envejecimiento de 24 horas, durante lo cual se conservó tapada, a temperatura ambiente y sin agitación.

b) Proceso de Lavado con alcohol.

Una vez que el tiempo de envejecimiento concluyó, la suspensión coloidal se centrifugó a 3 000 rpm por un lapso de 30 minutos, para separar en gran parte el solvente del sistema. Como se observa en la Figura 2.5, en la fase acuosa existió un sobrenadante, por lo que fue necesario filtrarla al vacío utilizando una membrana con un tamaño de poro de 0,22 μm .

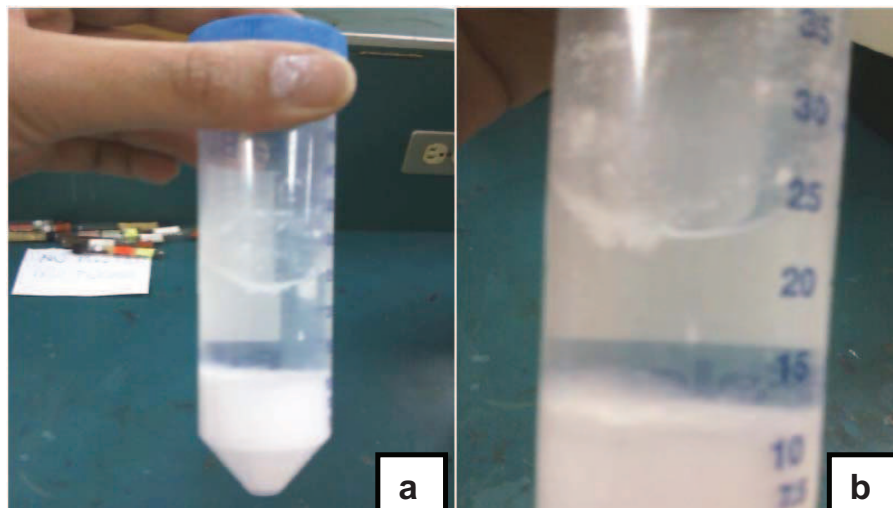


Figura 2.5. (a) y (b) Fase acuosa con sólido sobrenadante, dentro de uno de los viales pertenecientes al equipo de centrifugación.

El sólido húmedo que se retiró de los viales, así como el recuperado por filtración, se colocó en un vaso de precipitación y se redispersó en 100 mL de etanol mediante un equipo de alta cizalla a 10 000 rpm durante 30 minutos, para garantizar una distribución uniforme de los constituyentes y disminuir la aglomeración de las partículas coloidales (Andrade *et al.*, 2006). Luego de la redispersión se tapó la disolución y se dejó en reposo dos días. En la Figura 2.6 se presentan las fotografías de las etapas de redispersión y de reposo.

El MPC utilizado posee dos procesos de envejecimiento. El primero, mencionado en la sección 1.4.8, corresponde al tiempo que transcurre entre la obtención de la suspensión coloidal de complejos precursores de cinc y el inicio del proceso de lavado con etanol; el segundo, corresponde al tiempo transcurrido entre lavados. Para que no exista confusión, el primero se lo llama “tiempo de envejecimiento” y éste constituye la variable a estudiar en esta investigación, mientras que el segundo en todos los ensayos permanece constante (48 horas) entre un lavado y otro, y es citado como “tiempo de reposo”.

El proceso de centrifugación, filtración, redispersión y tiempo de reposo se repitió varias veces en el primer ensayo (E1), para estudiar la influencia del número de lavados en la síntesis de los polvos cerámicos de ZnO.

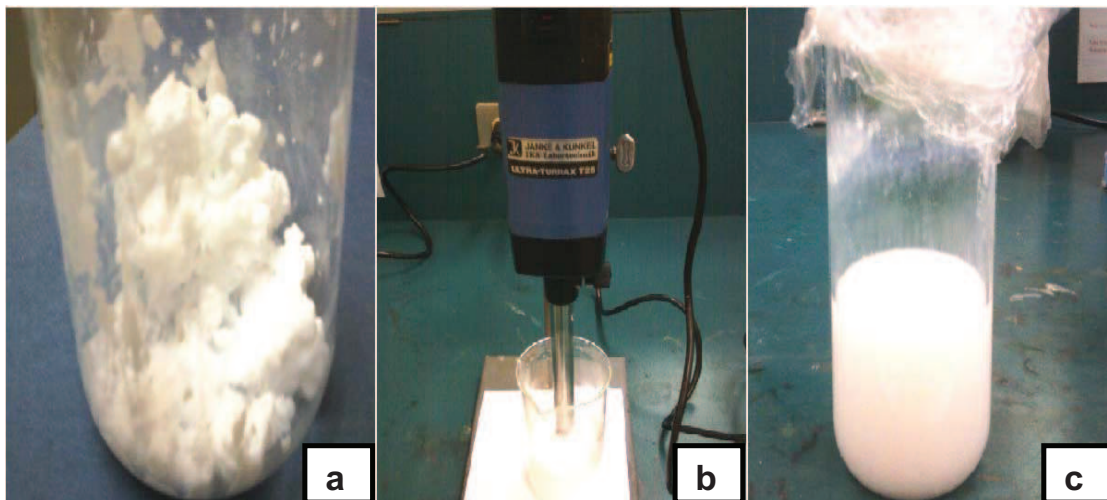


Figura 2.6. (a) Fase sólida húmeda obtenida por centrifugación y filtración, (b) redispersión del sólido en etanol y (c) disolución tapada en el tiempo de reposo.

2.2.4.3 Tercera etapa: Transformación completa de los complejos precursores a óxido de cinc

Al concluir el último lavado se filtró la disolución redispersada en etanol con lo finalidad de obtener un sedimento húmedo. Éste se secó en una estufa a una temperatura de 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 (38 μm de luz), tal como se observa en la Figura 2.7.

Finalmente, el sólido tamizado se colocó en un crisol y se lo llevó a un horno programable para ser tratado térmicamente a una temperatura de 320 °C, durante un lapso de dos horas, con velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

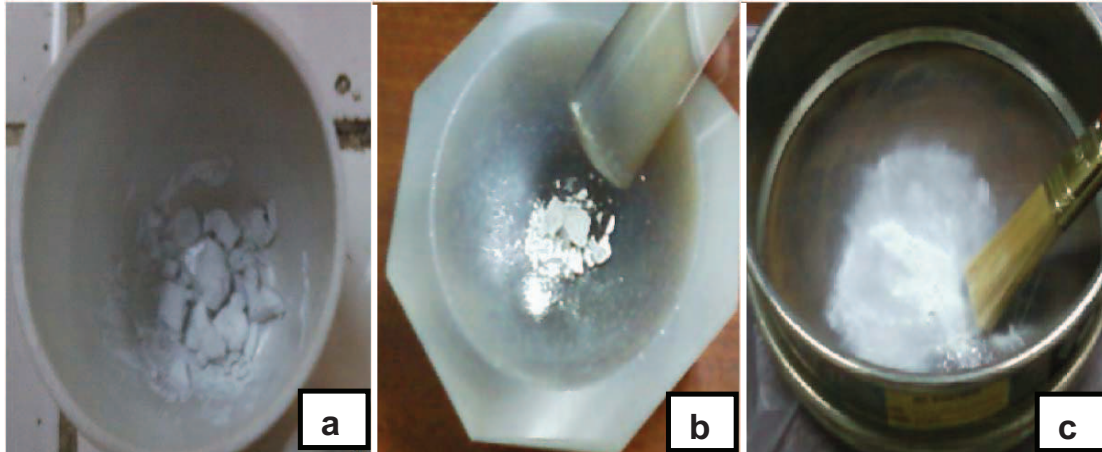


Figura 2.7. (a) Muestra secada en la estufa a 60 °C, (b) sólido antes de ser macerado en el mortero de ágata y (c) sólido triturado pasando a través de un tamiz malla 400.

La Figura 2.8 presenta un diagrama de flujo del proceso experimental que esquematiza la obtención de polvos cerámicos de óxido de cinc por el MPC, mostrando las tres etapas que componen el método.

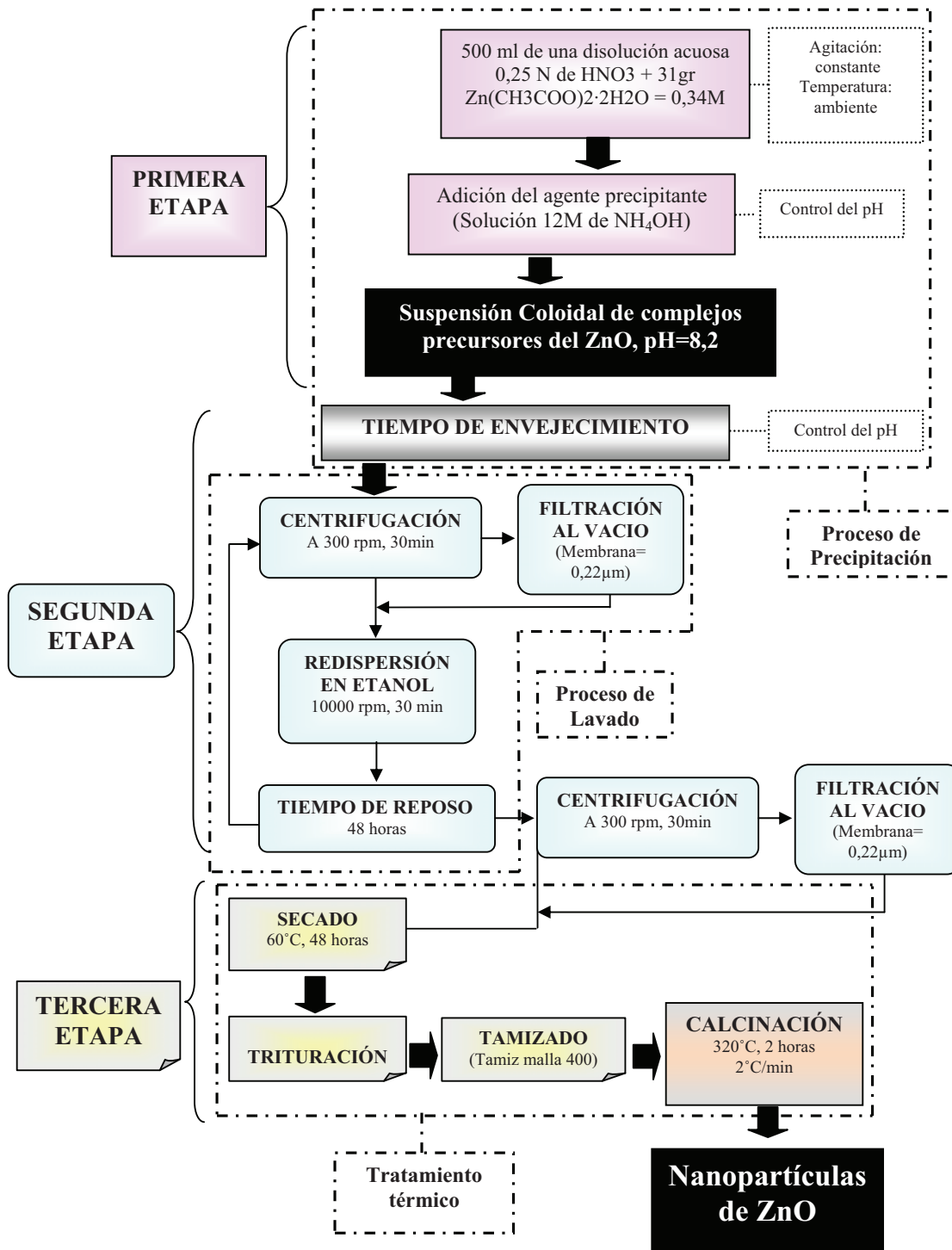


Figura 2.8. Diagrama de flujo del proceso experimental para la obtención de polvos cerámicos de ZnO por el método de precipitación controlada.

2.2.5 ESTUDIO DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO EN LA SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS DE ÓXIDO DE CINC

Para estudiar la influencia que tiene el tiempo de envejecimiento sobre las características físicas y químicas del polvo cerámico sintetizado a través del MPC, y determinar un tiempo que no favorezca el grado de aglomeración ni el crecimiento cristalino, se realizaron tres ensayos de síntesis (E2, E3, E4). Estos ensayos se llevaron a cabo a partir de una misma suspensión coloidal, la cual fue obtenida reproduciendo las condiciones aplicadas en el primer ensayo indicado en la sección 2.2.4.1. A continuación esta suspensión se sometió a la etapa de envejecimiento, tapada, sin agitación y a temperatura ambiente. Al concluir las 6 primeras horas se separó una parte de la suspensión. Esta separación se repitió después de 12 y 18 horas con el fin de obtener tres suspensiones 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. El hecho de partir de una misma suspensión coloidal excluye modificaciones involuntarias en la parte experimental ajenas al tiempo de envejecimiento, al menos durante la primera etapa del MPC.

Posteriormente en cada uno de los ensayos de síntesis (E2, E3 y E4), se realizó el proceso de lavado, donde las suspensiones envejecidas se centrifugaron, filtraron, redispersaron y sometieron a un tiempo de reposo bajo las mismas condiciones indicadas en la sección 2.2.4.2. El número de repeticiones que deben realizarse en el proceso de lavado depende de los resultados obtenidos en el primer ensayo. Finalmente, para llevar a cabo el tratamiento térmico se aplicaron las condiciones detalladas en la sección 2.2.4.3.

2.2.5.1 Relajación del pH en el tiempo

Mientras transcurrió el tiempo de envejecimiento de 6, 12 y 18 horas, se monitorizó el pH de la suspensión coloidal y con estos datos se construyeron “curvas de relajación del pH en el tiempo”, las cuales se indican y analizan en la sección 3.3.1.

En la Tabla 2.3 se indica la nomenclatura utilizada para distinguir cada uno de los ensayos experimentales realizados en este trabajo. Esta nomenclatura se explica de la siguiente manera: la primera letra corresponde a la palabra ensayo (E), y el número que le sigue indica a cual ensayo corresponde, es decir, primer ensayo, segundo ensayo, etc. La segunda letra (L), se refiere a la palabra lavado, y el número junto a ella especifica el número de lavados que han sido realizados en una muestra; si aparece la tercera letra (T), ésta revela que la muestra ha sido tratada térmicamente a 320 °C. Por ejemplo, la muestra E3L4T se refiere a una muestra del tercer ensayo, sometida a cuatro lavados y tratada térmicamente a 320 °C.

Tabla 2.3. Ensayos experimentales realizados en la síntesis de ZnO por el MPC.

Ensayo	Tiempo de Envejecimiento (Hr)	Tratamiento de las muestras	Nomenclatura
Primer Ensayo (E1)	24	Precipitado sin lavar (P)	E1P
		Primer lavado (L1)	E1L1
		Segundo lavado (L2)	E1L2
		Tercer lavado (L3)	E1L3
		Cuarto lavado (L4)	E1L4
		Cuarto lavado llevado a 320°C (L4T)	E1L4T
Segundo Ensayo (E2)	6	Precipitado sin lavar (P)	E2P
		Primer lavado (L1)	E2L1
		Segundo lavado (L2)	E2L2
		Tercer lavado (L3)	E2L3
		Cuarto lavado (L4)	E2L4

		Cuarto lavado llevado a 320°C (L4T)	E2L4T
--	--	-------------------------------------	-------

Tabla 2.3. Ensayos experimentales realizados en la síntesis de ZnO por el MPC.
(continuación)

Ensayo	Tiempo de Envejecimiento (Hr)	Tratamiento de las muestras	Nomenclatura
Tercer Ensayo (E3)	12	Precipitado sin lavar (P)	E3P
		Primer lavado (L1)	E3L1
		Segundo lavado (L2)	E3L2
		Tercer lavado (L3)	E3L3
		Cuarto lavado (L4)	E3L4
		Cuarto lavado llevado a 320°C (L4T)	E3L4T
Cuarto Ensayo (E4)	18	Precipitado sin lavar (P)	E4P
		Primer lavado (L1)	E4L1
		Segundo lavado (L2)	E4L2
		Tercer lavado (L3)	E4L3
		Cuarto lavado (L4)	E4L4
		Cuarto lavado llevado a 320°C (L4T)	E4L4T

2.3 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO SINTETIZADO

Para determinar la influencia del número de lavados y del tiempo de envejecimiento en la síntesis de los polvos cerámicos por el método de precipitación controlada, se tomaron diferentes muestras de los cuatro ensayos de síntesis realizados para caracterizarlas por las técnicas de: Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), y por Microscopía electrónica de barrido (MEB).

En los cuatro ensayos se recogieron muestras de los precipitados sin lavar (suspensiones coloidales envejecidas) y después de cada una de las repeticiones de los lavados. Para poder caracterizar estas muestras se centrifugaron, filtraron y llevaron a la estufa para ser secadas a 60°C durante una semana. Después se maceraron suavemente en un mortero de ágata y se tamizaron en un tamiz malla

400. En estos ensayos también se recogieron muestras de los polvos sintetizados después del tratamiento térmico a 320°C (E1L4T, E2L4T, E3L4T y E4L4T), para ser caracterizadas directamente.

En la Figura 2.9, sobre el diagrama de flujo indicado en la Figura 2.8, se esquematiza los diferentes caminos que se aplicaron a las muestras tomadas en cada uno de los ensayos antes de ser caracterizadas.

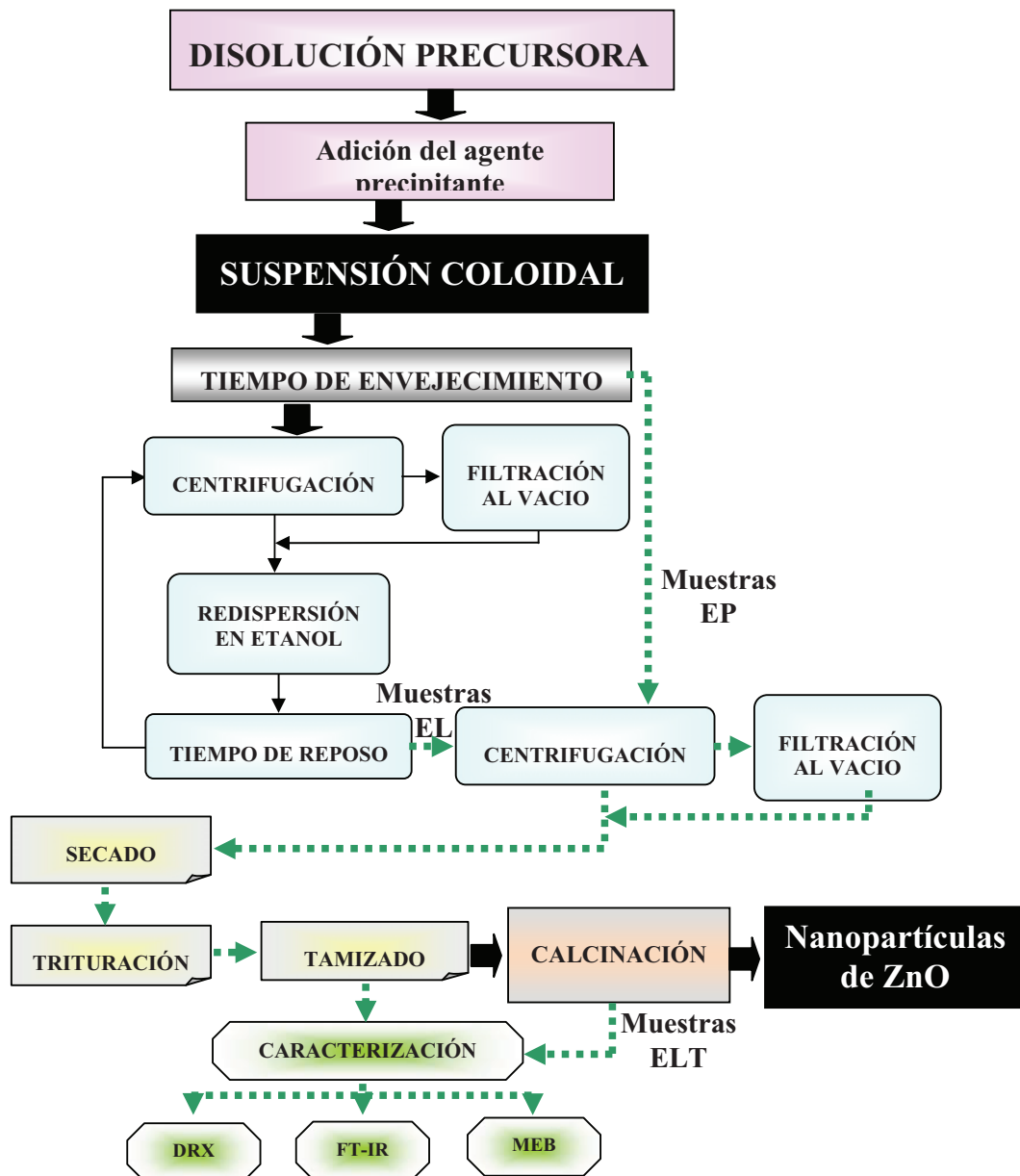


Figura 2.9. Diagrama de flujo aplicado a las muestras tomadas de los cuatro ensayos de síntesis para su caracterización.

2.3.1 DETERMINACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las muestras en polvo obtenidas en los cuatro ensayos de síntesis, fueron caracterizadas usando la técnica de DRX, con el fin de conocer las fases cristalinas de las mismas, y como éstas van evolucionando conforme los sólidos se someten a tratamientos químicos y térmicos. Para ello se utilizó un difractómetro RIGAKU GEIGERFLEX D/MAX-IIIC, con fuente de radiación $K\alpha$ del Co de 1.789 Å de longitud de onda, operando a un voltaje de 35 kV e intensidad de corriente de 30 mA, con velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$, para ángulos 2θ entre 3° y 85° , con un tiempo de exposición de 40 minutos. En la Figura 2.10 se indica el difractómetro de rayos X utilizado.



Figura 2.10. Difractómetro de rayos X del laboratorio del Instituto Nacional del Patrimonio Cultural, INPC.

Como se indica en la Figura 2.11 cada muestra en polvo se compactó dentro de la cavidad de un portamuestras de vidrio. Si en la superficie de la misma se observan zonas con distinta tonalidad es una señal de que los cristalitas existentes en los polvos analizados se han orientado de forma preferencial, por lo tanto si esto ocurre, se debe repetir la preparación de la placa. Si los cristales de una muestra sólida no están orientados al azar, se producen grandes variaciones en la intensidad de los picos de difracción de las fases cristalinas presentes y se limita el número de picos que se deberían observar en el difractograma (Cisneros, 2008). Una vez preparada correctamente la placa, se colocó en el equipo de difracción.

En el caso específico de las muestras del cuarto lavado tratadas térmicamente a 320 °C, en los cuatro ensayos de síntesis (E1L4T, E2L4T, E3L4T y E4L4T), se pesaron exactamente 0,4 g de muestra así como, 0,1 g de corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), y se mezclaron junto a 0,5 mL de acetona en un mortero hasta alcanzar la sequedad. Posteriormente se compactó la mezcla sólida en el portamuestras y se montó esta placa en el equipo de difracción. El uso necesario del corindón como estándar interno en las muestras mencionadas, se explica en la sección 3.2.1.5.



Figura 2.11. Muestra en polvo compactada en un portamuestras de vidrio.

Las fases cristalinas presentes en las muestras caracterizadas por DRX se identifican comparando la posición de sus líneas de difracción y sus intensidades, con patrones que existen en la base de datos PCPDF Win 98 – DRX.

2.3.2 IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Se empleó la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con el objetivo de conocer los grupos funcionales existentes en las diferentes fases sólidas que se forman durante cada etapa de síntesis por el MPC. Los grupos funcionales se pueden identificar gracias a la interpretación de los espectros FT-IR de las muestras caracterizadas, los cuales fueron registrados mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Spectrum One FT-IR, utilizando pastillas del polvo a caracterizar con bromuro de potasio. En la Figura 2.12 se observa el Espectrofotómetro infrarrojo empleado en la caracterización de las muestras sintetizadas en este trabajo.



Figura 2.12. Espectrofotómetro Infrarrojo FT-IR perteneciente al Centro de Investigación Aplicada a Polímeros, CIAP, de la Escuela Politécnica Nacional.

Para obtener pastillas antes mencionadas se molió finamente en un mortero cada una de las muestras sólidas conjuntamente con 100 veces su peso de Bromuro

de Potasio pulverizado. Tanto el KBr como las muestras se secaron previamente antes de la preparación de las pastillas, puesto que el agua absorbe intensamente en el infrarrojo, y las trazas de agua además de afectar los espectros dificultan la cohesión entre bromuro de potasio y la muestra, aún después de una fuerte compresión (Walton y Reyes, 1978). A continuación, el polvo totalmente homogenizado se prensó a 3000 psi, utilizando un troquel especial para conseguir la pastilla transparente, de aproximadamente 1 cm de diámetro y de 1 a 2 mm de espesor. Posteriormente se colocó cada pastilla en el portamuestras del equipo y se tomaron los diferentes espectros en un rango de radiación infrarroja entre 400 y 4000 cm^{-1} . En la Figura 2.13 se observan los equipos y materiales utilizados en la obtención de pastillas de KBr.

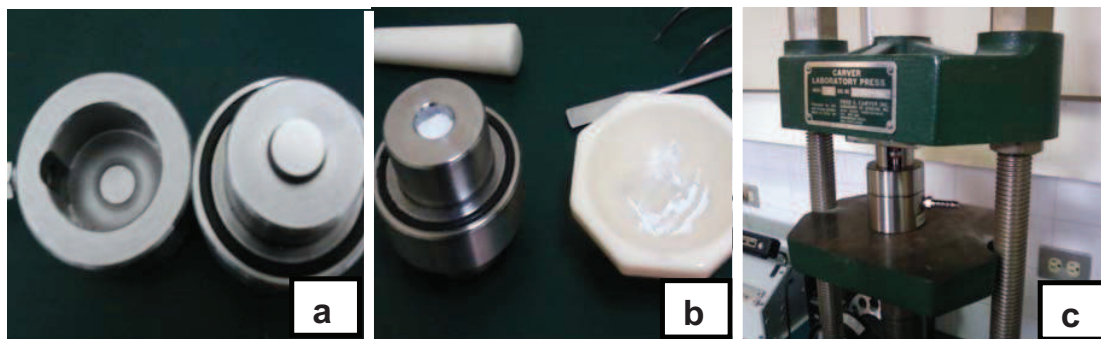


Figura 2.13. (a) Troquel, (b) muestra y KBr triturados en un mortero de ágata y colocados en la cavidad de un troquel, (c) troquel sometido a 3000 psi dentro de una prensa.

2.3.3 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para conocer la microestructura de los polvos cerámicos sintetizados y determinar el tamaño de partícula, en la presente investigación se caracterizaron estos polvos empleando un microscopio electrónico de barrido marca Zeiss DSM-950, con 70 Å de resolución, profundidad de campo, 500 Å , y voltaje de aceleración, 20 kV, perteneciente al Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, España. Para la obtención de las respectivas micrografías las muestras se dispersaron sobre un portamuestras junto a una doble capa de adhesión de grafito. A continuación,

para obtener una superficie conductora, la superficie se metalizó con una capa de oro de 100 Å, aproximadamente.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo recopila, analiza y discute los resultados alcanzados en el ensayo de valoración potenciométrica, así como los resultados de los ensayos orientados al estudio de la influencia del número de lavados y del tiempo de envejecimiento en la síntesis de polvos cerámicos de ZnO por el método de precipitación controlada (MPC), resultados que se han obtenido a través de las técnicas de caracterización aplicadas a las muestras.

3.1 ENSAYO DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Como se expuso en la sección 2.2.3.1, durante el ensayo de valoración potenciométrica se registraron las variaciones de pH de la disolución precursora en función del volumen añadido de agente precipitante (NH_4OH), para la construcción de la curva que se presenta a continuación en la Figura 3.1.

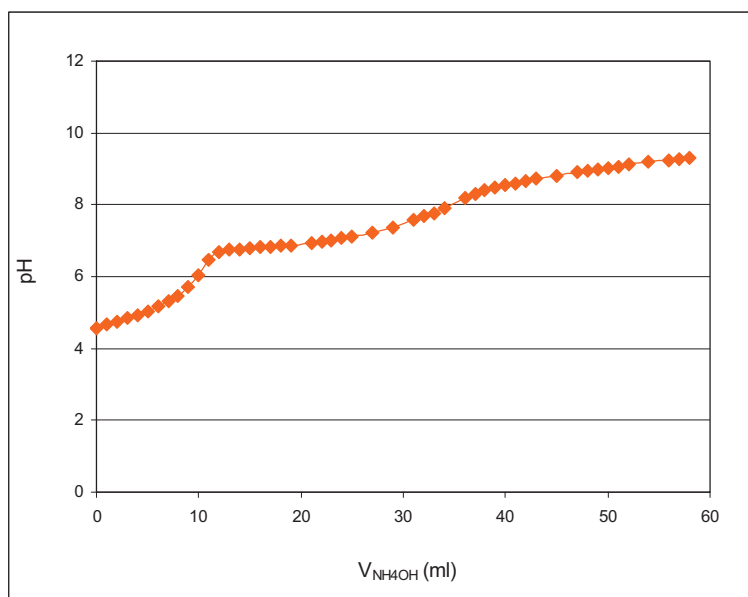


Figura 3.1. Curva de valoración potenciométrica de una disolución acuosa 0,34M de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con 0,25N de HNO_3 .

A partir de la curva potenciométrica indicada en la Figura 3.1, en esta sección se determinan las regiones donde el sistema presenta pequeñas o grandes variaciones del pH, las cuales reflejan el desarrollo de reacciones importantes durante el avance del proceso de precipitación. Con este fin, esta curva se ha dividido en la Figura 3.2 en cuatro regiones. Los límites de estas zonas están establecidos de acuerdo con la forma característica que presenta dicha curva.

En la Figura 3.2 además se indican el primer y segundo punto de equivalencia del sistema, los mismos que están ubicados a un pH de 6,5 y a un pH de 8,2, respectivamente. Estos puntos se determinaron utilizando el método de la primera derivada presentado en la sección 1.4.1 y los cálculos respectivos se indican en el Anexo I.

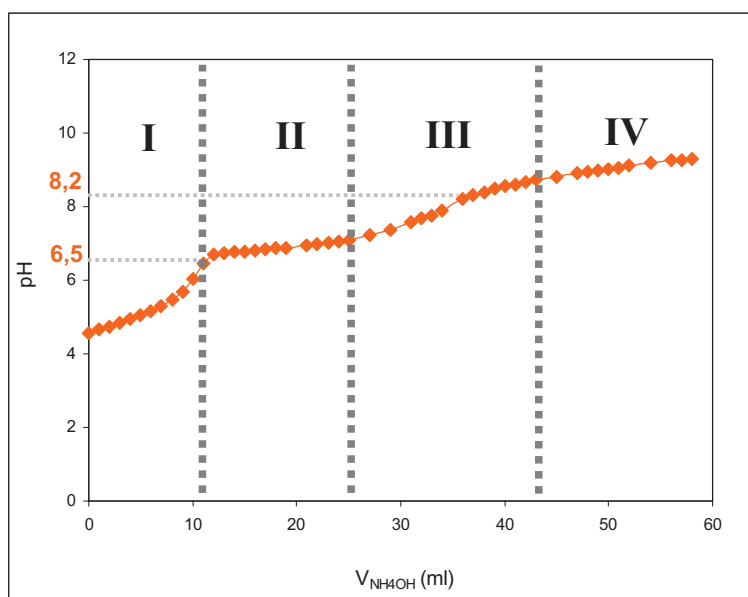


Figura 3.2. Curva de valoración potenciométrica de una disolución acuosa 0,34M de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ con 0,25N de HNO_3 , dividido en cuatro zonas.

3.1.1 PRIMERA ZONA (I): NEUTRALIZACIÓN DE ESPECIES ÁCIDAS Y FORMACIÓN DE EMBRIONES

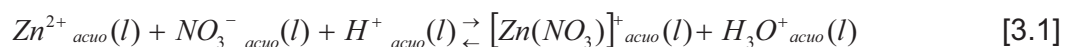
Antes de adicionar el agente precipitante (NH_4OH) a la disolución acuosa de acetato de cinc con ácido nítrico (disolución precursora), el sistema tuvo un pH de

4,6. Esta disolución fue físicamente incolora y transparente como se puede observar en la Figura 3.3.



Figura 3.3. Disolución precursora a un pH = 4,6

El ácido nítrico, que es un ácido fuerte, en una solución polar como el agua se disocia fácilmente produciendo iones H^+ y NO_3^- (Benítez, 2005). Como se expuso en la sección 1.5.1, su presencia en la disolución precursora favorece la disociación del acetato de cinc. Además de esta disociación, en el sistema se producen especies químicas como el catión mononitrato de cinc a través de la reacción [3.1] (Rodríguez, 1999). La liberación de los iones H_3O^+ que se indica en esta reacción podría ser el origen del pH inicial igual a 4,6.



Antes de adicionar el hidróxido de amonio al sistema, en la disolución precursora existen los siguientes iones: Zn^{+2} , CH_3COO^- , NO_3^- , H_3O^+ , OH^- , $[Zn(NO_3)]^+_{acuo}$ y $Zn(CH_3COO)(H_2O)_n$ que es un estado no disociado del acetato. También es posible que se formen los complejos $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (Andrade *et al.*, 2006).

3.1.1.1 Neutralización de especies ácidas

El rápido aumento del pH en la primera zona indica una disminución de la concentración de iones hidronio, H_3O^+ , en el sistema. Estos iones se deben consumir principalmente durante el proceso de neutralización del CH_3COO^- , para producir CH_3COOH en el sistema. Por otra parte, el hidróxido de amonio que es una base débil, se disocia en iones amonio e hidroxilo de la siguiente manera:



Los mismos que reaccionan del siguiente modo:



Los átomos de hidrógeno del NH_3 que se producen a través de la reacción de equilibrio [3.3] se intercambian rápidamente con los hidrógenos del agua (Benítez, 2005). Entonces, 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 y, los iones NO_3^- y NH_4^+ también presentes en el sistema, podrían formar nitrato de amonio, NH_4NO_3 (Montenegro *et al.*, 2006). Por lo tanto, la neutralización del ácido carboxílico y del ácido nítrico, generarían el punto de equivalencia ubicado a pH igual a 6,5.

3.1.1.2 Formación de embriones

A partir de la disociación del acetato de cinc y del hidróxido de amonio, en esta primera zona de la curva de valoración potenciométrica, debe ocurrir la formación de los monómeros del sistema, es decir la formación de los complejos de acetato de cinc-amoniaco y nitrato de cinc-amoniaco, indicados anteriormente en la sección 1.5.1. Estos monómeros cuando colisionan unos con otros se asocian formando los embriones de la fase sólida, tal como lo menciona la sección 1.4.3.

Durante el ensayo de valoración potenciométrica, la formación de los embriones de la fase sólida se manifestó por la aparición en la disolución precursora de zonas blanquecinas de partículas en suspensión. Este fenómeno ocurrió a partir de un pH igual a 5,8 y se lo puede observar en la Figura 3.4. Las zonas aumentaron paulatinamente con el incremento del pH de la disolución indicando la formación de embriones en gran parte del sistema.



Figura 3.4. Disolución precursora a un pH = 5,8

3.1.2 SEGUNDA ZONA (II): FORMACIÓN DE LOS NÚCLEOS DE LA FASE SÓLIDA

Como se observa en la Figura 3.2, en la segunda zona el pH presenta una variación muy ligera, este comportamiento indica un alto consumo de los iones OH^- suministrados por el NH_4OH . Durante la formación de las especies polinucleares del tipo $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ o $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, mencionadas en la sección 1.5.1, se generan protones H^+ los cuales neutralizarían los OH^- del hidróxido de amonio adicionado a la disolución justificando, en parte, el alto consumo de iones hidroxilo en la segunda región (Cobo *et al.*, 2005). La precipitación del acetato básico de cinc y la del nitrato

básico de cinc, producidas mediante las reacciones [1.15] y [1.16], igualmente consumen los iones OH^- proporcionados por el hidróxido de amonio.

La segunda zona de la curva potenciométrica también se relaciona directamente con la nucleación de la fase sólida, ya que éste es un proceso que consume una gran cantidad de especies químicas entre ellas los iones OH^- , y las especies que componen los núcleos se conformarían por reacciones de condensación de los compuestos que continuamente se van formando en la suspensión coloidal (Rodríguez, 1999).

La disolución precursora a pH igual a 7 se observó completamente blanca y de consistencia diluida. Este comportamiento se observa en la Figura 3.5 que se presenta a continuación.



Figura 3.5. Disolución precursora a un $\text{pH} = 7$.

En la zona II la concentración de los complejos de cinc deben aumentar en la disolución, permitiendo alcanzar la condición de sobresaturación del sistema que constituye la energía necesaria para la formación de los núcleos, como ya se indicó en la sección 1.4.3. Se presume que momentos antes de que la curva de valoración potenciométrica presente un tramo lineal (entre $\text{pH} 6,5$ y $\text{pH} 7$) con baja

pendiente, el nivel de la saturación de la disolución debe incrementarse de tal forma que los embriones crezcan irreversiblemente sobrepasando el radio crítico y dando paso a la conformación de núcleos. El aumento de la cantidad de la fase sólida a partir del pH 6,5 hasta que el sistema se torna completamente blanco a pH igual a 7 es una señal de la formación de los núcleos de la fase sólida.

3.1.3 TERCERA ZONA (III): CRECIMIENTO DE LOS NÚCLEOS DE LA FASE SÓLIDA

La zona III de la Figura 3.2 corresponde a una zona donde ocurre la combinación de dos fenómenos, la formación de complejos y su precipitación y, de acuerdo con la información bibliográfica (Rodríguez, 1999), el punto de equivalencia situado en esta zona señala dónde se tiene la máxima precipitación del catión cinc, Zn^{2+} . Este punto además corresponde a la condición de equilibrio entre la concentración de los complejos de cinc y la concentración de iones OH^- presentes en el sistema. Como se indica en la Figura 3.2, el punto de equivalencia se ubica específicamente a un pH de 8,2.

A diferencia del proceso de nucleación, el consumo de especies químicas en el proceso de 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 de la curva de valoración potenciométrica, pueden difundirse hacia los núcleos ya formados e incorporarse gradualmente mediante un proceso de transporte de materia o por reacciones superficiales, como se explicó en la sección 1.4.4.

En la Figura 3.6 se observa conformación de una suspensión coloidal blanca y de consistencia espesa, lo que evidencia el desarrollo del proceso de crecimiento de los núcleos en el sistema. Este fenómeno ocurre a valores de pH superiores a 7.



Figura 3.6. Disolución precursor a un $\text{pH} = 8.2$

3.1.4 CUARTA ZONA (IV): PROCESO DE AGREGACIÓN

En la zona IV de la Figura 3.2 se observa que la pendiente es muy pequeña y corresponde a la tendencia del sistema a la saturación. Es claro que en la suspensión obtenida la concentración de los iones OH^- permanece prácticamente constante, y la causa sería la poca ionización que experimenta el hidróxido de amonio en esta parte del proceso.

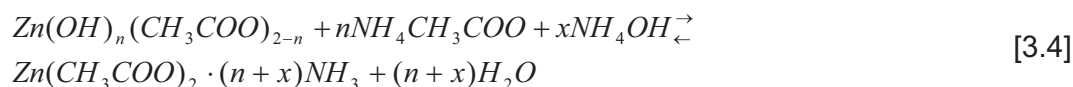
En esta última región la formación de agregados también constituye un fenómeno importante, ya que los núcleos crecidos pueden experimentar efectos de desgaste químico y disolución, que provocarían la aglomeración de estas partículas primarias formando partículas secundarias [Montenegro *et al.*, 2006; Narváez *et al.*, 2007]. Además, esta aglomeración 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 (Cobo *et al.*, 2005).

Finalmente, como se indica en la Figura 3.7, cuando el pH del sistema alcanzó valores más básicos ($\text{pH}=9.3$) el precipitado se redisolvió.



Figura 3.7. Disolución precursora a un pH = 9.3

La redisolución se debería a la formación de complejos solubles [Andrade *et al.*, 2006; Ararat *et al.*, 2005], como por ejemplo el que se produce a través de la reacción [3.4]:



En resumen, con el objeto de justificar los fenómenos fisicoquímicos del sistema, se propone que durante la adición del hidróxido de amonio se desarrollan reacciones de hidrólisis, neutralización y policondensación. Además, la curva de valoración potenciométrica se utiliza como medio de control para garantizar la reproducibilidad del proceso de precipitación.

Por otra parte, con base en los resultados de este análisis y los de la bibliografía [Muñoz y Rodríguez, 2006; Rodríguez, 1999] se fija como pH de precipitación idóneo al valor de 8,2 para obtener la máxima precipitación del catión cinc y, consecuentemente, esperar una transformación más efectiva de los complejos precursores a óxido de cinc en la síntesis.

Otro de los efectos del pH de precipitación es su influencia en la forma y tamaño de las partículas sintetizadas. En el trabajo presentado por Rodríguez (Rodríguez, 1999) se encontró que a un pH de precipitación de 8,3 se consiguen partículas de menor tamaño, así como tamaño y morfología más uniforme al finalizar el proceso de lavado, a comparación de polvos sintetizados a un pH de precipitación de 7,7. Por todas estas razones, el valor de pH igual a 8,2 se aplica a todos los ensayos de síntesis de este trabajo.

3.2 INFLUENCIA DEL NÚMERO DE LAVADOS EN LA SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS DE ÓXIDO DE CINC

Para determinar la influencia del número de lavados en la síntesis de polvos cerámicos de ZnO por el MPC, a continuación se presenta el análisis de las muestras tomadas durante el desarrollo del primer ensayo, el cual fue descrito en la sección 2.2.4. En estas muestras se determinan las fases cristalinas utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX), se identifican los grupos funcionales a través de la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), y se analiza la microestructura mediante la técnica de microscopía de barrido electrónico (MEB). Adicionalmente, en la sección 3.2.2 se realiza un análisis cuantitativo por DRX de la muestra E1L4T.

3.2.1 DETERMINACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS PRESENTES EN LAS MUESTRAS DEL PRIMER ENSAYO

3.2.1.1 Muestra del precipitado sin lavar (E1P)

El difractograma de rayos X de la muestra E1P se indica en la Figura 3.8, en cuentas por segundo, en la cual se presentan los picos de difracción característicos de las siguientes fases cristalinas: hidroxinitrato de cinc amonio, $\text{NH}_4\text{Zn}_3(\text{OH})_6\text{NO}_3$ (PDF 44-0740), hidroxinitrato de cinc con amoníaco, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (PDF 45-0593), acetato de cinc con acetamida, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ (PDF 33-1977), 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). En la Tabla 3.1 se comparan las distancias interplanares, $d(\text{Å})$, y las respectivas intensidades relativas, $I^{\text{rel}}(\%)$, de los picos del difractograma E1P con las de los picos de los difractogramas patrones de las fases mencionadas.

Los complejos $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$, y $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se forman probablemente por un proceso de intercalación de las moléculas de CH_3CONH_2 en la estructura del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, bajo el mecanismo que se detalló en la sección 1.5.1.1. Por otra parte, el complejo $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ se formaría por intercalación de moléculas de amoníaco en la estructura tipo brucita del compuesto $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{NO}_3$ (Ávila *et al.*, 2004). En este trabajo el nitrato básico de cinc podría formarse a través de la reacción [1.16].

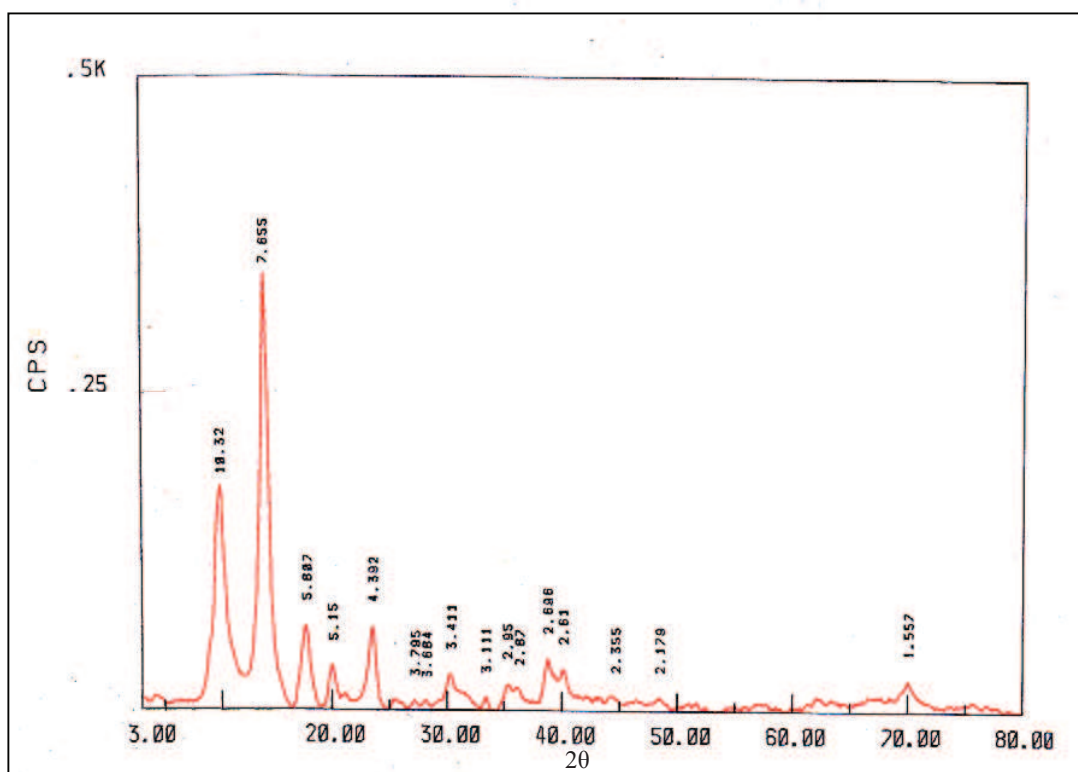


Figura 3.8. Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra sólida del precipitado sin lavar del primer ensayo, E1P.

La teoría de que el acetato de cinc desempeña el papel de huésped en el proceso de intercalación, se podría justificar debido a la similitud entre la estructura cúbica del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (PDF 01-0089) y las estructuras cúbicas de los complejos de acetato de cinc con acetamida (PDF 35-1647 y 33-1977), identificadas en el difractograma de E1P.

Tabla 3.1. Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes al difractograma E1P y a los difractogramas patrones.

Difractograma: E1P			PATRONES									
2θ	$d(\text{Å})$	I^{rel} (%)	$\text{NH}_4\text{Zn}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3$ (PDF 44-0740)		$\text{Zn}_5(\text{OH})_8 (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (PDF 45-0593)		$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)$ (PDF 33-1977)		$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF 35-1647)		ZnO tipo NaCl (PDF 21-1486)	
			d (Å)	I^{rel} (%)	d (Å)	I^{rel} (%)	d (Å)	I^{rel} (%)	d (Å)	I^{rel} (%)	d (Å)	I^{rel} (%)
9,94	10,32	48	10,32	100	10,39	100	-	-	-	-	-	-
13,42	7,655	100	-	-	-	-	7,65	100	7,66	100	-	-
17,72	5,807	19	-	-	-	-	-	-	5,74	40	-	-
20,04	5,15	11	5,15	58	5,19	13	-	-	-	-	-	-
23,50	4,393	19	-	-	-	-	4,43	90	4,47	85	-	-
27,26	3,795	5	-	-	-	-	3,83	90	3,88	75	-	-
28,24	3,684	2	3,69	11	-	-	-	-	-	-	-	-
30,40	3,411	8	3,44	26	3,45	8	3,43	45	3,44	70	3,39	10
33,38	3,111	3	-	-	-	-	-	-	-	-	3,11	30
35,30	2,95	6	-	-	-	-	2,9	65	2,91	70	-	-
36,10	2,87	6	-	-	-	-	-	-	-	-	2,89	20
38,74	2,696	12	2,67	15	2,68	5	-	-	-	-	2,66	100
40,08	2,61	10	2,6	11	-	-	-	-	-	-	-	-
44,66	2,355	3	2,37	8	-	-	-	-	-	-	2,46	50
48,46	2,179	3	-	-	-	-	2,14	45	2,23	65	-	-
70,08	1,557	7	-	-	-	-	-	-	-	-	1,57	90

Como consecuencia de los procesos de intercalación, ciertas familias de planos tienden a crecer en alguna o algunas direcciones preferenciales, por lo que en el diagrama de difracción la intensidad de los picos presentan un crecimiento o una disminución exagerada, pero sin afectar la ubicación de los mismos [Baños, 2007; Rodríguez, 1999]. Por esta razón, y porque el ángulo 2θ tiene relación directa con la distancia interplanar, como lo expresa la ley de Bragg [1.24], la asignación de los picos del difractograma E1P a las diferentes fases cristalinas se basa en la coincidencia de los valores de $d(\text{Å})$ de estos picos con aquellos de los picos de los difractogramas patrones.

En la Figura 3.8 la fase cristalina de ZnO fue revelada por los picos ubicados principalmente en $2\theta \sim 38,74^\circ$, $2\theta \sim 44,66^\circ$, y $2\theta \sim 70,08^\circ$. Esta fase corresponde al polimorfo de alta presión del ZnO con estructura tipo NaCl, descrito en la sección 1.3.2 [Bates *et al.*, 1962; Tsvigunov, 2001].

En la muestra del precipitado sin lavar, la fase cristalina del ZnO con estructura de NaCl no debería estar presente por las condiciones extremas que este polimorfo necesita para su formación. Sin embargo, no se descarta su existencia atribuyendo su formación a la presencia de complejos cinc amoniaco que pueden actuar como catalizadores y al incremento de la presión del sistema por efectos de la fuerza de cizalla provocada por la agitación a 2800 rpm.

La agitación continua a altas velocidades es una fuerza de cizalla aplicada al sistema que comunica una presión a la disolución. La fuerza de cizalla favorece la formación del ZnO con estructura de NaCl por su gran efectividad sobre la presión hidrostática del sistema, induciendo descomposiciones y/o transformaciones químicas (Rodríguez, 1999).

3.2.1.2 Muestra del primer lavado

En la Figura 3.9 se indica el difractograma de rayos X de la muestra E1L1 y allí se pueden identificar las siguientes fases cristalinas: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ (PDF 33-1977), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF 35-1647), ZnO con estructura de NaCl (PDF 21-1486) y ZnO con estructura de wurtzita (PDF 36-1451). Los complejos de acetato de cinc con acetamida son las fases cristalinas más importantes de la muestra E1L1.

En la Tabla 3.2 se comparan las distancias interplanares y las respectivas intensidades relativas de los picos del difractograma E1L1, con las de los picos de los difractogramas patrones antes mencionados. Se puede observar que los valores $d(\text{Å})$ de los picos ubicados en $2\theta \sim 13,48^\circ$, $23,12^\circ$, y $26,53^\circ$ en el

difractograma E1L1, coinciden con los valores $d(\text{Å})$ de los picos en los difractogramas del acetato de cinc con acetamida (PDF 33-1977, 35-1647). Mientras que las diferencias entre las I^{rel} de estos picos en el difractograma de E1L1 respecto a los difractogramas patrones del acetato de cinc con acetamida, se justifican por procesos de intercalación durante su formación, según lo indicado en la sección 3.2.1.1.

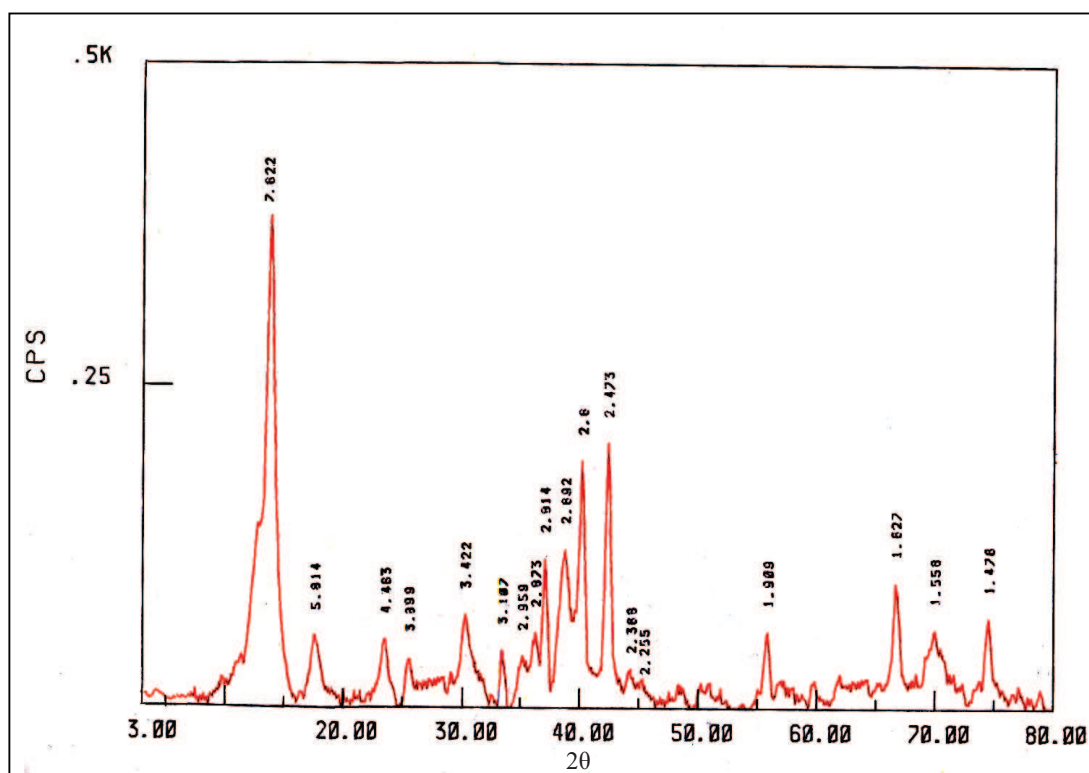


Figura 3.9. Difractograma de rayos-x correspondiente a la muestra sólida del primer lavado del primer ensayo, E1L1.

En la Figura 3.9 la intensidad de los picos de los complejos de acetato de cinc con acetamida, se incrementa respecto a la intensidad de los mismos picos en la Figura 3.8, esto 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, reafirmando la teoría presentada en la sección 1.4.2.4.

A diferencia de la Figura 3.8, en el la Figura 3.9 no aparecen los picos de difracción 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), es decir los picos ubicados en $2\theta \sim 9,9^\circ$, $\sim 20^\circ$ y $\sim 28,2^\circ$, lo cual indica que estos complejos no están presentes en la muestra E1L1. Posiblemente estas fases cristalinas se disolvieron durante el lavado con etanol, y se eliminaron en la etapa de centrifugación y filtración. También no se puede descartar la posibilidad de que estos complejos se hayan transformado en otras estructuras en el proceso de lavado.

Tabla 3.2. Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes al difractograma E1L1 y a los difractogramas patrones.

Difractograma: E1L1			PATRONES							
2θ	d(Å)	I ^{rel} (%)	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2CH ₃ CONH ₂ (PDF 33-1977)		Zn(CH ₃ COO) ₂ · CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ O (PDF 35-1647)		ZnO tipo NaCl (PDF 21-1486)		ZnO: Cincita (PDF 36-1451)	
			d (Å)	I ^{rel} (%)	d(Å)	I ^{rel} (%)	d (Å)	I ^{rel} (%)	d (Å)	I ^{rel} (%)
13,48	7,622	100	7,65	100	7,66	100	-	-	-	-
17,70	5,814	14	-	-	5,74	40	-	-	-	-
23,12	4,463	14	4,43	90	4,47	85	-	-	-	-
26,53	3,899	10	3,83	90	3,88	75	-	-	-	-
30,28	3,422	19	3,43	45	3,44	70	3,39	10	-	-
33,48	3,107	14	-	-	-	-	3,11	30	-	-
35,20	2,959	12	2,9	65	2,91	70	-	-	-	-
36,28	2,873	17	-	-	-	-	2,89	20	-	-
37,06	2,814	32	-	-	-	-	-	-	2,81	57
38,84	2,692	34	-	-	-	-	2,66	100	-	-
40,24	2,6	51	-	-	-	-	-	-	2,60	44
42,40	2,473	55	-	-	-	-	2,46	50	2,48	100
44,38	2,368	7	-	-	-	-	2,3	20	-	-
46,74	2,255	5	-	-	2,23	65	-	-	-	-
55,88	1,909	16	-	-	-	-	1,91	50	1,91	23
66,70	1,627	26	-	-	-	-	1,68	50	1,62	32
70,04	1,558	17	-	-	-	-	1,57	90	-	-
74,58	1,476	19	-	-	-	-	1,48	60	1,48	29

En lo que se refiere a la fase cristalina de ZnO con estructura de NaCl identificada en el difractograma E1L1 ($2\theta \sim 38,84^\circ$, $\sim 70,04^\circ$), respecto al difractograma E1P indicado en la Figura 3.8, se advierte un aumento apreciable en la intensidad relativa de los picos de esta fase. Este comportamiento indica que el proceso de lavado favorece la conformación de este polimorfo, probablemente por los efectos de cizalla provocados durante la redispersión del primer lavado (10 000 rpm), incrementando de este modo la presión del sistema.

En la Figura 3.9, los picos ubicados en $2\theta \sim 37,06^\circ$, $2\theta \sim 40,24^\circ$, $2\theta \sim 42,40^\circ$, $2\theta \sim 55,88^\circ$ y $2\theta \sim 66,70^\circ$, indican la existencia del ZnO con estructura hexagonal llamada cincita, también conocida como ZnO con estructura de wurtzita. Los parámetros de su celda unitaria son: $a = 3,249 \text{ \AA}$, $c = 5,206 \text{ \AA}$ y densidad igual a $5,675 \text{ g/cm}^3$.

3.2.1.3 Muestra del segundo lavado

En la Figura 3.10 se observa el difractograma de rayos X de la muestra E1L2 y allí se identifican las mismas fases cristalinas indicadas anteriormente en el difractograma E1L1, es decir: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ (PDF 33-1977), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF 35-1647), ZnO con estructura de NaCl (PDF 21-1486) y ZnO con estructura de wurtzita. (PDF 36-1451). Sin embargo, una de las principales diferencias entre estos difractogramas se refiere a la intensidad de los picos.

Se observa que los principales picos de difracción correspondientes al ZnO con estructura cincita ($2\theta \sim 41,93^\circ$, $39,76^\circ$ y $36,64^\circ$) son más evidentes en la Figura 3.10 que en la Figura 3.9 ($2\theta \sim 42,40^\circ$, $40,24^\circ$ y $37,06^\circ$), 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. Esta serie de comportamientos se puede explicar del siguiente modo. 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, fenómenos ya detallados en la sección 1.4.2. En cambio, se puede justificar el descenso de los picos de los complejos de acetato de cinc con acetamida debido a su transformación a otras fases cristalinas.

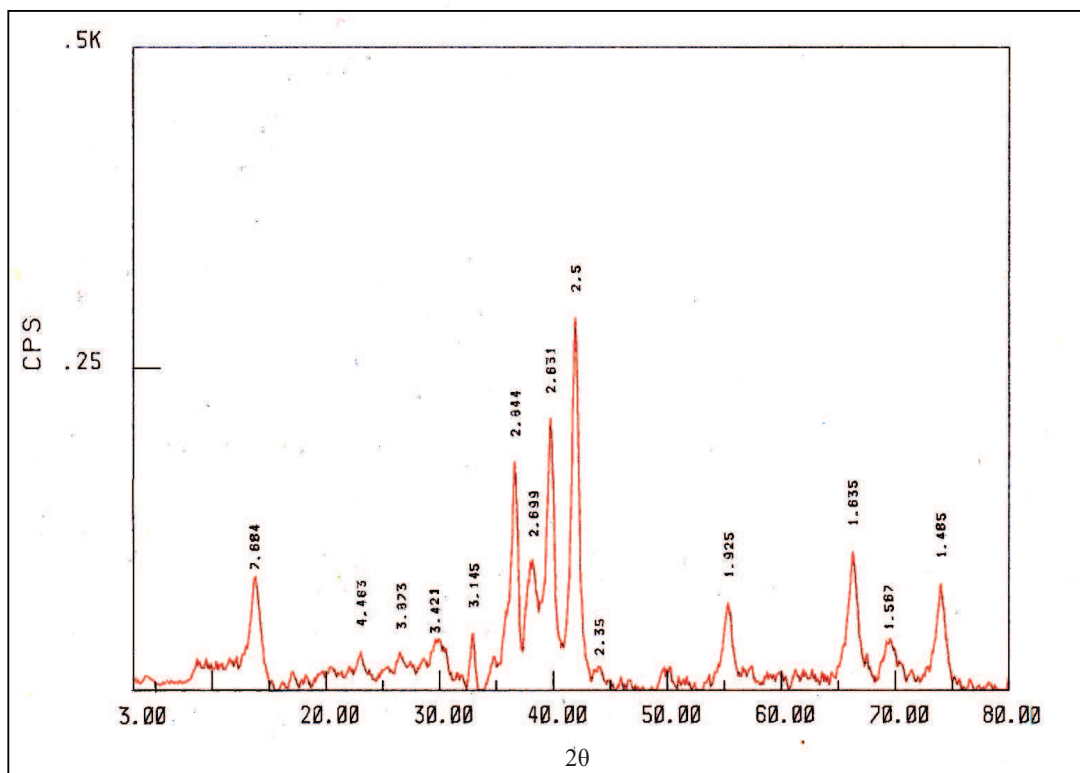


Figura 3.10. Diffractograma de rayos X correspondiente a la muestra sólida del segundo lavado del primer ensayo, E1L2.

A continuación en la Tabla 3.3 se comparan las distancias interplanares, $d(\text{Å})$, y las respectivas intensidades relativas, $I^{\text{rel}}(\%)$, de los picos del difractograma E1L2 con las de los picos de los difractogramas patrones.

Tabla 3.3. Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes al difractograma E1L2 y a los difractogramas patrones.

Difractograma: E1L2			PATRONES							
2θ	D(Å)	I^{rel}	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2CH ₃ CONH ₂ (PDF 33-1977)		Zn(CH ₃ COO) ₂ · CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ O (PDF 35-1647)		ZnO tipo NaCl (PDF 21-1486)		ZnO: Cincita (PDF 36-1451)	
			d(Å)	I^{rel}	d(Å)	I^{rel}	d(Å)	I^{rel}	d(Å)	I^{rel}
13,37	7,684	30	7,65	100	7,66	100	-	-	-	-
23,14	4,463	10	4,43	90	4,47	85	-	-	-	-
26,71	3,873	9	3,83	90	3,88	75	-	-	-	-
30,32	3,421	12	3,43	45	3,44	70	3,39	10	-	-
33,04	3,145	15	-	-	-	-	3,11	30	-	-
36,64	2,844	62	2,9	65	2,91	70	2,89	20	2,81	57
38,71	2,699	36	-	-	-	-	2,66	100	-	-
39,76	2,631	73	-	-	-	-	-	-	2,60	44
41,93	2,5	100	-	-	-	-	2,46	50	2,48	100
44,75	2,35	5	-	-	-	-	2,3	20	-	-
47,75	2,21	3	-	-	2,23	65	-	-	-	-
55,36	1,925	23	-	-	-	-	1,91	50	1,91	23
66,30	1,635	36	-	-	-	-	1,68	50	1,62	32
69,62	1,567	13	-	-	-	-	1,57	90	-	-
74,02	1,485	28	-	-	-	-	1,48	60	1,48	29

3.2.1.4 Muestra del cuarto lavado

El difractograma de rayos X de la muestra E1L4 se indica en la Figura 3.11, y en la Tabla 3.4 se comparan la distancia interplanar y la intensidad relativa respectiva de los picos de este difractograma, con aquellas de los picos de difractogramas patrones. Las fases cristalinas identificadas en el difractograma de E1L4 son: Zn(CH₃COO)₂·2CH₃CONH₂ (PDF 33-1977), Zn(CH₃COO)₂·CH₃CONH₂·H₂O (PDF 35-1647), ZnO (PDF 21-1486) con una estructura de NaCl y ZnO (PDF 21-1486) con estructura cincita.

En el avance del proceso de lavado, como se puede observar en la Figura 3.11 respecto a la Figura 3.10, continúa el incremento de la intensidad de los picos de la cincita ($2\theta \sim 42,42^\circ$, $40,20^\circ$ y $37,12^\circ$), acentuando el efecto favorable que brinda

el lavado sobre la obtención de esta estructura. Además, los picos correspondientes a la estructura de ZnO tipo NaCl se mantienen, indicando que factores como altas velocidades de redispersión y un considerable periodo de reposo entre lavados, aseguran su presencia después de cada lavado.

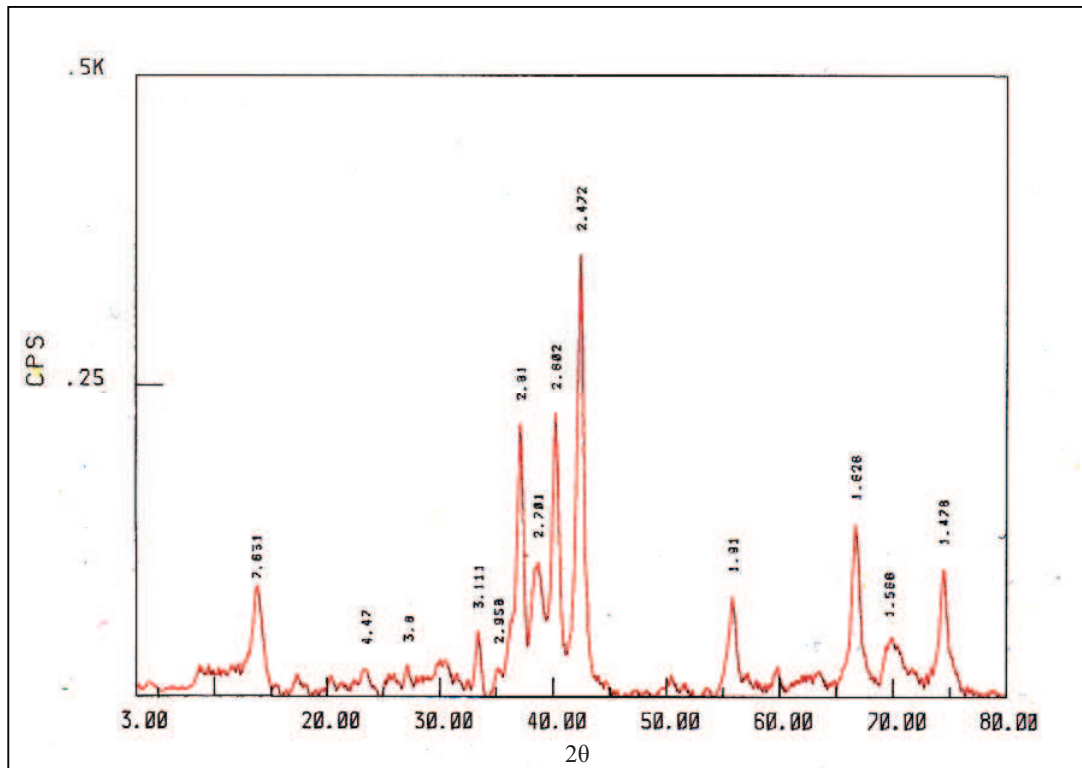


Figura 3.11. Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra sólida del cuarto lavado del primer ensayo, E1L4.

Tabla 3.4. Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes al difractograma E1L4 y a los difractogramas patrones.

Difractograma: E1L4			PATRONES							
2θ	$d(\text{Å})$	I^{rel}	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2CH ₃ CONH ₂ (PDF 33-1977)		Zn(CH ₃ COO) ₂ · CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ O (PDF 35-1647)		ZnO (PDF 21-1486)		ZnO (PDF 36-1451)	
			$d(\text{Å})$	I^{rel}	$d(\text{Å})$	I^{rel}	$d(\text{Å})$	I^{rel}	$d(\text{Å})$	I^{rel}
13,46	7,632	22	7,65	100	7,66	100	-	-	-	-
23,09	4,47	8	4,43	90	4,47	85	-	-	-	-
27,22	3,8	7	3,83	90	3,88	75	-	-	-	-
30,25	3,428	8	3,43	45	3,44	70	3,39	10	-	-
33,42	3,111	14	-	-	-	-	3,11	30	-	-
37,12	2,81	63	2,9	65	2,91	70	2,89	20	2,81	57
38,70	2,701	31	-	-	-	-	2,66	100	-	-
40,20	2,602	65	-	-	-	-	-	-	2,60	44
42,42	2,472	100	-	-	-	-	2,46	50	2,48	100
44,95	2,34	3	-	-	-	-	2,3	20	-	-
47,75	2,21	3	-	-	2,23	65	-	-	-	-
55,84	1,91	22	-	-	-	-	1,91	50	1,91	23
66,72	1,626	39	-	-	-	-	1,68	50	1,62	32
69,70	1,566	13	-	-	-	-	1,57	90	-	-
74,46	1,478	28	-	-	-	-	1,48	60	1,48	29

De acuerdo con los resultados de DRX de las muestras del primer ensayo hasta aquí expuestos, se puede concluir que el proceso de lavado del MPC induce la transformación de los complejos precursores de cinc al óxido de cinc.

3.2.1.5 Muestra del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C

En la Figura 3.12 se indica el difractograma de rayos X de la muestra E1L4T, muestra lavada cuatro veces y calcinada a 320°C, y allí se identifican las siguientes fases cristalinas: el ZnO (PDF 21-1486) con estructura tipo wurtzita como fase principal, el ZnO (PDF 21-1486) con estructura de NaCl como fase de menor importancia y corindón, α -Al₂O₃ (PDF 46-1212), introducido como estándar interno en la muestra. En la Tabla 3.5 se comparan las distancias interplanares y las intensidades relativas respectivas de los picos que aparecen en este

difractograma, con aquellas de los picos de los difractogramas patrones de las fases mencionadas.

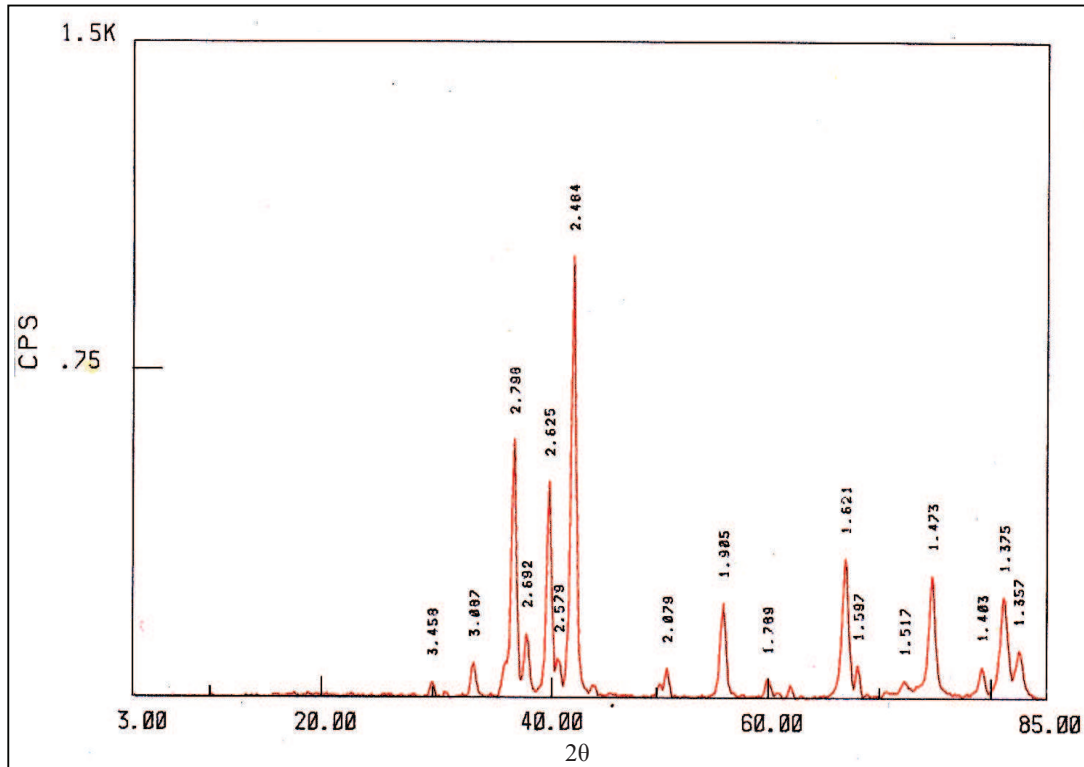


Figura 3.12. Difractograma de rayos-x de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C correspondiente al cuarto ensayo, E1L4T.

Como se indicó en la sección 2.5.1, la muestra E1L4T antes de ser caracterizada por DRX fue mezclada con una cantidad adecuada de corindón. La finalidad de esta mezcla es la de corregir la posición de los picos de difracción debido a errores por montaje de muestra o descalibraciones del equipo, y así obtener valores verdaderos de la distancia interplanar (Baños, 2007). El corindón se seleccionó como estándar interno porque es un material perfectamente determinado cristalográficamente, no sufre cambios al mezclarse, no se hidrata fácilmente y porque sus picos no se superponen con los picos más intensos de las demás fases identificadas en E1L4T.

Tabla 3.5. Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes al difractograma E1L4T y a los difractogramas patrones.

Difractograma: E1L4T				PATRONES					
2 θ	d (Å)	I (cps)	I ^{rel} (%)	ZnO: Cincita (PDF 36-1451)		ZnO tipo NaCl (PDF 21-1486)		α -Al ₂ O ₃ : Corindón (PDF 46-1212)	
				d(Å)	I ^{rel} (%)	d(Å)	I ^{rel} (%)	d(Å)	I ^{rel} (%)
29,98	3,458	38	4	-	-	-	-	3,4797	45
33,68	3,087	82	8	-	-	3,110	30	-	-
37,28	2,798	591	58	2,8140	57	2,890	20	-	-
38,81	2,692	149	15	-	-	2,660	100	-	-
39,84	2,625	495	49	2,6030	44	-	-	-	-
40,59	2,579	91	9	-	-	-	-	2,5508	100
42,56	2,464	1012	100	2,4759	100	2,460	50	-	-
50,96	2,079	69	7	-	-	2,150	30	2,0853	66
56,00	1,905	219	22	1,9111	23	1,910	50	-	-
60,00	1,789	46	4	-	-	-	-	1,7400	34
66,98	1,621	322	32	1,6247	32	1,680	50	1,6015	89
68,10	1,597	77	8	-	-	1,570	90	-	-
72,26	1,517	42	4	-	-	1,480	60	-	-
74,74	1,473	283	28	1,4771	29	-	-	-	-
79,20	1,403	74	7	1,4070	4	-	-	-	-
81,14	1,375	234	23	1,3780	23	-	-	1,3737	27
82,46	1,357	112	11	1,3580	11	1,350	60	-	-

Para conocer y corregir un posible desplazamiento en la posición de los picos de difracción de las fases cristalinas en el difractograma de E1L4T, se toma como referencia el valor de $d(\text{Å})$ del pico más intenso (I^{rel} del 100%) del corindón del difractograma patrón, es decir, el pico con $d=2,5508 \text{ Å}$, y se lo compara con el valor de $d(\text{Å})$ del pico respectivo en el difractograma de E1L4T ($d=2,579 \text{ Å}$). Así se conoce que los picos que aparecen en la Figura 3.12 están desplazados en $0,0282 \text{ Å}$. En la Tabla 3.5, se puede visualizar este comportamiento en el siguiente ejemplo: el pico con $d= 2,692 \text{ Å}$ en el difractograma de E1L4T, tendría una diferencia de $0,032 \text{ Å}$ respecto al pico con $d=2,66 \text{ Å}$ en el difractograma patrón (PDF 21-1486), si no se considera la corrección proporcionada por el

estándar. Por otra parte, si se toma en cuenta que el pico está adelantado 0,0282 Å, la diferencia real es de apenas 0,0038 Å, confirmando la asignación del pico ubicado en $2\theta \sim 38,81^\circ$ (2,692 Å) a la fase cristalina del ZnO con estructura de NaCl.

En el difractograma E1L4T 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 transformación y/o descomposición durante el proceso térmico. Por otra parte, al comparar las Figuras 3.11 y 3.12, se observa que el ancho de los picos de las fases cristalinas del óxido de cinc y el ruido de fondo en el difractograma E1L4T, es menor que en el difractograma 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 ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LAS FASES CRISTALINAS EN LA MUESTRA E1L4T

Observando la Figura 3.12 y los datos de la Tabla 3.5 se puede comprobar que el pico ubicado en $2\theta \sim 42,56^\circ$ (2,464 Å), es una sobreposición del pico más intenso de la cincita (100 %) y uno de los picos del ZnO con estructura de NaCl (50 %). Por lo tanto, el método de Chung con estándar interno descrito en la sección 1.5.2.1, no se puede aplicar por dicha sobreposición

Existe un método alternativo de cuantificación por DRX denominado “Método de Cuentas” desarrollado y comprobado por investigadores del Instituto Nacional del Patrimonio Cultural del Ecuador. Este constituye un método simple y bastante útil en los casos en que se presentan sobreposiciones en los picos máximos. Sin embargo, para su correcta aplicación todos los picos de un difractograma deben estar identificados (Puga, 2009). Siendo este el caso del difractograma E1L4T, se

aplica el método de cuentas para su análisis cuantitativo que se detalla a continuación.

Inicialmente se deben identificar todas las fases cristalinas que componen una muestra. Para la muestra E1L4T, en la sección 3.2.1.5 se dio a conocer que las fases presentes en la misma son: la cincita, el ZnO tipo NaCl. Posteriormente, de cada fase cristalina presente en la muestra se selecciona el pico más intenso, en éste caso, como se tiene dos fases identificadas los picos seleccionados son dos. En el difractograma de la Figura 3.13 se señalan los picos mencionados y en la Tabla 3.6 se indica su ubicación, distancia interplanar, intensidad y su respectiva comparación con los picos de difractogramas patrones.

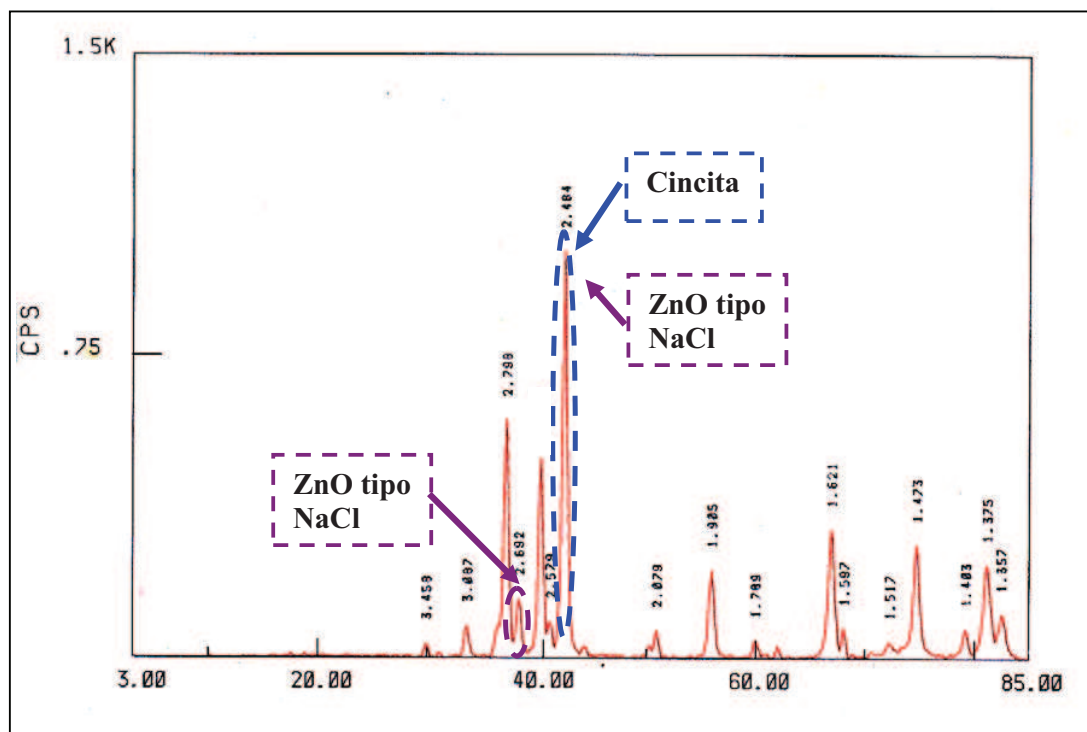


Figura 3.13. Difractograma de rayos-X de la muestra E1L4T.

Tabla 3.6. Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes al difractograma E1L4T y a los difractogramas patrones.

Difractograma: E1L4T				PATRONES			
2θ	d (Å)	I (cps)	I^{rel} (%)	ZnO: Cincita (PDF 36-1451)		ZnO tipo NaCl (PDF 21-1486)	
				d(Å)	I^{rel} (%)	d(Å)	I^{rel} (%)
38,81	2,692	149	15	-	-	2,660	100
42,56	2,464	1012	100	2,4759	100	2,460	50

La Tabla 3.6 indica que el pico ubicado en $2\theta = 42,56^\circ$ es el resultado de la sobreposición de las estructuras cincita y ZnO tipo NaCl, por esta razón es necesario calcular la respectiva intensidad relativa que le corresponde a cada fase, éste cálculo se realiza de la siguiente manera:

- Se toma como base el pico que no presente ninguna sobreposición, es decir, el pico ubicado en $2\theta = 38,81^\circ$ que pertenece únicamente al ZnO tipo NaCl. A éste pico con I^{rel} del 15% en la muestra le corresponde una I^{rel} del 100% en el difractograma patrón. Entonces, si el difractograma patrón de ésta fase indica una I^{rel} del 50% en el pico ubicado en $2\theta = 42,56^\circ$, el pico de la misma tendrá en el difractograma E1L4T una I^{rel} de:

$$I^{rel}(\%) = \frac{50 * 15}{100}$$

$$I^{rel}(\%) = 7.5\%$$

- Consecuentemente, el pico ubicado en $2\theta \sim 42,56^\circ$ con I^{rel} del 100% tiene un aporte de I^{rel} del 7.5% de la fase ZnO tipo NaCl y del 92.5% la fase cincita.

A continuación utilizando la información presentada en la Tabla 3.6, las intensidades relativas del pico más intenso de cada fase se deben expresar en

cuentas por segundo (cps). Es decir, para el pico máximo del ZnO tipo NaCl con I^{rel} del 15% la intensidad es de 149 cps y para el pico máximo de la cincita con I^{rel} del 92.5% la intensidad en cps es de:

$$I(\text{cps}) = \frac{92.5 * 1012}{100}$$

$$I(\text{cps}) = 936.1 \text{ cps}$$

Finalmente, la sumatoria de ambas intensidades es igual a 1085.1 cps y ésta representa el 100% de la parte cristalina que compone la muestra E1L4T, por lo tanto, 936.1 cps corresponden al 86,3% de cincita y 149 cps corresponden al 13,7% de ZnO tipo NaCl. Los resultados del análisis cuantitativo de las fases cristalinas de la muestra E1L4T se resumen en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Resultados del análisis cuantitativo de las fases cristalinas de la muestra E1L4T por el método de cuentas.

Fases cristalinas presentes	Pico máximo			Cuantificación de las fases cristalinas (%)
	2θ	I^{rel} (%)	Intensidad (cps)	
Cincita	42,56	92,5	936.1	86,3
ZnO tipo NaCl	38,81	15,0	149	13,7

3.2.3 IDENTIFICACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN LAS MUESTRAS DEL PRIMER ENSAYO

3.2.3.1 Muestra del precipitado sin lavar

En la Figura 3.14 se indica el espectro FT-IR de la muestra E1P. Las bandas que se observan entre 3700 y 3000 cm^{-1} se asignan a los modos vibracionales de tensión de los enlaces O-H y N-H, como se informa en la literatura [Nakamoto, 1963; Rodríguez, 1999; Weast, 1973]. Estas bandas pueden provenir de la

presencia del hidróxido de amonio (NH_4OH) y/o del ácido nítrico (HNO_3) presentes en el sistema. Además, se debe considerar que el agua del medio ambiente también puede generar esta banda de tensión O-H. De acuerdo con esto, se asigna la banda de 3590 cm^{-1} a la tensión de los grupos OH^- que se encuentran en la muestra, libres y/o enlazados intramolecularmente (Rodríguez, 1999). Otra de las bandas asignadas a la tensión del O-H es aquella ubicada aproximadamente en 3438 cm^{-1} .

La región comprendida entre 3000 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} , está relacionada con los modos vibracionales de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H de los grupos CH_3 y CH_2 (Weast, 1973). La banda a 2928 cm^{-1} se asigna al modo de tensión asimétrica C-H del grupo CH_3 adsorbido, mientras que la banda 2856 cm^{-1} corresponde al modo simétrico C-H de dicho grupo (Rodríguez, 1999).

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 la muestra del precipitado sin lavar, se asignan 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} , al grupo NO_3^- presente en los complejos mencionados [Vratny, 1959; Nakamoto, 1963; Weast, 1973; Rodríguez, 1999].

La zona del espectro infrarrojo comprendida entre 1650 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} es una zona donde aparecen principalmente las bandas de absorción del enlace N-H, así como las bandas de los grupos funcionales COO^- y $-\text{C}=\text{O}$ [Rodríguez, 1999; Weast, 1973]. En la Figura 3.14, la banda a 1621 cm^{-1} se puede asociar a los modos vibracionales de los grupos CO, NH_2 , H_2O de los complejos $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ y $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ identificados en los resultados de DRX en la sección 3.1.1. Adicionalmente, la banda de 1620 cm^{-1} se asigna a la contribución del enlace N-H del NH_3 adsorbido físicamente en el precipitado y, la banda ubicada a 1589 cm^{-1} , a la quimisorción del amoniaco (Rodríguez, 1999).

Las bandas ubicadas en 1589 cm^{-1} y 1558 cm^{-1} , están relacionadas a la tensión asimétrica del grupo COO^- , mientras que la banda ubicada en 1455 cm^{-1} se relaciona al modo de tensión simétrico del grupo COO^- de los compuestos acetato de cinc, oxiacetato de cinc y de los complejos $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ y $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Nakamoto, 1963; Johnson *et al.*, 1981; Rodríguez, 1999; Andrade *et al.*, 2006; Muñoz y Rodríguez, 2006].

La presencia del amonio asociado al complejo $\text{NH}_4\text{Zn}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3$ identificado en el difractograma E1P, indicado en la Figura 3.8, se puede justificar mediante la asignación de la banda a 1439 cm^{-1} del espectro E1P, al modo vibracional de deformación del enlace del NH_4^+ con los grupos OH del complejo, a través de un puente hidrógeno y, la banda situada en 1400 cm^{-1} , se puede asignar al modo de flexión del enlace N-H de esta misma especie [Weast, 1973; Rodríguez, 1999].

Las bandas a 1333 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} y 1021 cm^{-1} se pueden asociar a los modos vibracionales del grupo CH_3 perteneciente al ión acetato de los compuestos acetato de cinc, oxiacetato de cinc y al complejo $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$. Por otra parte, la banda a 1290 cm^{-1} se asigna al grupo CH_3 en el acetato de cinc, mientras que la banda a 937 cm^{-1} está asociada al enlace C-C en el acetato de cinc y en el oxiacetato de cinc [Nakamoto, 1963; Rodríguez, 1999]. En la Figura 3.14, la presencia de las bandas ubicadas a 1333 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} y 937 cm^{-1} no es muy evidente por el solapamiento de bandas cercanas.

En la Figura 3.14, las bandas a 937 cm^{-1} , 692 cm^{-1} , 621 cm^{-1} , 521 cm^{-1} y 467 cm^{-1} , se pueden asociar al complejo $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$. En el caso de las bandas situadas 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) [Nakamoto, 1963; Rodríguez, 1999]. 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. La banda a 467 cm^{-1} , igualmente se puede asignar al grupo COO^- o al enlace C-H del acetato de cinc (Nakamoto, 1963).

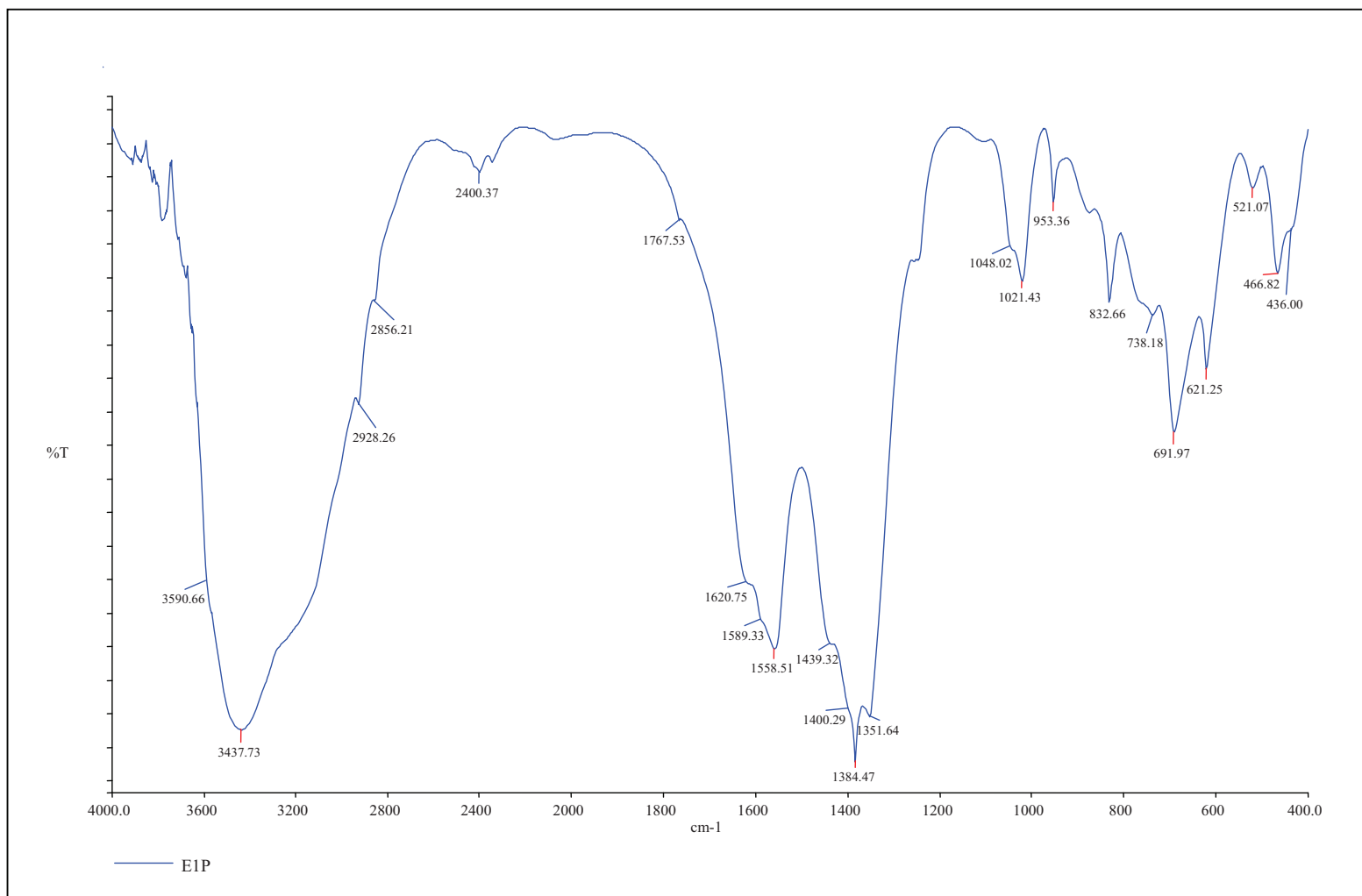


Figura 3.14. Espectro FT-IR correspondiente a la muestra sólida del precipitado sin lavar del primer ensayo, EIP.

La zona donde aparecen las bandas relacionadas al óxido cinc es de mucha utilidad para evidenciar la formación de este compuesto. Estas bandas generalmente aparecen entre 600 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . En el espectro indicado en la Figura 3.14 se pueden asignar a las bandas 518 cm^{-1} , 467 cm^{-1} y 436 cm^{-1} la presencia del ZnO [Rodríguez, 1999; Andrade *et al.*, 2006].

De acuerdo con las asignaciones de las bandas del espectro FT-IR de E1P expuestos en esta sección, y la información obtenida del difractograma de E1P presentada en la sección 3.2.1.1, los posibles compuestos presentes en esta muestra son: el acetato de cinc, el oxiacetato de cinc y el óxido de cinc; así como los complejos $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ y $\text{NH}_4\text{Zn}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3$.

3.2.3.2 Comparación entre el espectro FT-IR de la muestra del precipitado sin lavar y los espectros de las muestras de los diferentes lavados.

La Figura 3.15 presenta los espectros del infrarrojo medio ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$), del precipitado, E1P, así como de las muestras obtenidas después de los lavados E1L1, E2L2 y E1L4. Al observar y comparar estos espectros se ponen en evidencia tres zonas, donde las bandas de absorción presentan comportamientos diferentes, ya sea en su intensidad y/o en su ubicación. La primera zona se encuentra limitada entre 4000 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} , la segunda zona entre 2000 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} , y la tercera entre 1200 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . La segunda zona es la que presenta menores variaciones, mientras que en la tercera zona se identifican mayores e importantes cambios.

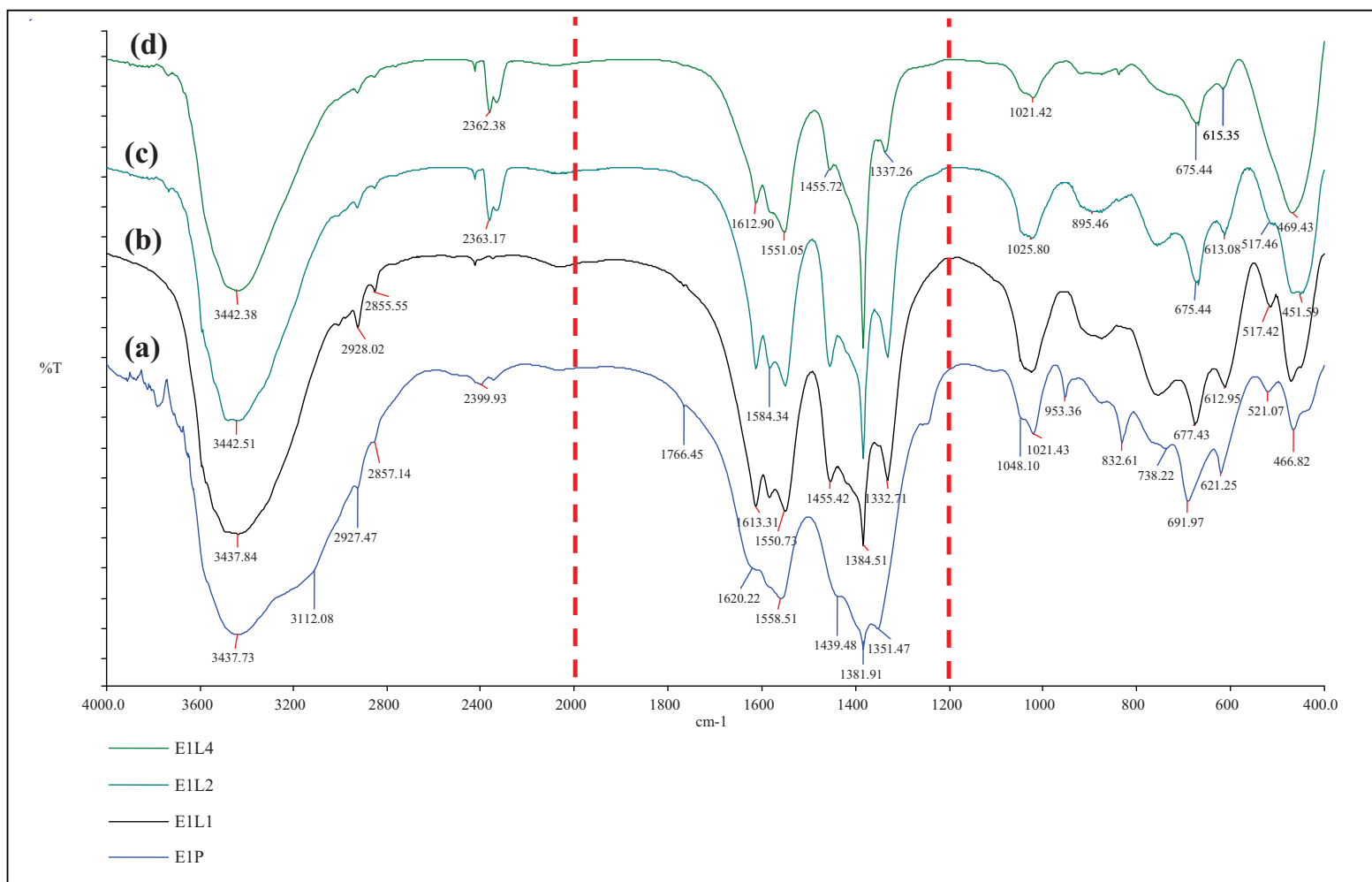


Figura 3.15. Espectros FT-IR correspondientes a muestras sólidas del primer ensayo: (a) precipitado, (b) primero, (c) segundo y (d) cuarto lavado.

Primera Zona

La banda a 3437 cm^{-1} en el espectro E1P asignada a la tensión del grupo OH, se puede justificar por la presencia de agua y del hidróxido de amonio, en el caso de los espectros E1L1, E1L2 y E1L4, podría asignarse además a la presencia de etanol en los lavados. Por otra parte, las bandas a 2928 cm^{-1} y 2856 cm^{-1} , asociadas al enlace C-H del grupo CH_3 , en la sección 3.2.3.1, se observan en todos espectros indicados en la Figura 3.15.

En el espectro E1P se observa una banda en 2400 cm^{-1} , la cual fue asignada al $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ como consecuencia de la existencia del complejo $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Esta banda desaparece en el proceso de lavado, confirmando los resultados de DRX presentados en la sección 3.2.1.2, que indican su disolución en presencia de etanol y/o su transformación a otros compuestos.

Segunda Zona

Como se aprecia en la Figura 3.15, las bandas a 1767 cm^{-1} y a 1351 cm^{-1} asignadas anteriormente a la presencia de nitratos en el precipitado, no aparecen en los espectros pertenecientes a los lavados, así como las bandas ubicadas a 1439 cm^{-1} y a 1400 cm^{-1} que fueron asignadas a la presencia del NH_4 en la muestra E1P. Este comportamiento reafirman la teoría presentada en la sección 3.2.1.2 acerca de la disolución, eliminación y/o transformación de los complejos $\text{NH}_4\text{Zn}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3$ y $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ durante el proceso de lavado con etanol.

Las bandas a 1613 cm^{-1} , 1584 cm^{-1} , 1551 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} y 1333 cm^{-1} en los espectros de la Figura 3.15, no presentan ningún cambio en su ubicación a medida que avanza el proceso de lavado con etanol. Se propone entonces que en las muestras del primero al cuarto lavado siguen presentes los grupos CO, NH_2 , H_2O , COO y N-H, asignados a las bandas a 1613 cm^{-1} ,

1584 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} respectivamente. También se plantea la posibilidad de que los compuestos acetato de cinc y oxiacetato de cinc, se encuentren aún en las muestras de todos los lavados, con base en la presencia de las bandas ubicadas a 1584 cm^{-1} , 1551 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} , en los espectros de E1L1, E1L2 y E1L4. Estas bandas se relacionaron al acetato y al oxiacetato de cinc en la discusión de los resultados de la muestra E1P, en la sección 3.2.3.1.

En el avance del proceso de lavado, se piensa que el etanol empleado se adsorbe al óxido de cinc que se está formando en el proceso. Las bandas de los espectros E1L1, E1L2 y E1L4 que respaldan esta hipótesis son: 2928 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} , 1103 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , puesto que las mismas contienen la información del espectro vibracional del etanol adsorbido (Rodríguez, 1999).

Las bandas a 1455 cm^{-1} y 1333 cm^{-1} se asignan al modo vibracional de flexión del enlace carbono-hidrógeno, de grupos CH_3 . [Johnson, 1982; Nakamoto, 1963; Rodríguez, 1999, Weast, 1973]. Adicionalmente, la banda en 1455 cm^{-1} también se puede asociar al modo vibracional de flexión del enlace C-H pero del grupo CH_2 perteneciente al grupo etóxido (Bradley, 1978).

Tercera Zona

En esta zona de la Figura 3.15 se pueden observar cambios evidentes en los espectros durante el lavado, como son la aparición de nuevas bandas y el aumento en la intensidad de las mismas. Estos cambios pueden ser un indicio de la transformación que experimentan los complejos precursores de cinc a ZnO conforme se desarrolla el proceso de lavado con etanol, expuesta en la sección 3.2.1.4.

En la Figura 3.15, en los espectros de las muestras E1L1, E1L2 y E1L4 no aparecen las bandas a 953 cm^{-1} y a 738 cm^{-1} asignadas en el espectro de E1P al grupo NO_3^- y asociadas a los complejos $\text{NH}_4\text{Zn}_3(\text{OH})_6\cdot\text{NO}_3$ y $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{NH}_3$, sustentando la propuesta de su disolución, eliminación

y/o transformación. Mientras que la banda ubicada a 1048 cm^{-1} que anteriormente también se asignó al grupo NO_3^- no desaparece en los espectros mencionados, dado que su presencia se origina por otros grupos funcionales además del grupo nitrato.

En los espectros de las muestras lavadas con etanol E1L1, E1L2 y E1L4 indicados en la Figura 3.15, las bandas ubicadas a 1048 cm^{-1} y a 1021 cm^{-1} se pueden asignar a la tensión simétrica del enlace C-O de los alcóxidos formados en el sistema. Por otra parte, las bandas a 1351 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} y 1021 cm^{-1} se asocian al enlace C-H del grupo CH_3 perteneciente al acetato, al oxiacetato de cinc y a los complejos $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ y $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Bradley y Mehrotra, 1978; Johnson *et al.*, 1982; Nakamoto, 1963; Rodríguez, 1999]. Además, las bandas a 675 cm^{-1} , 613 cm^{-1} , 517 cm^{-1} y 472 cm^{-1} se pueden asociar a la presencia de los complejos de acetato de cinc con acetamida. La asignación específica de estas bandas ya fue detallada en la discusión del espectro E1P, en la sección 3.2.3.1.

En cada uno de los espectros de la Figura 3.15, la banda a 466 cm^{-1} se asigna al enlace Zn-O, la cual aumenta notoriamente su intensidad con cada lavado, indicando el posible incremento de ZnO en las muestras con mayor número de lavados. Esta teoría se fortalece con los resultados de DRX presentados en la sección 3.2.1 y con resultados encontrados en la literatura [Andrade *et al.*, 2006; Rodríguez 1999], por lo que se puede proponer que la cantidad de óxido de cinc en las muestras E1L1, E1L2 y E1L4 aumenta a medida que avanza el proceso de lavado.

Sobre la base del análisis de los espectros FT-IR expuestos en esta sección y los resultados indicados en la sección 3.2.1, los posibles compuestos presentes en estas muestras son: el acetato de cinc, el oxiacetato de cinc, alcóxidos de cinc, óxido de cinc, así como los complejos $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ y $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En el Anexo II, las Tablas A2.1, A2.2 y A2.3 reúnen las asignaciones propuestas en la sección 3.2.3 para las bandas presentes en los espectros E1P, E1L1, E1L2 y E1L4; en la primera, segunda y tercera zonas del espectro, respectivamente. Además, las asignaciones de cada una de las bandas indicadas en estas tablas, se comparan con la información bibliográfica consultada.

3.2.3.3 Comparación entre los espectros FT-IR de la muestra del cuarto lavado y de la muestra del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C.

La Figura 3.16 presenta los espectros de las muestras E1L4 y E1L4T. En el espectro de la muestra tratada térmicamente a 320°C, se observa la desaparición de varias bandas del espectro del cuarto lavado, como el caso de las bandas ubicadas en 1584 cm^{-1} , 1551 cm^{-1} , 1454 cm^{-1} , 1337 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} , 1021 cm^{-1} , 668 cm^{-1} y 618 cm^{-1} que son relacionadas en las discusiones anteriores a los modos vibracionales de los grupos funcionales presentes en los compuestos acetato de cinc, oxiacetato de cinc y los complejos acetato de cinc con acetamida. Este comportamiento es una señal de su descomposición en el tratamiento térmico y/o transformación a ZnO y, refuerza los resultados de DRX expuestos en la sección 3.2.1.5.

Una de las variaciones más notorias al comparar los espectros E1L4 y E1L4T se presenta en el intervalo de frecuencias entre 600 a 350 cm^{-1} , en donde se evidencia el fortalecimiento del enlace Zn-O indicado por el crecimiento de la intensidad de la banda a 456 cm^{-1} asignada a este enlace.

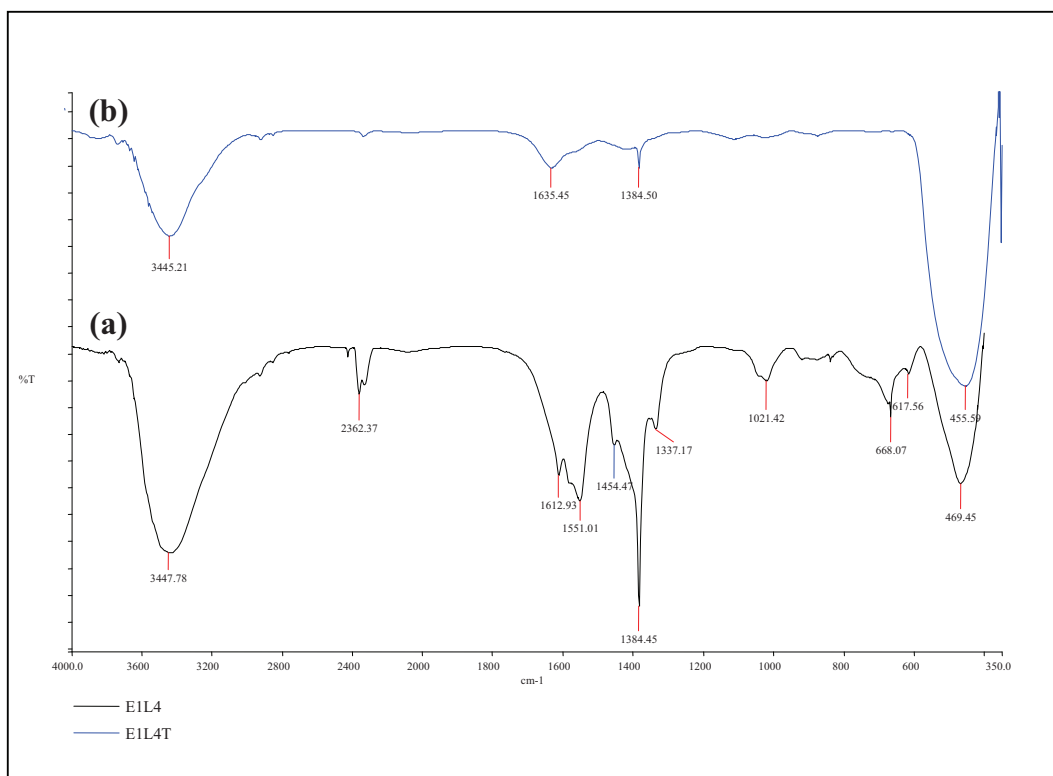


Figura 3.16. Espectros FT-IR correspondientes a muestras sólidas del primer ensayo: (a) cuarto lavado y (b) cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C.

3.2.4 ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA DE LAS MUESTRAS DEL PRIMER ENSAYO

En esta sección se presentan las micrografías obtenidas por MEB de las muestras correspondientes al primer ensayo. Mediante una observación minuciosa de dichas micrografías se analiza la morfología y el estado de aglomeración de las partículas de las muestras sólidas. Mientras que para conocer su distribución de tamaño se construyen histogramas de frecuencias relativas, midiendo tamaños de una muestra representativa de partículas escogida en las diferentes micrografías y tomando como referencia las escalas presentadas en las mismas. Una vez realizado el muestreo se aplica el método estadístico indicado en el Anexo III, para de este modo, obtener histogramas y conocer el tamaño medio, así como la desviación estándar. Adicionalmente, para facilitar el análisis del grado de aglomeración de las partículas de los

polvos cerámicos, en la Tabla 3.8 se clasifican las uniones entre partículas de acuerdo con lo indicado en la sección 1.5.2.3.

Tabla 3.8. Clasificación de los polvos cerámicos sintetizados según las uniones existentes entre sus partículas

Unión entre partículas	Designación	Tamaño
Agregación de cristalitos	Partícula Primaria	≤ 100 nm
Agregación de partículas primarias	Partícula Secundaria	≤ 1 μm
Aglomeración de partículas secundarias	Grano pequeño	≤ 5 μm
Aglomeración de partículas secundarias y/o granos pequeños	Grano medio	≤ 20 μm
Aglomeración de partículas secundarias y/o granos pequeños y medios	Grano grande	> 20 μm

3.2.4.1 Muestra del primer lavado tratada térmicamente a 320°C

La Figura 3.17 indica las micrografías de la muestra E1L1T. En la Figura 3.17a, se muestra una micrografía con una escala de 100 μm , en la cual se observan granos con una morfología irregular y con una distribución de tamaño muy heterogéneo. Los cálculos estadísticos indican que los granos grandes tienen un tamaño medio de 33 μm con una desviación estándar de 9 μm , mientras que los pequeños tienen un tamaño medio de 10 μm con una desviación de 5 μm .

En la micrografía de la Figura 3.17b, se observa con mayor claridad la morfología irregular que poseen los granos y se puede notar que tanto los granos medios como los granos pequeños, son conformados por la aglomeración de partículas secundarias, aunque al parecer los granos medios también son producto de la aglomeración de los granos pequeños. Por otra parte, en la micrografía de la Figura 3.17c, se observan algunos granos pequeños con morfología irregular y otros con la tendencia a una morfología esférica poco definida, estos últimos se observan con tamaños cercanos a los 3 μm .

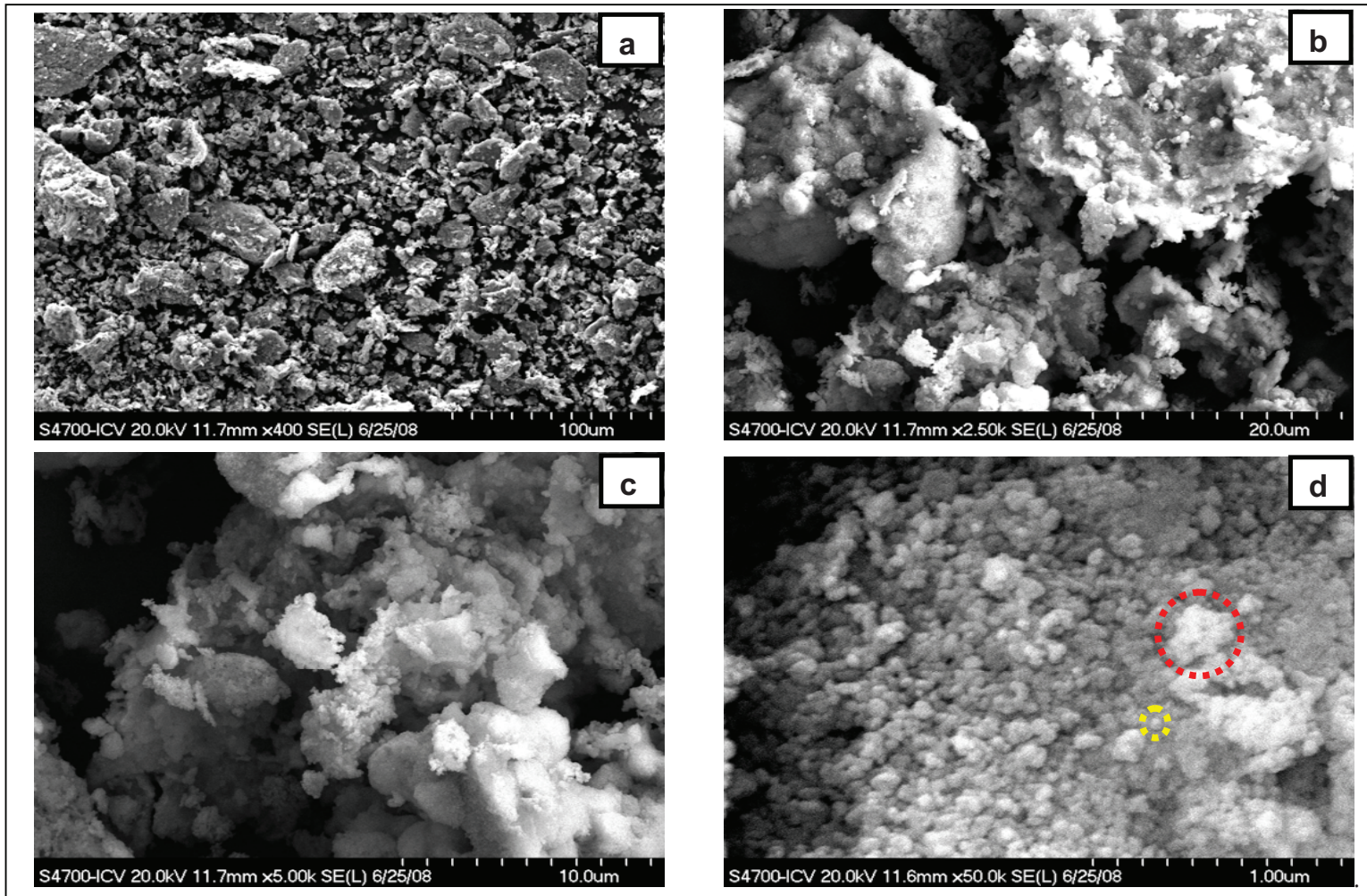


Figura 3.17. Micrografías de la muestra sólida del primer lavado tratada térmicamente a 320 °C del primer ensayo, a diferentes escalas: a) 100 μm , b) 20 μm , c) 10 μm y d) 1 μm .

La Figura 3.17d presenta una micrografía donde se aprecian partículas primarias con una morfología próxima a una simetría esférica. Algunas de estas partículas se encuentran agregadas conformando partículas secundarias, sin una morfología definida. En la Figura 3.17d, para mostrar un ejemplo de este tipo de partículas se las enmarcan dentro de una circunferencia de color amarillo (partícula primaria) y una de color rojo (partícula secundaria). Las partículas primarias y secundarias observadas en esta figura no están desaglomeradas, por lo contrario están adheridas a la superficie de un grano con un tamaño mayor a los 3 μm como lo demuestra la Figura 3.18, en la cual se encierra en un recuadro entrecortado la zona correspondiente a la micrografía de la Figura 3.17d.

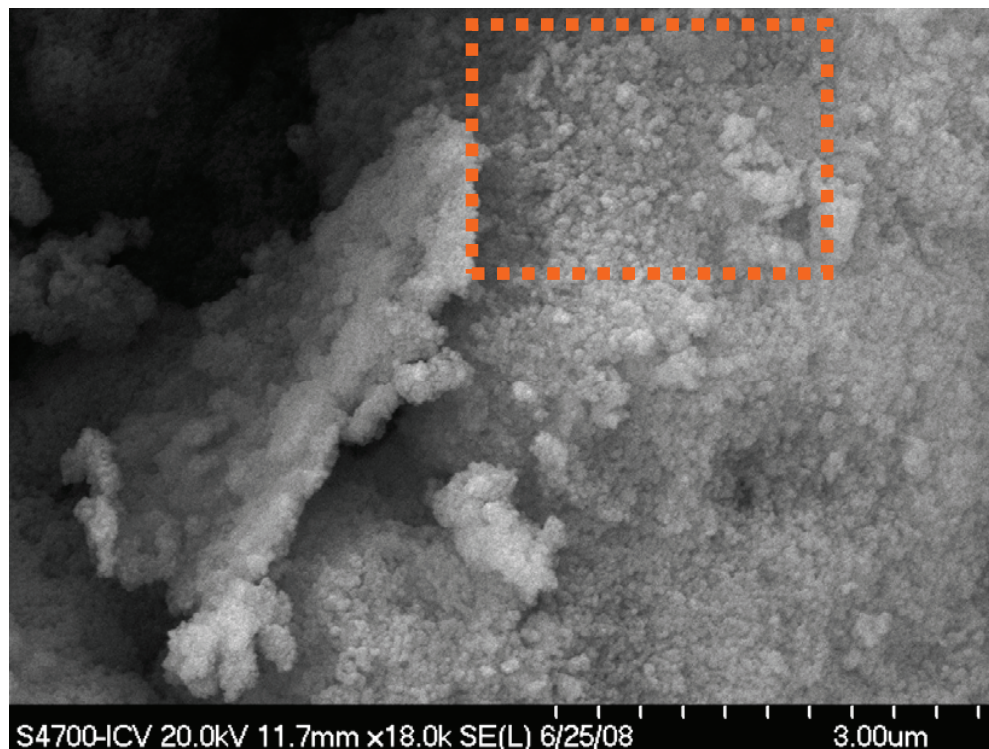


Figura 3.18. Micrografía de la muestra sólida E1L1T con un escala de 3 μm .

Las partículas primarias en la muestra E1L1T tienen un diámetro medio de 69 nm con una desviación estándar de 9 nm y el histograma de frecuencias relativas presentado en la Figura 3.19 revela que cerca del 70% de estas partículas tienen

un diámetro por debajo de los 76 nm, es decir, según lo indicado en la sección 1.1.2 se las puede denominar como *nanopartículas*.

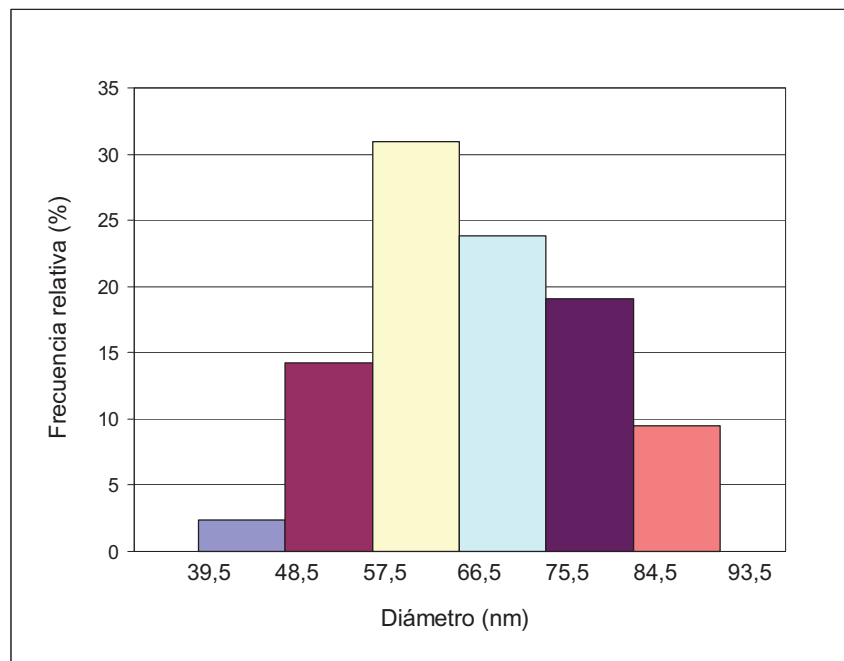


Figura 3.19. Histograma de frecuencias relativas del diámetro de las partículas primarias de la muestra E1L1T, construido con datos recolectados de la Figura 3.17d.

3.2.4.2 Muestra del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C

Las micrografías indicadas en la Figura 3.20 pertenecen a la muestra E1L4T. La micrografía de la Figura 3.20a muestra granos con una distribución de tamaño heterogéneo. Los granos grandes tienen un tamaño medio de 35 μm con una desviación estándar de 8 μm , mientras que los medios tienen un tamaño medio de 9 μm con una desviación estándar de 4 μm .

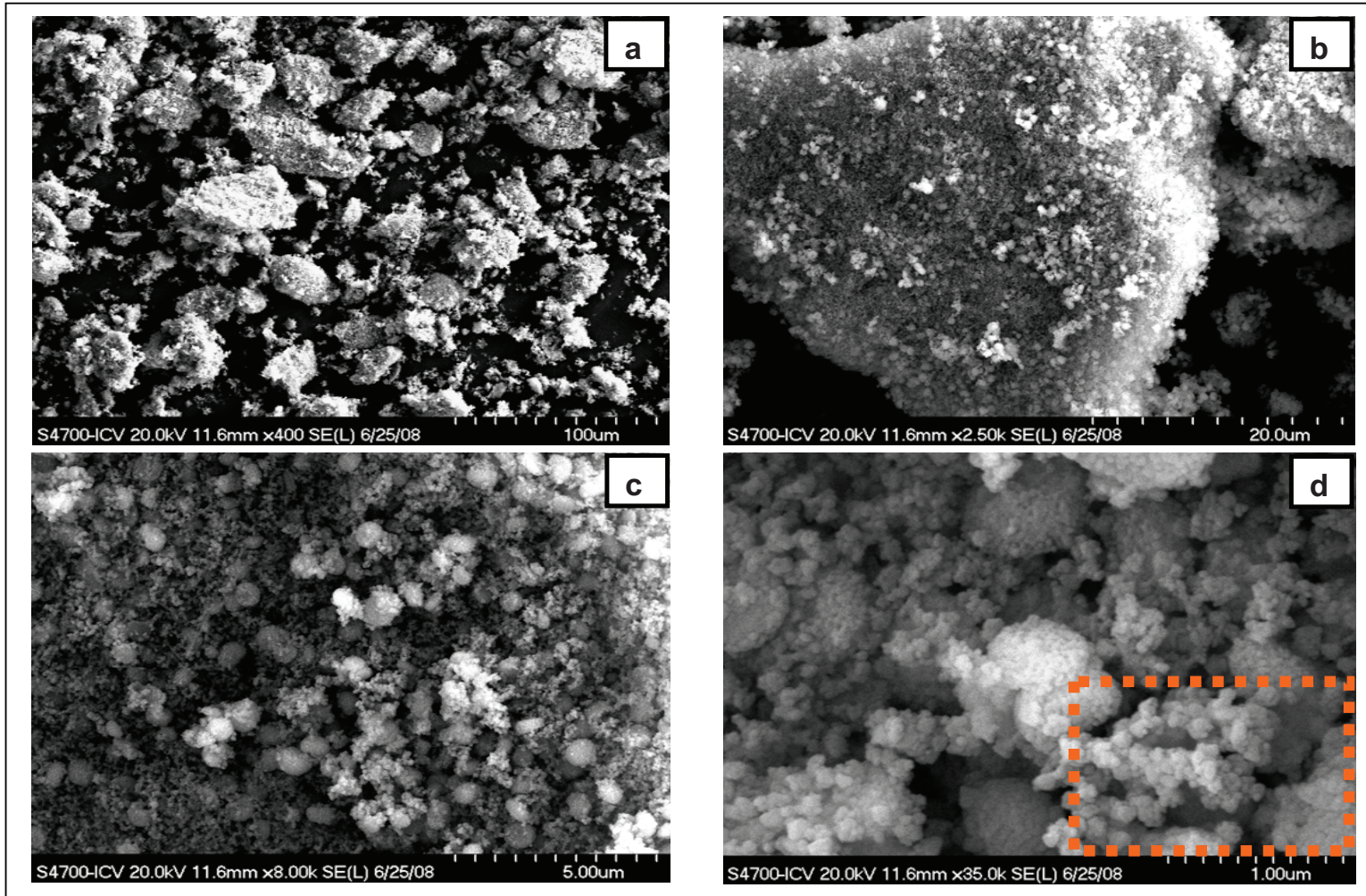


Figura 3.20. Micrografías de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a 320 °C del primer ensayo, a diferentes escalas: a) 100 μm , b) 20 μm , c) 5 μm y d) 1 μm .

En la micrografía de la Figura 3.20b se observa un grano designado como *grande*, el cual está formado por la aglomeración de partículas secundarias; en contraste con la micrografía con escala 20 μm de E1L1T indicada en la Figura 3.17b, el grano observado sólo es producto de la aglomeración de partículas secundarias, mas no de granos medios ni pequeños. En la Figura 3.20c se observan partículas secundarias con tamaño y morfología uniforme, la morfología de estas partículas es semiesférica con tamaños próximos a 0.5 μm . Además, se aprecia una gran cantidad de partículas primarias desagregadas.

La zona encerrada dentro del recuadro entrecortado de Figura 3.20d se amplia en la Figura 3.21 que se indica a continuación, en esta última se pueden observar claramente las partículas primarias de la muestra E1L4T con morfología semiesférica.

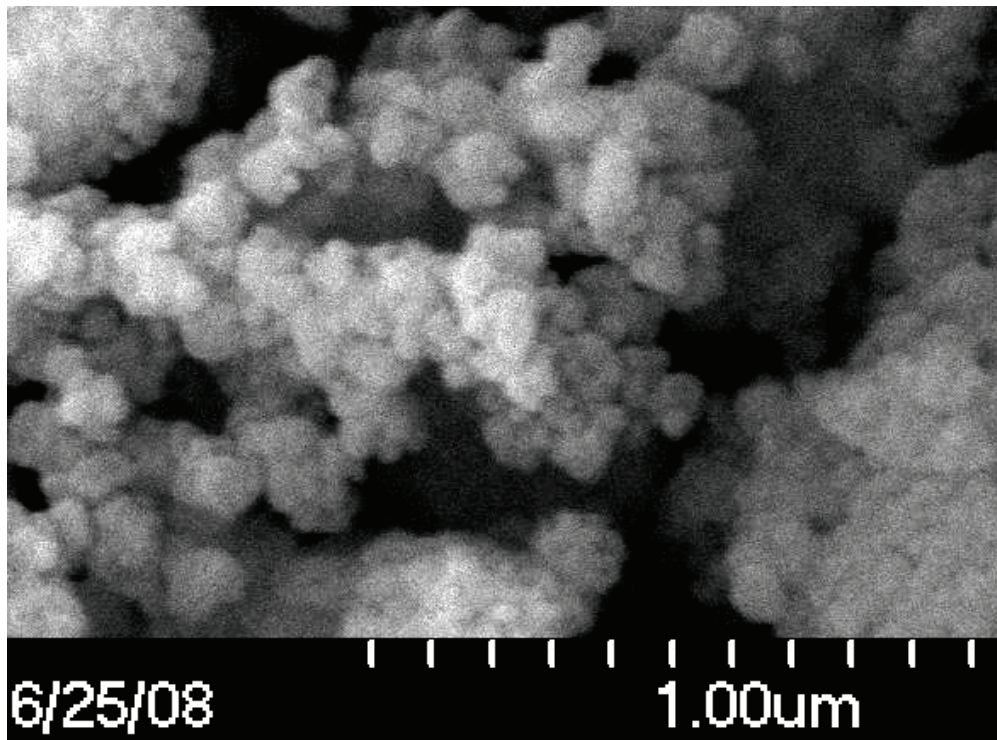


Figura 3.21. Ampliación de la micrografía de E1L14T indicada en la Figura 3.20.

El menor grado de aglomeración de las partículas de la muestra E1L4T respecto a las partículas de la muestra E1L1T se manifiesta al comparar las micrografías de

las Figuras 3.18 y 3.22 con escala de 3 μm , correspondientes a las muestras mencionadas. La desaglomeración en la muestra del cuarto lavado posiblemente se origina por la fuerza de cizalla aplicada durante la redispersión en cada lavado con etanol, la cual ocasiona la fractura de las aglomeraciones y su dispersión en el seno de la suspensión (Rodríguez, 1999). Después, dado que en el sistema no existen sustancias inhibidoras de la agregación, resulta inevitable que las partículas primarias interactúen y se agreguen nuevamente conformando partículas secundarias, a causa de su alta superficie específica y de sus enlaces no saturados que provocan una fuerte tendencia de agregación entre estas partículas, tal como lo indican las Figuras 3.20 y 3.22.

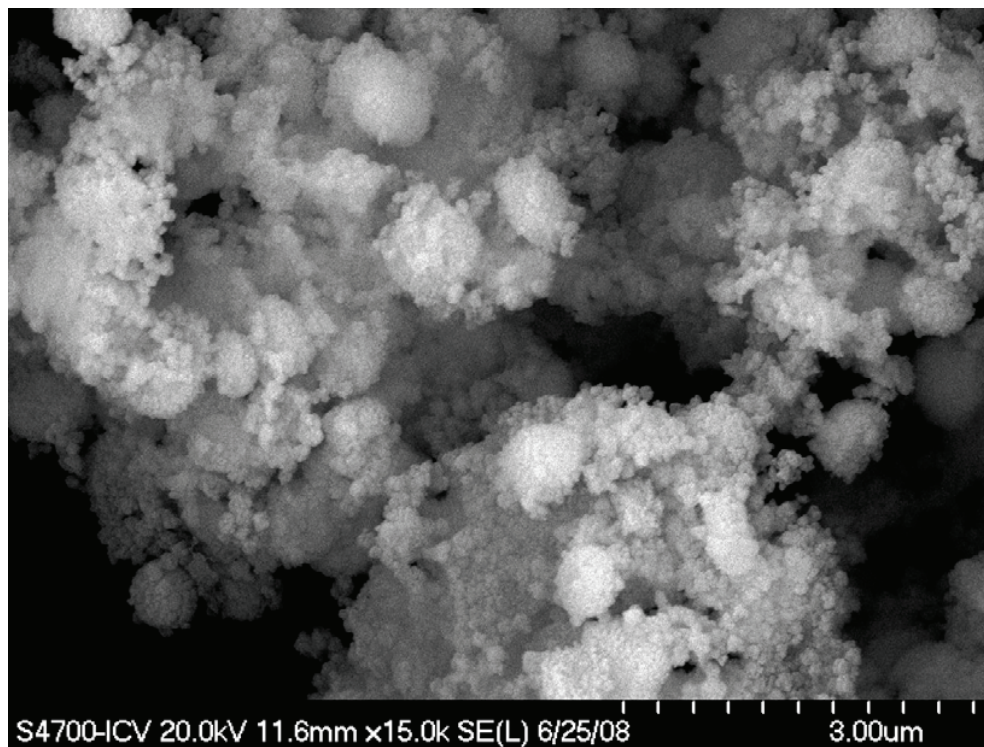


Figura 3.22. Micrografía de la muestra sólida E1L14T con un escala de 3 μm .

Las partículas primarias de la muestra E1L4T tienen un diámetro medio de 55 nm con una desviación estándar de 9 nm y el histograma de frecuencias relativas que se presenta en la Figura 3.23 indica que el 82% de estas partículas se encuentran por debajo de 64 nm.

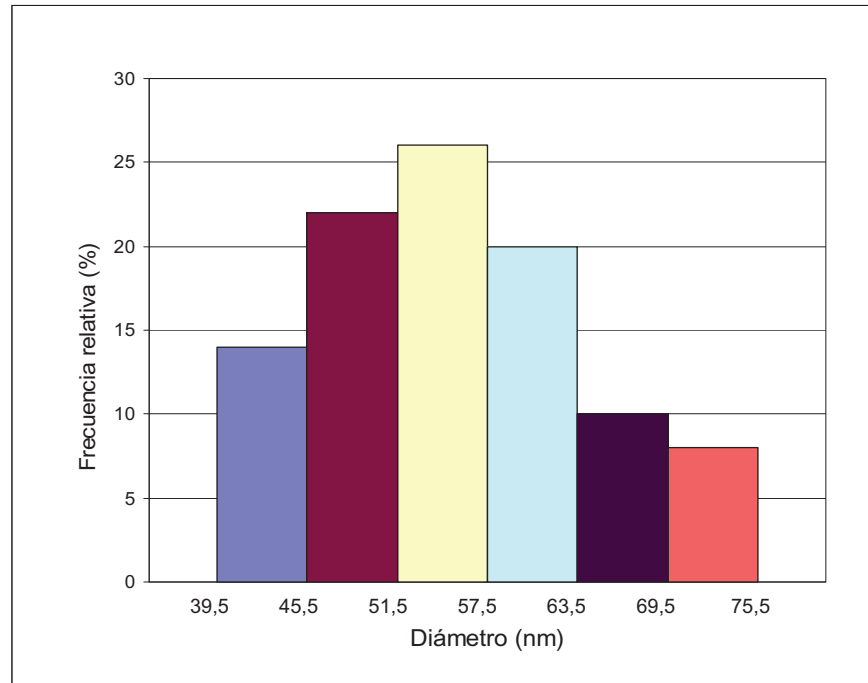


Figura 3.23. Histograma de frecuencias relativas del diámetro de las partículas primarias de la muestra E1L4T, construido con datos recolectados de la Figura 3.20d.

Después del análisis individual de las micrografías de las muestras del primero y del cuarto lavado del primer ensayo, se puede señalar que el proceso de lavado incentiva la desaglomeración y favorece la conformación de partículas secundarias con morfología y tamaño homogéneo. Adicionalmente, en el cuarto lavado se consigue una reducción del tamaño de las partículas primarias. La Tabla 3.9, resume los resultados estadísticos de las micrografías presentadas en las Figuras 3.17a, 3.17d, 3.20a y 3.20d. Además, se incluyen las morfologías observadas en cada caso.

Finalmente, tomando como base en los resultados de caracterización por DRX, FT-IR y MEB de las muestras del primer ensayo discutidos hasta el momento, se puede concluir que en la síntesis de nanopartículas de ZnO por el MPC se consiguen los mejores resultados en cuanto a la pureza, estructura cristalina, tamaño, morfología y grado de aglomeración de las partículas, luego del cuarto lavado. Razón por la cual los siguientes ensayos realizados en esta investigación se llevaron a cabo aplicando este resultado.

Tabla 3.9. Morfología, tamaño medio y desviación estándar de las partículas de ZnO de las muestras del primero y cuarto lavado, correspondientes al primer ensayo.

Muestra	Partículas	Morfología	Media Aritmética	Desviación estándar
E1L1T	Granos grandes	Irregular	33 μm	9 μm
	Granos medianos	Irregular	10 μm	5 μm
	Partículas Primarias	Tendiendo a simetría esférica	69 nm	9 nm
E1L4T	Granos Grandes	Irregular	35 μm	8 μm
	Granos medianos	Irregular	9 μm	4 μm
	Partículas Primarias	Tendiendo a simetría esférica	55 nm	9 nm

3.3 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO EN LA SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS DE ÓXIDO DE CINC

Para determinar la influencia del tiempo de envejecimiento en la síntesis de polvos cerámicos de ZnO por el MPC, a continuación se analizan las curvas de relajación del pH en el tiempo, que se mencionaron en la sección 2.2.5.1. Además, en las muestras tomadas durante el desarrollo del segundo, tercero y cuarto ensayo descritos en la sección 2.2.5, se determinan las fases cristalinas utilizando difracción de rayos X (DRX), se identifican los grupos funcionales a través de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y, se analiza la microestructura mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).

3.3.1 RELAJACIÓN DEL pH EN EL TIEMPO

En esta sección se indican y analizan las “curvas de relajación del pH en el tiempo” construidas a partir de la variación del pH que experimentó la suspensión coloidal, indicada en la sección 2.2.5, durante 18 horas de envejecimiento y durante más de 8 días de envejecimiento. Estas curvas se indican en las Figuras 3.24 y 3.25, respectivamente.

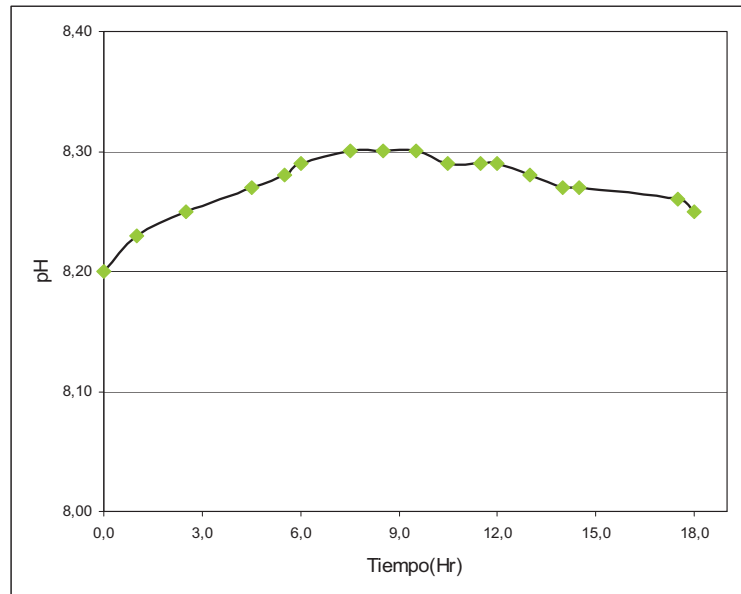


Figura 3.24. Curva de relajación del pH de la suspensión coloidal precursora envejecida durante 18 horas.

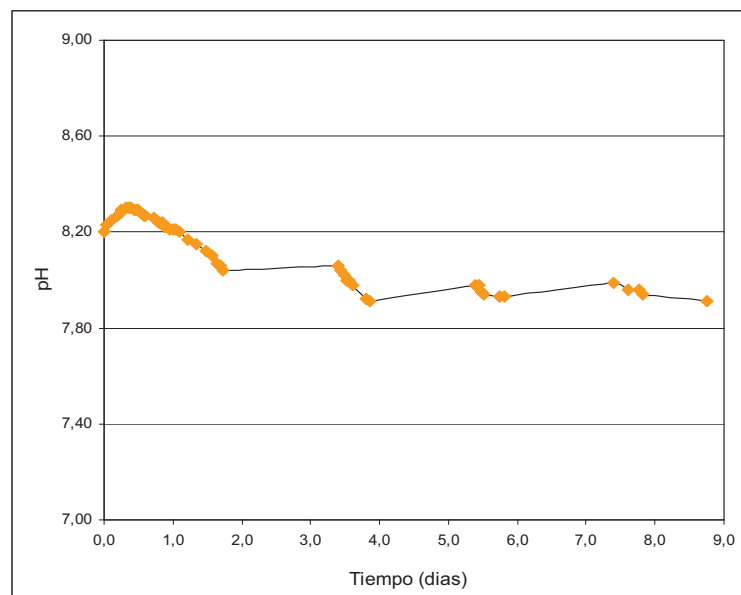


Figura 3.25. Curva de relajación del pH de la suspensión coloidal precursora envejecida durante más de 8 días.

En la Figura 3.24, se puede observar que el pH de la suspensión coloidal durante las 6 primeras horas de envejecimiento experimentó un incremento muy leve

desde un valor inicial de 8,2 hasta un pH 8,29 y, en las siguientes 12 horas de envejecimiento ocurrió un ligero descenso hasta un pH de 8,25. En la Figura 3.25 que pertenece a la curva de relajación del pH de la suspensión para tiempos más prolongados, se observa la tendencia del pH a disminuir con el tiempo alcanzando un valor de 7,96 a los 8 días. En general las variaciones que se producen en las curvas mencionadas no son considerables.

3.3.2 DETERMINACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS PRESENTES EN LAS MUESTRAS DEL SEGUNDO, TERCERO Y CUARTO ENSAYO

En las Figuras 3.26, 3.27 y 3.28 se indican los difractogramas de las muestras E2L4T, E3L4T y E4L4T, respectivamente. Al igual que en el difractograma de la muestra E1L4T, indicado en la Figura 3.12, en dichos difractogramas se identifican las siguientes fases cristalinas: el ZnO (PDF 21-1486) con estructura tipo wurtzita como fase principal, el ZnO (PDF 21-1486) con estructura de NaCl como fase minoritaria y el estándar interno, corindón (PDF 46-1212). En la Tabla 3.10 se comparan las distancias interplanares y las intensidades relativas respectivas de los picos que aparecen en estos difractogramas, con aquellas de los picos de los difractogramas patrones de las fases mencionadas.

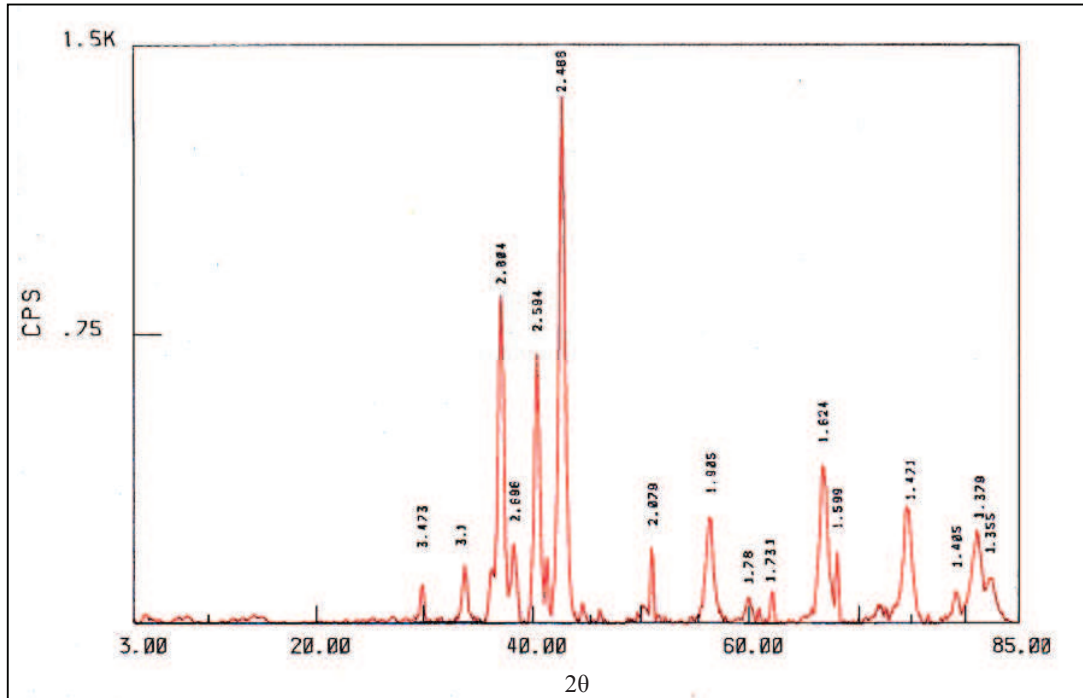


Figura 3.26. Difractograma de rayos-x de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C correspondiente al segundo ensayo, E2L4T.

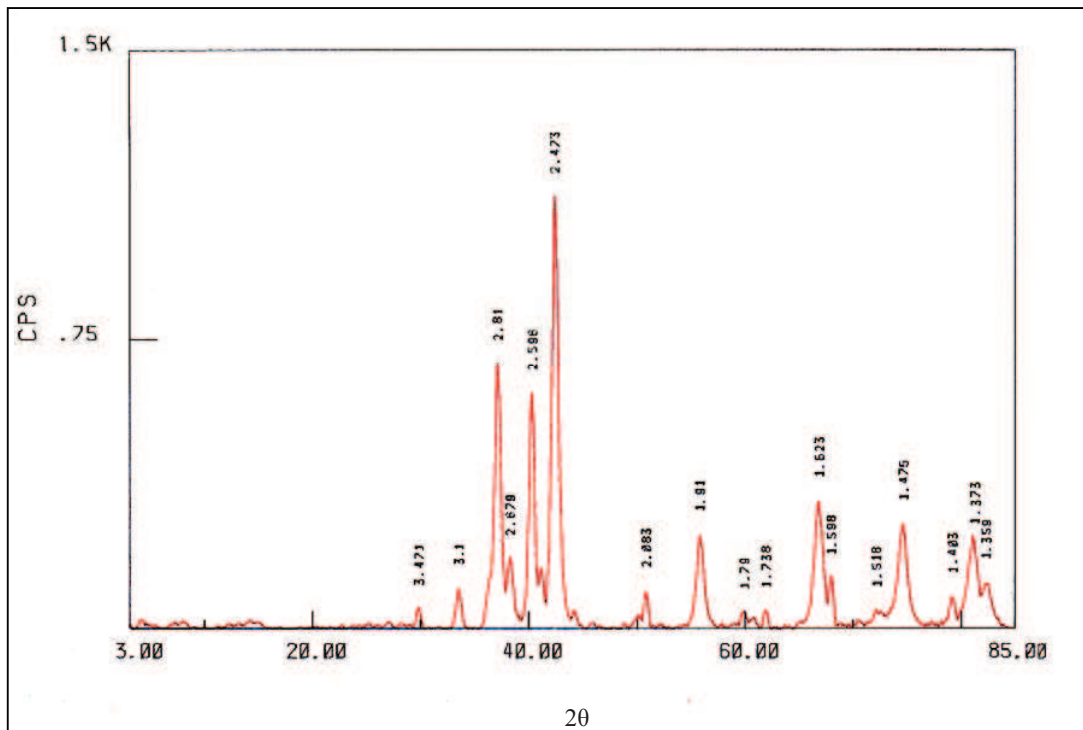


Figura 3.27. Difractograma de rayos-x de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C correspondiente al tercer ensayo, E3L4T.

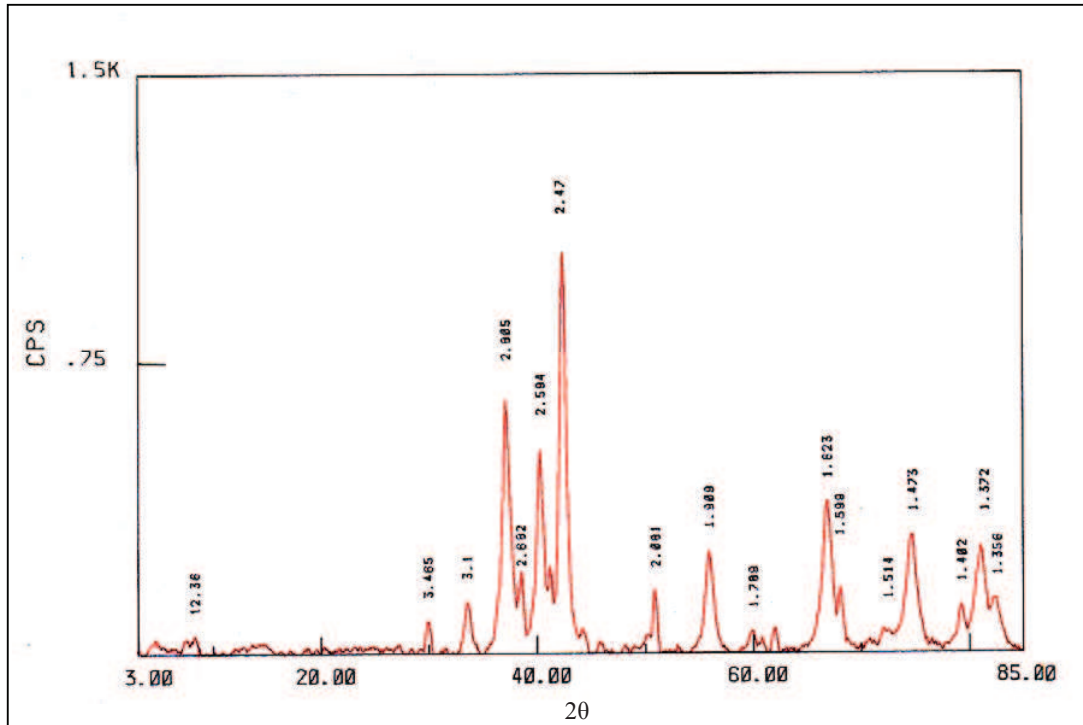


Figura 3.28. Difractograma de rayos-x de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a 320°C correspondiente al cuarto ensayo, E4L4T.

Tabla 3.10. Ángulos 2θ , distancias interplanares e intensidades relativas correspondientes a los difractogramas de las muestras E2L4T, E3L4T, E4L4T y distancias e intensidades de difractogramas patrones.

Difractograma: E2L4T				Difractograma: E3L4T				Difractograma: E4L4T				PATRONES					
2θ	d (Å)	I (cps)	I^{rel} (%)	2θ	d (Å)	I (cps)	I^{rel} (%)	2θ	d (Å)	I (cps)	I^{rel} (%)	ZnO: Cincita (PDF 36-1451)		ZnO tipo NaCl (PDF 21-1486)		$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF 46-1212)	
												d(Å)	I^{rel}	d(Å)	I^{rel}	d(Å)	I^{rel}
29,95	3,473	99	7	29,84	3,471	56	5	29,92	3,485	57	7	-	-	-	-	3,4797	45
33,54	3,100	152	11	33,54	3,100	105	9	33,54	3,100	90	10	-	-	3,110	30	-	-
37,20	2,804	867	62	37,12	2,810	702	62	37,18	2,805	576	66	2,8140	57	2,890	20	-	-
38,75	2,696	214	15	39,01	2,679	193	17	38,81	2,682	167	19	-	-	2,660	100	-	-
40,33	2,594	716	51	40,26	2,596	622	55	40,34	2,594	487	56	2,6030	44	-	-	-	-
41,21	2,542	182	13	41,33	2,535	170	15	41,40	2,531	202	23	-	-	-	-	2,5508	100
42,49	2,486	1392	100	42,40	2,473	1126	100	42,46	2,470	870	100	2,4759	100	2,460	50	-	-
50,96	2,079	200	14	50,86	2,083	96	9	50,90	2,081	110	13	-	-	2,150	30	2,0853	66
56,01	1,905	281	20	55,84	1,910	242	21	55,88	1,909	177	20	1,9111	23	1,910	50	-	-
59,95	1,780	73	5	59,96	1,790	42	4	59,98	1,789	39	4	-	-	-	-	1,7400	34
66,81	1,624	415	30	66,88	1,623	331	29	66,86	1,623	262	30	1,6247	32	1,680	50	-	-
68,03	1,599	193	14	68,08	1,598	113	10	68,00	1,599	163	19	-	-	-	-	1,6015	89
72,48	1,513	42	3	72,16	1,518	44	4	72,42	1,514	55	6	-	-	1,570	90	-	-
74,87	1,471	266	19	74,64	1,475	274	24	74,68	1,473	207	24	1,4771	29	1,480	60	-	-
79,21	1,405	112	8	79,16	1,403	86	8	79,26	1,402	84	10	1,4070	4	-	-	-	-
80,88	1,379	251	18	81,24	1,373	214	19	81,36	1,372	203	23	1,3780	23	-	-	1,3737	27
82,62	1,355	154	11	82,38	1,359	113	10	82,52	1,356	93	11	1,3580	11	1,350	60	-	-

Utilizando la información de la Tabla 3.10 y la corrección a partir del estándar interno en los difractogramas de las muestras E2L4T, E3L4T y E4L4T, se conoce que sus picos se encuentran retardados apenas $\sim 0,001 \text{ \AA}$, lo cual indica que el error producido por el montaje de estas muestras, así como la descalibración del equipo son despreciables.

3.3.3 ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LAS FASES CRISTALINAS EN LAS MUESTRAS DEL SEGUNDO, TERCERO Y CUARTO ENSAYO

El análisis cuantitativo de las fases cristalinas en los difractogramas E2L4T, E3L4T y E4L4T se realiza mediante el método de cuentas detallado en la sección 3.2.2. Los cálculos involucrados en este método utilizan los datos presentados en la Tabla 3.10 y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Resultados del análisis cuantitativo de las fases cristalinas en las muestras del segundo, tercero y cuarto ensayo, por el método de cuentas.

Difractograma	Fases cristalinas presentes	Pico máximo			Cuantificación de las fases cristalinas (%)
		2θ	I^{rel} (%)	Intensidad (cps)	
E2L4T	Cincita	42,49	92,5	1288	85,7
	ZnO tipo NaCl	38,75	15,0	214	14,3
E3L4T	Cincita	42,40	91,5	1030	84,2
	ZnO tipo NaCl	39,01	17,0	193	15,8
E4L4T	Cincita	38,81	91,0	792	82,5
	ZnO tipo NaCl	42,46	19,0	167	17,5

Los resultados del análisis cuantitativo de las muestras E2L4T, E3L4T y E4L4T señalan que la cantidad de las fases cristalinas de ZnO de las tres muestras, no sufre una variación considerable, indicando que el tiempo de envejecimiento a temperatura ambiente al parecer no tiene mayor una influencia en la conformación

de las fases cristalinas en la síntesis de polvos cerámicos de óxido de cinc por el método de precipitación controlada.

3.3.4 IDENTIFICACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN LAS MUESTRAS DEL SEGUNDO, TERCERO Y CUARTO ENSAYO

En la Figura 3.29 se indican los espectros FT-IR de las muestras del precipitado sin lavar del segundo, tercero y cuarto ensayo. En esta figura también se incluye el espectro de la muestra E1P, indicado en la Figura 3.14, con el fin de compararlos y establecer cambios químicos en las muestras a medida que transcurre el tiempo de envejecimiento. Además, los espectros de las muestras con cuatro lavados tomadas de los cuatro ensayos de síntesis se indican en la Figura 3.30, para analizar si el tiempo de envejecimiento tiene alguna repercusión en el proceso de lavado.

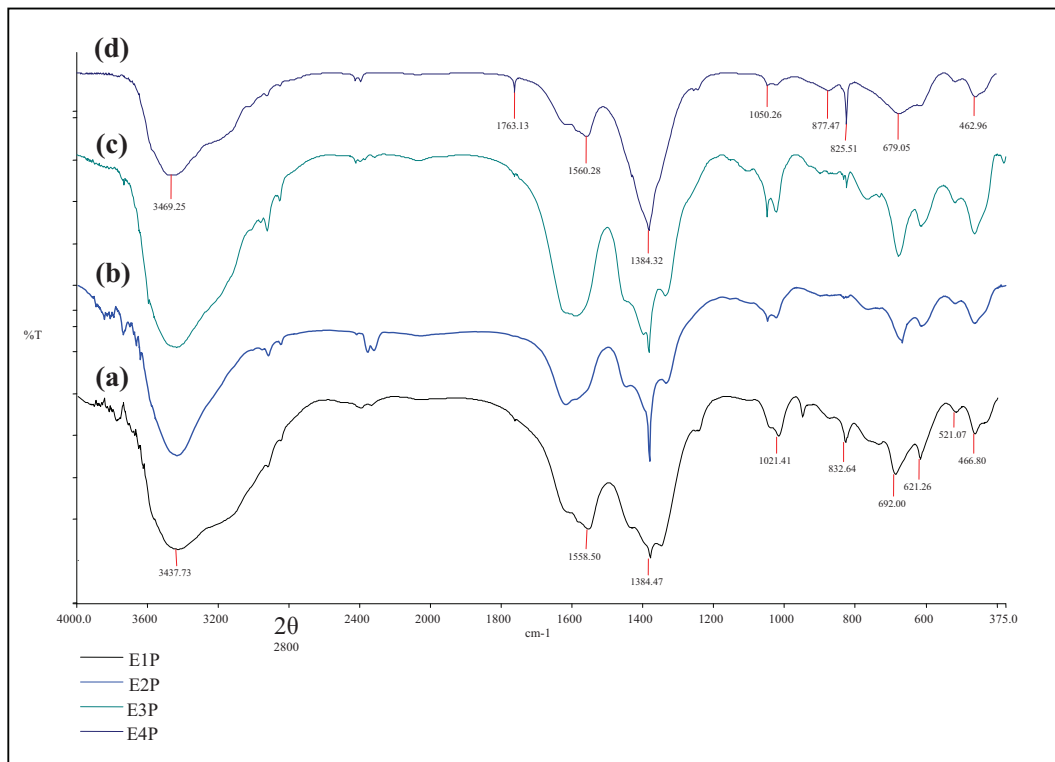


Figura 3.29. Espectros FT-IR correspondientes a muestras sólidas del precipitado sin lavar del (a) primero, (b) segundo, (c) tercero y (d) cuarto ensayo.

Al comparar el espectro E1P con los espectros E2P, E3P y E4P no se encuentran diferencias relevantes en cuanto a la intensidad y/o ubicación de las bandas que aparecen en estos espectros, razón por la cual, la asignación de cada una de ellas se supone igual al detallado en la sección 3.2.3. Este comportamiento indica que durante el envejecimiento entre 6 y 24 horas no se producen cambios químicos apreciables en el seno de la suspensión coloidal de precursores de cinc, por lo tanto, es razonable que después de aplicar un mismo proceso de lavado en los diferentes ensayos los resultados sean los mismos, tal como lo demuestran los espectros de la Figura 3.30.

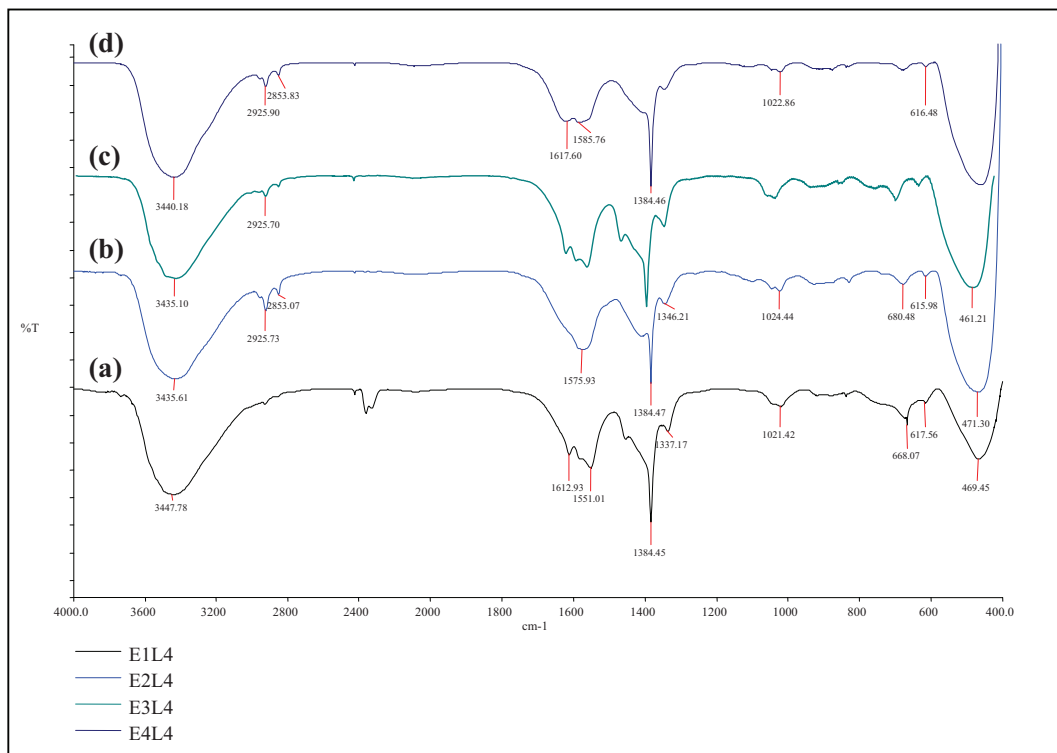


Figura 3.30. Espectros FT-IR correspondientes a muestras sólidas del cuarto lavado del (a) primero, (b) segundo, (c) tercero y (d) cuarto ensayo.

3.3.4.1 Muestras con cuatro lavados tratadas térmicamente a 320°C

En la Figura 3.31 se indican los espectros FT-IR de las muestras E2L4T, E3L4T y E4L4T. En esta figura se observa 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 los difractogramas de estas muestras, en las cuales se identificaron fases cristalinas de ZnO para los tres casos.

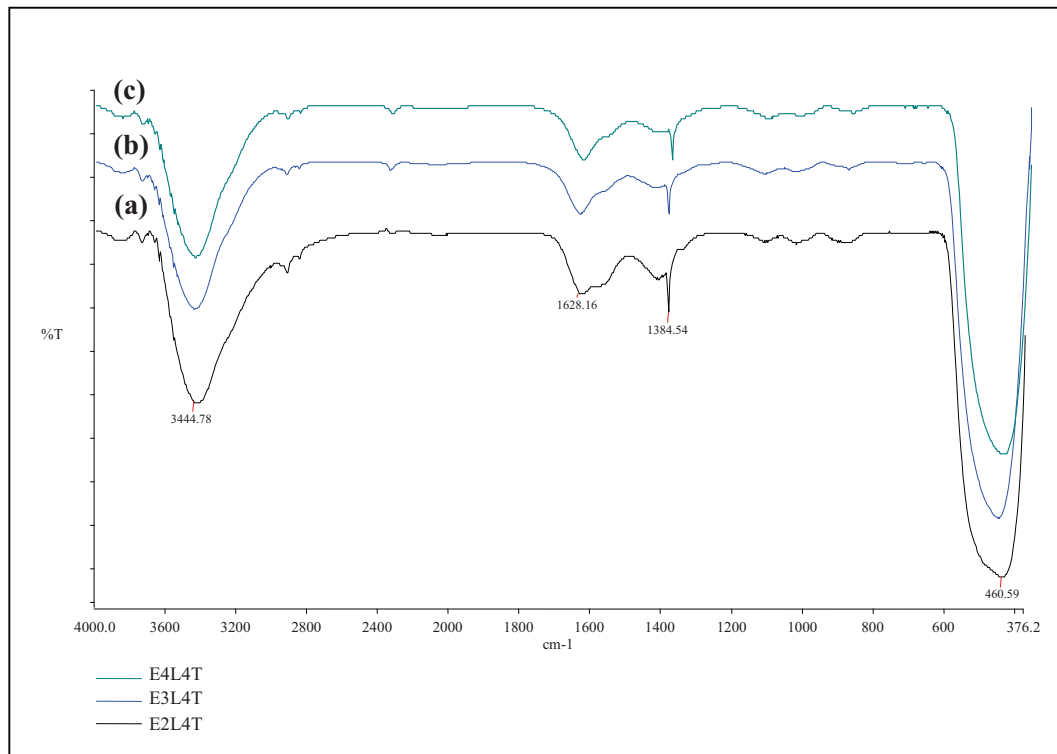


Figura 3.31. Espectros FT-IR correspondientes a muestras sólidas del cuarto lavado tratadas térmicamente a 320°C del (a) segundo, (b) tercero y (c) cuarto ensayo.

3.3.5 ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA DE LAS MUESTRAS DEL SEGUNDO, TERCERO Y CUARTO ENSAYO

En esta sección se presentan las micrografías obtenidas por MEB de muestras sintetizadas con diferente tiempo de envejecimiento después del cuarto lavado y tratadas térmicamente a 320°C , correspondientes al segundo, tercero y cuarto ensayos. La información que se obtiene de estas micrografías en cuanto a la morfología, grado de aglomeración, tamaño y distribución de tamaño de las partículas, se analiza de acuerdo con lo indicado en la sección 3.2.4.

3.3.5.1 Muestra con un tiempo de envejecimiento de 6 horas.

La Figura 3.32 indica las micrografías de la muestra E2L4T. En las micrografías de las Figuras 3.32a y b se puede observar una gran cantidad de partículas secundarias y, en contraste con las micrografías de la muestra E1L4T indicadas en las Figuras 3.20a y b, no se encuentran granos grandes, medianos ni pequeños, revelando el alto grado de desaglomeración que poseen las partículas de la muestra E2L4T.

En la micrografía de la Figura 3.32c se distinguen partículas secundarias con dos tipos de morfología, una semiesférica y otra tipo plaqueta, siendo la semiesférica la morfología predominante. Las partículas con morfología esférica se observan con diámetros menores a 600 nm y las partículas con morfología tipo placa poseen dimensiones cercanas a 600 nm de lado y 250 nm de espesor.

En la micrografía de la Figura 3.32d se observan partículas primarias con una morfología semiesférica, la mayoría de estas partículas conforman partículas secundarias con morfología definida. No obstante, otras partículas se encuentran desagregadas o conformando aglomerados nanométricos con morfologías irregulares. Un ejemplo de las partículas primarias desagregadas se encierra en la Figura 3.32d con una circunferencia de color amarillo, y un ejemplo de aglomerados nanométricos con una circunferencia de color verde. Las partículas primarias de E2L4T tienen un diámetro medio de 33 nm con una desviación estándar de 7 nm. El histograma de frecuencias relativas que se muestra en la Figura 3.33 indica que cerca del 86% de las partículas primarias de ZnO posee un diámetro por debajo de 40 nm.

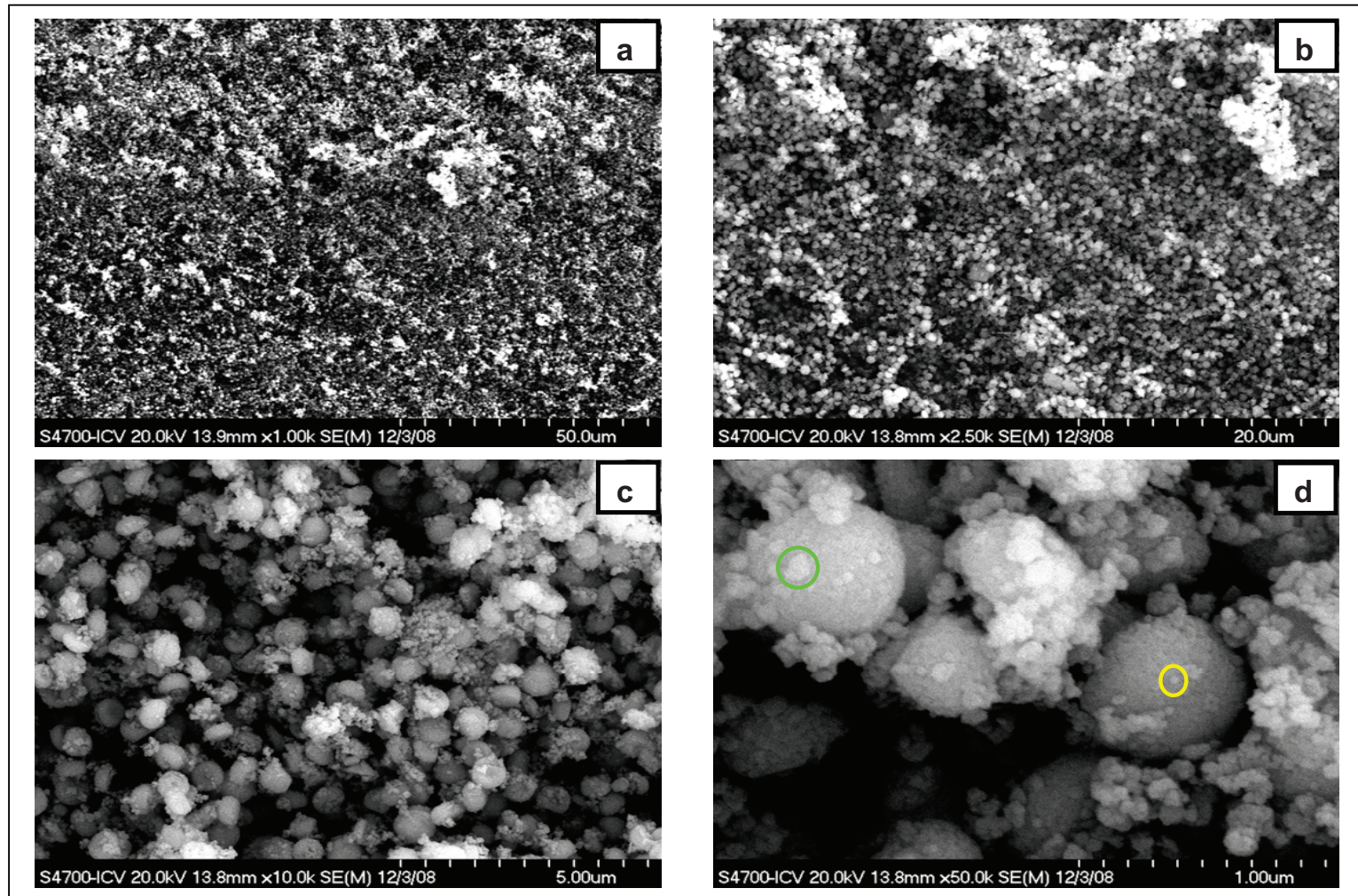


Figura 3.32. Micrografías de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a 320 °C del segundo ensayo, a diferentes escalas: a) 50 μm , b) 20 μm , c) 5 μm y d) 1 μm .

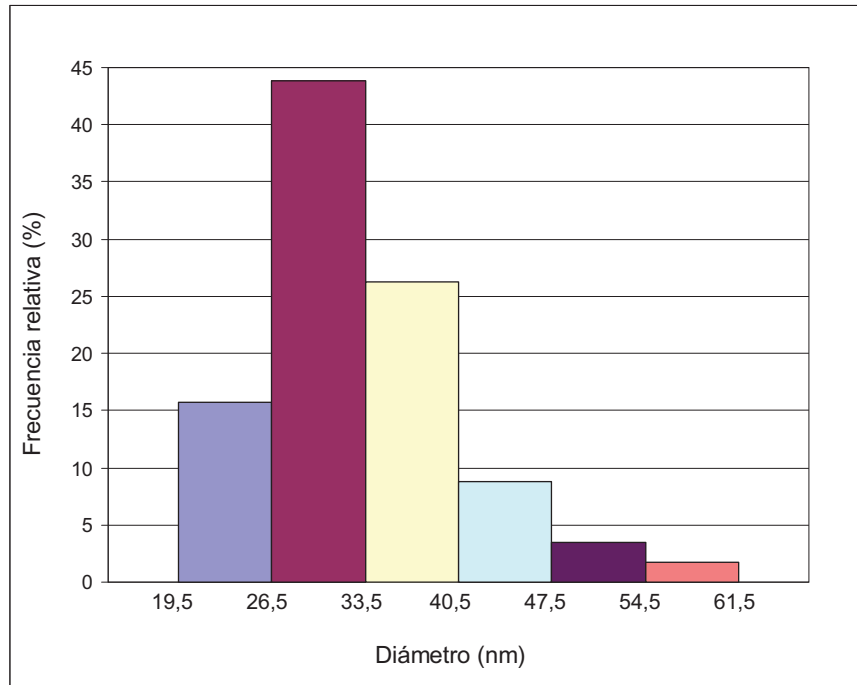


Figura 3.33. Histograma de frecuencias relativas del diámetro de las partículas primarias de la muestra E2L4T, construido con datos recolectados de la Figura 3.32d.

3.3.5.2 Muestra con un tiempo de envejecimiento de 12 horas.

Las micrografías indicadas en la Figura 3.34 pertenecen a la muestra E3L4T. Las micrografías con escalas de 50 y 20 μm se presentan en las Figuras 3.34a y 3.34b, respectivamente. En estas micrografías no se observa un alto grado de compactación de partículas, como si fue el caso de las muestras del primer ensayo indicadas en la sección 3.2.4, en las cuales se encontraron aglomeraciones de partículas en condición de granos. Sin embargo, se observan débiles aglomeraciones de partículas secundarias y algunos ejemplos se resaltan dentro de cuadros entrecortados de color amarillo en la Figura 3.34a.

En la Figura 3.34c se observan partículas secundarias con morfología semiesférica y una menor población de partículas primarias desagregadas que en la Figura 3.32c. Además, el diámetro de las partículas secundarias se aproxima a los 500 nm.

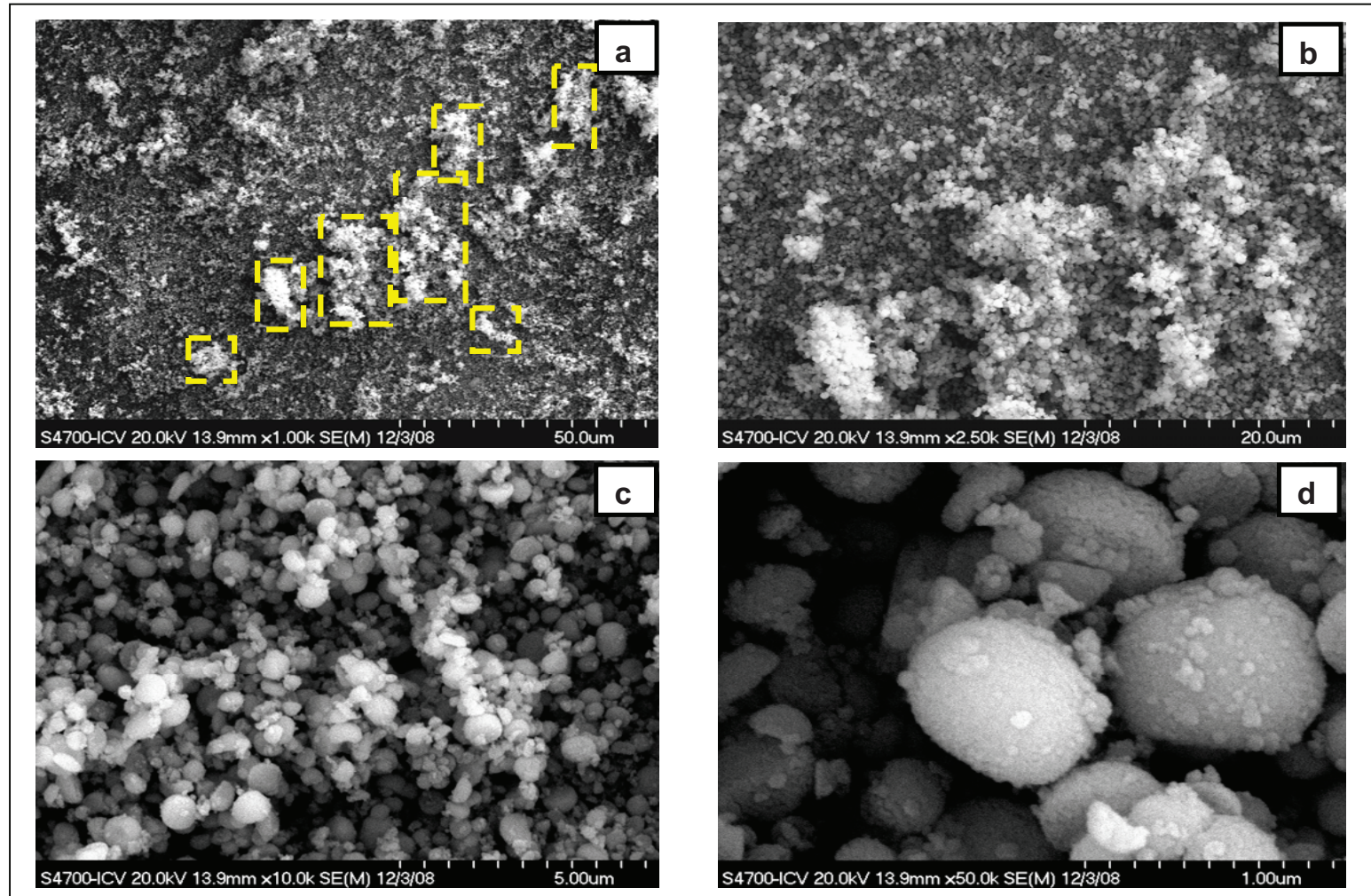


Figura 3.34. Micrografías de la muestra sólida del cuarto lavado tratada térmicamente a $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ del tercer ensayo, a diferentes escalas: a) $50\text{ }\mu\text{m}$, b) $20\text{ }\mu\text{m}$, c) $10\text{ }\mu\text{m}$ y d) $1\text{ }\mu\text{m}$.

La micrografía de la Figura 3.34d muestra partículas primarias con morfología semiesférica, los cálculos estadísticos muestran que el diámetro medio de estas partículas es de 39 nm con una desviación estándar de 5 nm, y el histograma de frecuencias relativas que se indica en la Figura 3.35 revela que el 92% de las partículas primarias de ZnO tiene un diámetro por debajo de los 47 nm.

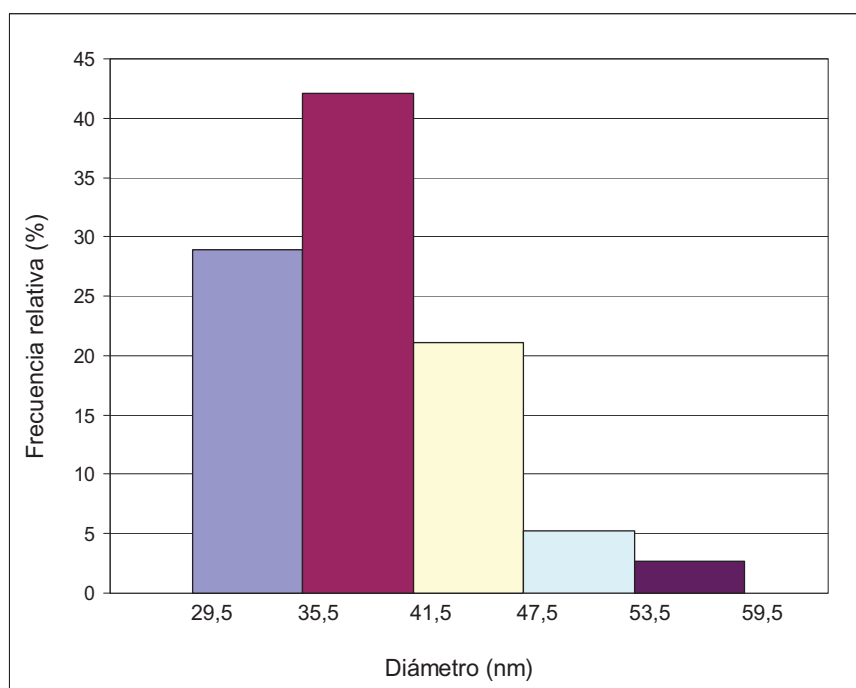


Figura 3.35. Histograma de frecuencias relativas del diámetro de las partículas primarias de la muestra E3L4T, construido con datos recolectados de la Figura 3.34d.

3.3.5.3 Muestra con un tiempo de envejecimiento de 18 horas

En las Figuras 3.36a, b, c y d, se indican las micrografías con escalas de 50, 20, 5 y 10 μm , respectivamente, que pertenecen a la muestra E4L4T. En las Figura 3.36a y b se advierte un mayor grado de aglomeración de partículas secundarias que el observado en las Figuras 3.34a y b. A modo de ejemplo, algunas de estas aglomeraciones se encierran dentro de un cuadro entrecortado de color amarillo en la Figura 3.36a.

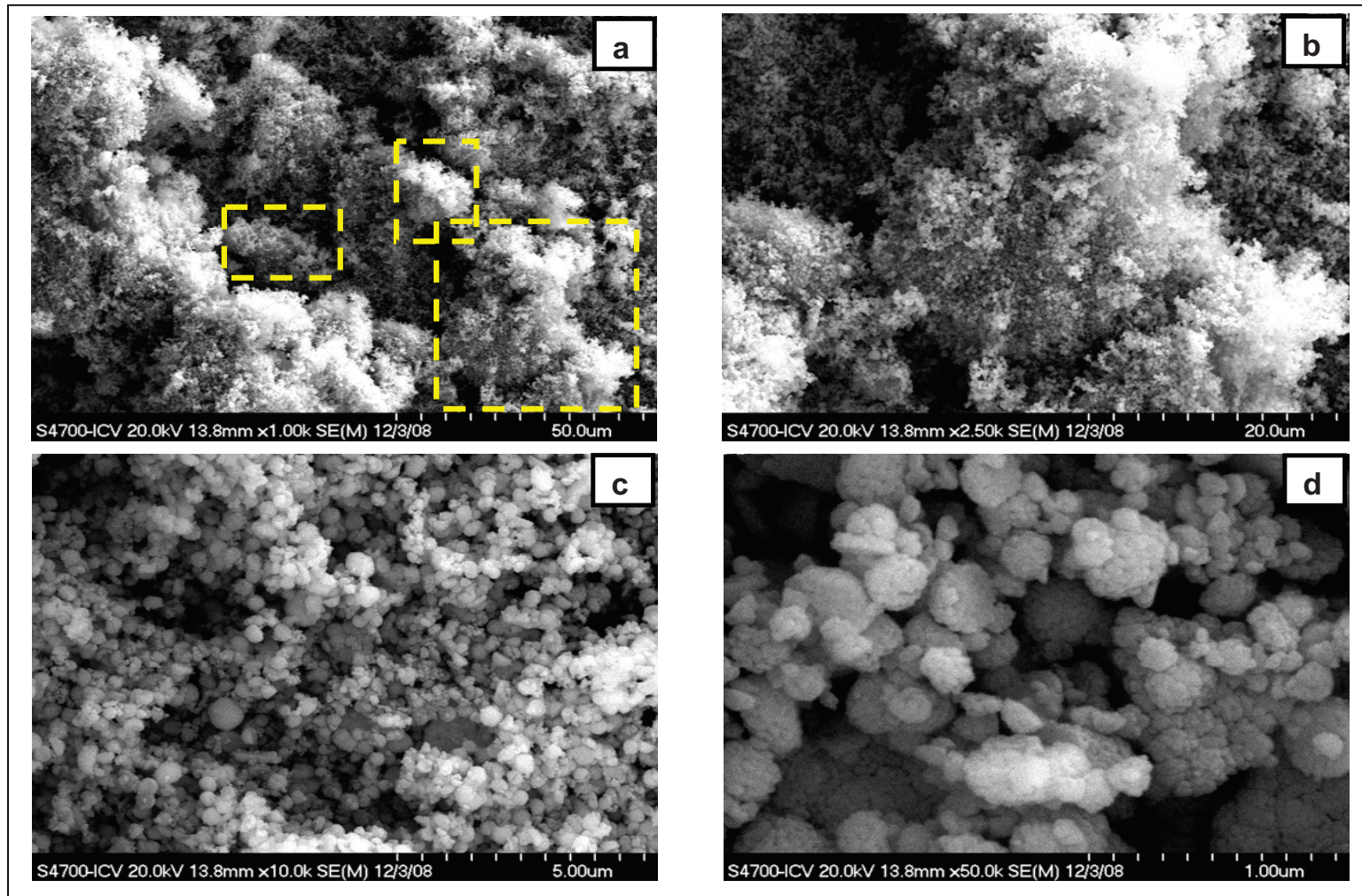


Figura 3.36. Micrografías correspondientes a la muestra sólida con tiempo de envejecimiento 18 horas, del cuarto lavado, tratada térmicamente a 320 °C, E2L4T, a diferentes escalas: a) 100 µm, b) 20 µm, c) 10 µm y d) 1 µm.

En las Figuras 3.36c y d se observan partículas primarias y secundarias con morfología semiesférica, pero en ninguna de las micrografías se encuentran partículas primarias desagregadas.

Los cálculos estadísticos indican que las partículas secundarias de la muestra E4L4T tienen un diámetro medio de 250 nm con una desviación estándar de 64 nm. Mientras que el diámetro medio de las partículas primarias de esta muestra es de 50 nm con una desviación estándar de 10 nm. Además, el histograma de frecuencias relativas de la Figura 3.37 muestra que el 76% de las partículas primarias de ZnO posee un diámetro por debajo de los 57 nm.

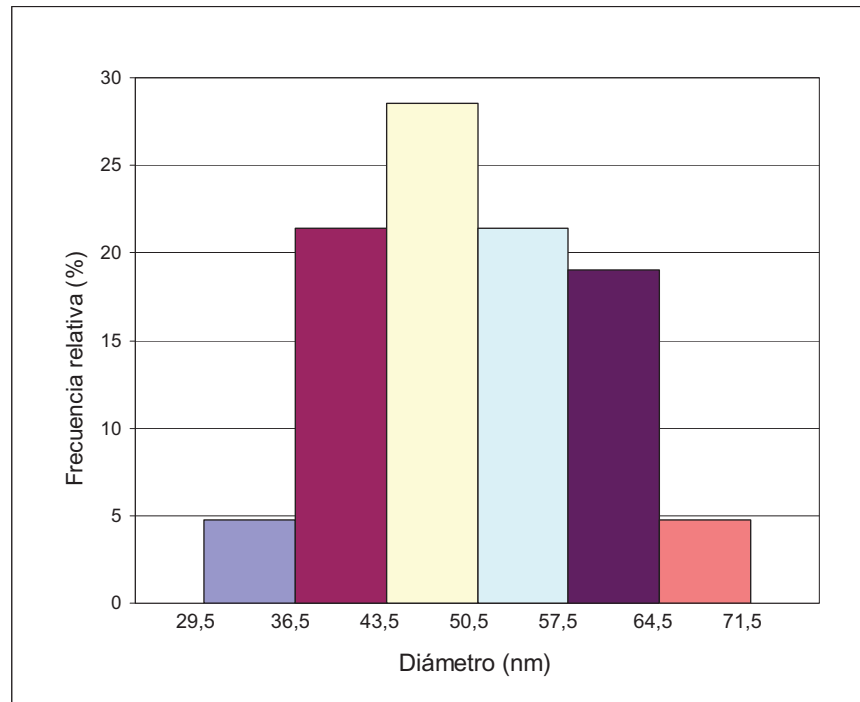


Figura 3.37. Histograma de frecuencias relativas del diámetro de las partículas primarias de la muestra E4L4T, construido con datos recolectados de la Figura 3.36d.

Después del análisis individual de las micrografías de las muestras E2L4T, E3L4T y E4L4T, se puede señalar que el tiempo de envejecimiento favorece la aglomeración de partículas secundarias. Puede decirse que, a medida que pasa el tiempo, 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. Adicionalmente, las partículas secundarias de todas estas muestras, por el hecho de ser tomadas después del cuarto lavado, reproducen los resultados conseguidos en el primer ensayo, es decir, partículas con morfología semiesférica. En la Tabla 3.12 se resumen los resultados estadísticos de las micrografías presentadas en las Figuras 3.32d, 3.34d y 3.36d.

Tabla 3.12. Diámetro y desviación estándar de las partículas primarias de las muestras del cuarto lavado tratadas térmicamente, correspondientes al segundo, tercero y cuarto ensayo.

Muestra	Media Aritmética	Desviación estándar
E2L4T	33 nm	7 nm
E3L4T	39 nm	5 nm
E4L4T	50 nm	10 nm

En la Figura 3.38a, b y c se agrupan las micrografías de las Figuras 3.32c, 3.34c y 3.36c con el fin de facilitar su comparación, y poder adjudicar sus diferencias a las manifestaciones de los fenómenos que ocurren durante el tiempo de envejecimiento detallados en la sección 1.4.8.

Las partículas secundarias de la muestra con 6 horas de envejecimiento se señalan en la Figura 3.38a dentro de los recuadros de color amarillo, y éstas no se encuentran en la Figura 3.38b de la muestra con 12 horas de envejecimiento. En la Figura 3.38b se observan algunas partículas secundarias de gran tamaño, las cuales están encerradas en circunferencias de color rojo. En otras palabras, las partículas dentro de los recuadros 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* [Hale et al., 2005;

Unizar, 2006], 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.

El fenómeno de maduración de Ostwald también se puede relacionar al incremento en el tamaño de las partículas primarias conforme aumenta el tiempo de envejecimiento. Como se puede constatar en la Tabla 3.12, las partículas primarias de la muestra con seis horas de envejecimiento son las de menor tamaño.

Si se comparan las tres micrografías de la Figura 3.38 se observa que a mayor tiempo de envejecimiento, las *partículas secundarias* tienden a una distribución de tamaño más estrecha, es decir, sus partículas 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 [Laitinen y Walter, 1982; Valcárcel y Gómez, 1990].

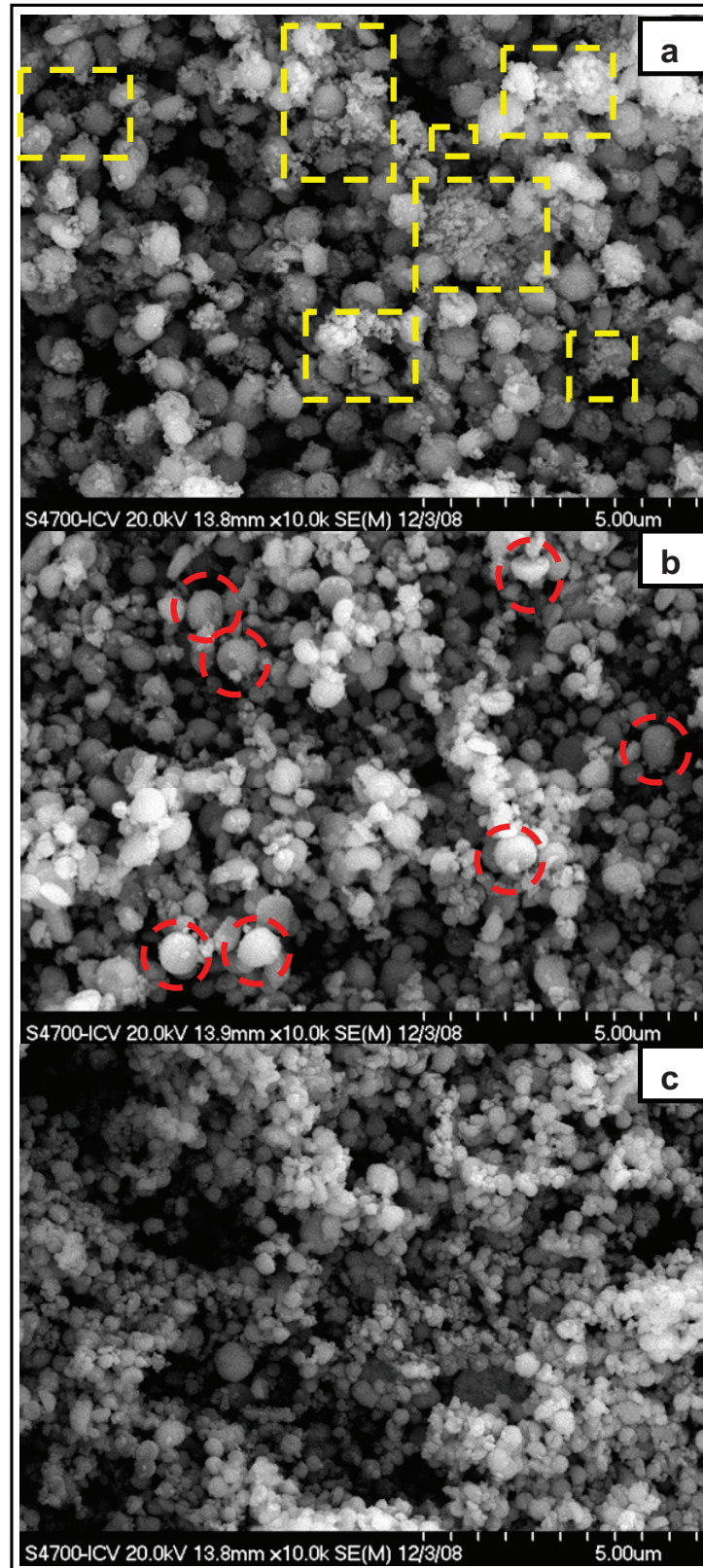


Figura 3.38. Micrografías correspondientes a las muestras del segundo, tercero y cuarto ensayo: (a) E2L4T, (b) E3L4T y (c) E4L4T.

Finalmente, de acuerdo con los resultados de relajación del pH en el tiempo, así como los resultados de caracterización por DRX y FT-IR de las muestras del segundo, tercero y cuarto ensayo, se establece que durante las 18 horas de envejecimiento la suspensión coloidal de precursores de cinc no experimenta cambios en su composición química.

Por otra parte, tomando como base los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), indicados en la sección 3.3.5, se observa que las desventajas de un largo tiempo de envejecimiento es la tendencia a la aglomeración de las partículas secundarias y al aumento de tamaño de las partículas primarias, mientras que la ventaja del envejecimiento es la tendencia a una distribución de tamaño más homogénea en las partículas secundarias. Por lo tanto, se considera que la suspensión coloidal envejecida durante 12 horas reúne los mejores resultados, ya que las muestras envejecidas durante este tiempo presentan un balance entre lo deseado y lo inevitable, es decir, partículas relativamente desaglomeradas, con morfología esférica, tamaño nanométrico (39 nm) y distribución de tamaño relativamente homogéneo.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

1. El método de precipitación controlada permite sintetizar polvos cerámicos de óxido de cinc con tamaño nanométrico.
2. Se comprobó que el proceso de lavado con etanol induce a la transformación de los complejos precursores de cinc a óxido de cinc. Específicamente la técnica de DRX reveló que esta transformación va encaminada a la obtención de ZnO con estructura cristalina, principalmente de la cincita.
3. Se determinó, por medio de la técnica de MEB, que las partículas de la muestra del cuarto lavado (E1L4) 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. Se comprobó que durante 24 horas de envejecimiento, a temperatura ambiente, no ocurren cambios químicos en el seno de la suspensión coloidal de complejos precursores de cinc que sean detectables.
5. Los resultados de MEB indicaron que a mayor tiempo de envejecimiento se obtiene mayor grado de aglomeración, partículas primarias de mayor tamaño y distribución de tamaño más homogéneo.
6. 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 propone como 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.

7. En los cuatro ensayos de síntesis de este trabajo, se comprobó que el tratamiento térmico a 320°C cumple la función de transformar completamente los complejos precursores de cinc a óxido de cinc.
8. El Método de Cuentas utilizado en el análisis de los difractogramas permitió determinar que la fase cristalina de las muestras calcinadas está compuesta, en promedio, por un 85% de la estructura cincita y por un 15% de la estructura tipo NaCl.
9. 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 y de las curvas de relajación del pH en el tiempo, 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.

4.2 RECOMENDACIONES

1. Realizar un estudio del tiempo de envejecimiento pero con temperaturas diferentes a la temperatura ambiente, para determinar si bajo esas condiciones existen cambios químicos en la suspensión coloidal durante este período y/o modificaciones en el tamaño de las partículas primarias.
2. Analizar muestras mediante el MEB sin que éstas hayan experimentado otros procesos que no sea el envejecimiento (por ejemplo, sin el proceso de

lavado), para de este modo eliminar factores intermedios que alteren los resultados provocados por este fenómeno.

3. Profundizar una investigación relacionada con la influencia que tienen la velocidad de agitación y la disminución del pH en la obtención de la estructura de ZnO tipo NaCl.
4. Para futuras síntesis de nanopartículas a través del método de precipitación controlada, se recomienda utilizar un dosificador para agregar a una velocidad determinada el agente precipitante a la disolución acuosa que contiene el precursor, y estudiar los efectos que podrían desencadenarse en el proceso y en el producto final por su uso.

BIBLIOGRAFÍA

1. Alarcón, J., 2003, "Métodos de preparación de materiales cerámicos", <http://www.uv.es/uimcv/Castellano/ModuloMatCeramicos/Unidad%202.pdf>, (Marzo, 2009).
2. Alvarado, J. y Aguilar, J., 2006, "Comparación entre $MgAl_2O_4$ sintetizado por medio de sol-gel contra otros métodos", *Ingenierías*, 9 (31), 45.
3. 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.
4. Ararat, C., Varela, J. y Rodríguez, J., 2005, "Uso de métodos químicos para obtener polvos cerámicos del sistema $(Sn, Ti)O_2$ ", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 44 (4), 215.
5. Arias, J. 2003, "Evaluación de nanopartículas de poli(etil-2-cianoacrilato) con núcleo magnético como sistemas de liberación controlada del antineoplásico 5-fluorouracilo", Proyecto de titulación previo a la obtención del grado de Doctor en Ciencias Físicas, Universidad de Granada, España, pp. 48-50, 52-54.
6. 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 $ZnO - Pr_2O_3 - CoO$ ", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43(4), 740.
7. Ballesta, M. y Dalchiele, E., 2005, "Preparación y caracterización de nanopartículas semiconductoras de óxido de zinc", <http://www.unesco.org.uy/educación/pecdeciba2005/PosterMarcelaBallesta.pdf>, (Marzo, 2008).

8. Baños, L., 2007, "Caracterización mineralógica de cerámica arqueológica con difracción de rayos X por el método de polvos", Instituto Nacional de Patrimonio Cultural, 1ra edición, Quito, Ecuador, pp. 19-22,57-62.
9. Bates, C., White, W. and Roy, R., 1962, "New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide", *Science*, 137(3534), 993.
10. Benítez, M., 2005, "Síntesis y caracterización de polvo cerámico nanométrico de circonia estabilizada con calcio", Proyecto de Titulación previo a la obtención del Título de Físico, EPN, Quito, Ecuador, pp. 18-21, 24, 25, 51, 57.
11. Blanco, F., 2007, "Materias primas cerámicas", <http://www.etsimo.uniovi.es/usr/fblanco/Tema10.MateriasPrimas.SintesisPolvosCeramicos.pdf>, (Diciembre, 2008).
12. Bradley, D., y Mehrotra, R., 1978, "Metal alkoxides", Academic Press, pp. 76-79.
13. Brunatti, C. y De Napoli, H., 2008, "Métodos Potenciométricos", <http://materias.fi.uba.ar/6305/download/MetodosPotenciometricos.pdf>, (Noviembre, 2008).
14. Cao, H., Qian, X., Gong, Q., Du, W., Ma, X., and Zhu, Z., 2006, "Shape- and size-controlled synthesis of nanometre ZnO from a simple solution route at room temperature", *Institute of Physics Publishing Nanotechnology*, 17(1), 3632.
15. Castañeda, L., 2006, "¿Qué es la nanotecnología?", <http://www.smf.mx/2006/Bol-20-4/Articulos/nano-t.htm>, (Octubre, 2008).
16. 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de precipitación controlada”, Revista Académica Colombiana Ciencias, 29(113), 571.
17. Cremades, A., 2006, “Óxidos semiconductores nanoestructurados”, <http://www.blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia>, (Julio, 2008).
 18. Díaz, C., 2006, “Obtención de nanopartículas mediante el método de precipitación controlada: caracterización e incorporación en matrices termoestables”, Proyecto de Titulación previo a la obtención del grado de Magíster (Msc.) en Materiales, Diseño y Producción, EPN, Quito, Ecuador, p. 28.
 19. Durán, P., 1999, “El procesado de polvos cerámicos nanoparticulados”, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 38(5), 403.
 20. Estiic, 2009, “Aplicaciones industriales de la nanotecnología”, <http://www.estiic.org>, (Enero, 2009).
 21. Etsimo, 2005, “Materias primas: Caracterización de polvos”, www.etsimo.uniovi.es/.../Tema10.Materias.PRIMAS.CaracterizacionPOLVOS.ppt, (Diciembre, 2008).
 22. Foladori, G. e Invernizzi, N., 2005, “Nanotecnología: ¿beneficios para todos o mayor desigualdad?”, http://www.economia.gob.mx/pics/pages/944_base/Nanotecnologia.pdf, (Julio, 2008).
 23. Grases, F., Costa, A. y Söhnel, O., 2000, “Cristalización en disolución” Reverté. pp. 14, 85-90.
 24. Hale, P., Maddox, L., Shapter, J., Voelcker, N., Ford, M. and Waclawick, E., 2005, “Growth Kinetics and Modeling of ZnO Nanoparticles”, Journal of Chemical Education, 82 (5), 775.

25. Itma, 2006, "Difracción de rayos x", <http://www.itma.es/esp/02/equipamiento/servicios/equipamientonometal21.html>, (Noviembre, 2008).
26. Icb, 2009, "Difracción de rayos X", <http://www.icb.csic.es/?126#c276>, (Febrero, 2009).
27. Johnson, M., Powell, D. and Cannon, R., 1981, "Vibrational spectra of carboxylato complexes-II. Some oxo-tetranuclear complexes", *Spectr. Acta*, 38 (2), 125.
28. Laitinen, H. y Walter, E., 1982, "Análisis Químico", Editorial Reverté, Barcelona, España, pp. 153, 157-162.
29. Luna, C. y Mendoza, R., 2008, "Formación de partículas nanométricas en soluciones sobresaturadas", *Ciencia UANL*, 11 (3), 244.
30. Moncada, E., 2008, "Nanotecnología y nanocompositos", http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_3.pdf, (Enero, 2009).
31. 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.
32. Mosquera, A., Varela, J. y Rodríguez, J., 2006, "Métodos químicos para obtener varistores basados en SnO₂", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 45 (6), 372.
33. 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.

34. Narváez, J., Cabrera, J., Vargas, R. y Rodríguez, J., 2007, "Obtención de nanopartículas de ZrO_2 dopado con Y_2O_3 utilizando rutas químicas", *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 27(2), 124.
35. 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.
36. Palza, H., 2007, "Introducción a los biomateriales", https://www.ucursos.cl/ingenieria/2007/1/IQ562/1/material_docente/previsualizar.php?id_material=13720, (Enero, 2009).
37. Pickering. W., 1980, "Química Analítica moderna", Editorial Reverté, Barcelona, España, pp. 279-283.
38. Puga, F., "Estudio comparativo entre dos métodos de cuantificación por DRX", Proyecto de titulación previo a la obtención del grado de Químico, Universidad Central del Ecuador, pp. 62-76.
39. Quesada, A., 2007, "La nano-revolución", http://blogs.creamoselfuturo.com/nanotecnologia/?p=321&jal_no_js=true&poll_id=8, (Septiembre, 2008).
40. Química y Educación, 2008, "Potenciometría", <http://dilillo.blog.cotas.net/2008/05/>, (Marzo, 2009).
41. Raisman, J. y Gonzales, A., 2008, "Microscopía electrónica: Barrido y Transmisión", <http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm>, (Noviembre, 2008).
42. Reséndiz. M., y Castrellón. J., 2006, "Microscopio Electrónico de Barrido", Encuentro de Investigación de Ingeniería Eléctrica, Zacatecas, México, pp. 2-7.

43. 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.
44. Rump, T., 2008, "Coarsening processes in thin liquid films: Analysis and numerics", http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online, (Noviembre, 2008).
45. Salager, J., 1992, "El mundo de los surfactantes", <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S311A.pdf>, (Febrero, 2009).
46. Sánchez, D., 2006, "Síntesis de polvo cerámico de óxido de circonio estabilizado con calcio de tamaño nanométrico por el método Pechini", Tesis previa a la obtención de grado académico obtenido, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador, pp. 6, 8, 13-24, 90, 91.
47. Sanchis, P., 2008, "Estudio de los procesos patológicos de cristalización: Litiasis Renal, Calcificaciones Cardiovasculares y Osteoporosis", Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Doctor en Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad, Instituto Universitario de Investigación en Ciencias de la Salud IUNICS, pp. 14-17.
48. Silva, M. y Barbosa, J., 2002, "Equilibrios iónicos y sus aplicaciones analíticas", Editorial Síntesis, Barcelona, España, pp. 41, 250-252.
49. Skoog, D., West, D. y Holler, J., 1995, "Química Analítica", 6ta edición, Editorial McGraw-Hill, México, pp. 38, 39, 410, 411.
50. Torrent, J., 2004, "Trends un Electrochemistry and Corrosion at the Beginning of the 21st Century", Edicions Universitat, Barcelona, España. pp. 187-190.

51. Tena, R., 2004, "El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas", Proyecto de titulación previo a la obtención del grado de Doctor en Ciencias Físicas, Universidad de Valencia, España, pp. 9-11.
52. Tsvignov, A., 2001, "A new modification of zinc oxide synthesized by the hydrothermal method", *Glass and Ceramics*, 58(7), 280.
53. Unizar, 2006, "Génesis de texturas metamórficas" http://gmg.unizar.es/gmgweb/Asignaturas/endogenall/metamorfismo-nuevo/apuntes/tema_05_2006.pdf, (Octubre 2008).
54. Uniovi, 2004, "Métodos Gravimétricos" <http://www.uniovi.es/QFAnalítica/trans/quimFores/tema3/Gravimetr%EDas.pdf>, (Octubre 2008).
55. Uves, 2008, "Valoración potenciométrica: determinación de la constante de acidez del ácido acético", <http://www.uv.es/fqlabo/quimicos/PDF/P6.pdf>, (Marzo, 2009).
56. Valcárcel, M. y Gómez, H., 1990, "Técnicas analíticas de separación", Editorial Reverté, pp. 53-58.
57. Vratny, F., 1959, "Infrared Spectra of Metal Nitrates", *Purdue University*, 13 (3), 61.
58. Walsøe, N., 2004, "Aproximación al mundo sorprendente de los nanomateriales", *Publicación de la Asociación Argentina de Materiales*, 1 (2), 20.
59. Walton, H. y Reyes, J., 1978, "Análisis Químico e Instrumental Moderno", Editorial Reverté, Barcelona, España, pp. 221, 237-238.

60. Weast, R., 1973, "Handbook of Chemistry and Physics", 57th edition, USA, pp. F 245-251.
61. Wilches. M., Ruiz. L. y Hernández, M., 2007, "Bioingeniería Tomo VI: Fundamentos de Instrumentación para la Química Clínica y las Radiaciones Ionizantes", Editorial Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, p. 216.
62. Winter, M., 2009, "Zinc compounds: zinc oxide", http://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc_oxide.html, (Enero, 2009).
63. Yurkanis, P., 2008, "Química Orgánica", 5ta edición, Editorial Pearson Prentice Hall, México, pp. 535,540.

ANEXOS

ANEXO I

Determinación de los puntos de equivalencia de la curva potenciométrica

Para la determinación de los puntos de equivalencia de la curva potenciométrica indicada en la Figura 3.1, se aplica el método de la primera derivada presentado en la sección 1.4.1, de la siguiente manera:

Se calculan los cambios de pH por unidad de volumen de agente precipitante adicionado (dpH/dV). Éstos resultados se indican en la Tabla A1.1.

Tabla A1.1. Tamaño: Primera derivada y volumen medio.

NH ₄ OH (mL)	pH	V _{medio de NH₄(OH)}	dpH/dv	NH ₄ OH (mL)	pH	V _{medio de NH₄(OH)}	dpH/dv
0	4,57	--	--	27	7,22	13,50	6,0E-02
1	4,67	0,50	1,0E-01	29	7,38	14,50	8,0E-02
2	4,75	1,00	8,0E-02	31	7,58	15,50	1,0E-01
3	4,84	1,50	9,0E-02	32	7,68	16,00	1,0E-01
4	4,93	2,00	9,0E-02	33	7,77	16,50	9,0E-02
5	5,04	2,50	1,1E-01	34	7,89	17,00	1,2E-01
6	5,16	3,00	1,2E-01	36	8,20	18,00	1,6E-01
7	5,30	3,50	1,4E-01	37	8,31	18,50	1,1E-01
8	5,46	4,00	1,6E-01	38	8,40	19,00	9,0E-02
9	5,70	4,50	2,4E-01	39	8,48	19,50	8,0E-02
10	6,03	5,00	3,3E-01	40	8,55	20,00	7,0E-02
11	6,46	5,50	4,3E-01	41	8,60	20,50	5,0E-02
12	6,77	6,00	3,1E-01	42	8,67	21,00	7,0E-02
13	6,74	6,50	-3,0E-02	43	8,72	21,50	5,0E-02
14	6,76	7,00	2,0E-02	45	8,81	22,50	4,5E-02
15	6,78	7,50	2,0E-02	47	8,90	23,50	4,5E-02
16	6,81	8,00	3,0E-02	48	8,95	24,00	5,0E-02
17	6,83	8,50	2,0E-02	49	8,99	24,50	4,0E-02
18	6,86	9,00	3,0E-02	50	9,03	25,00	4,0E-02
19	6,88	9,50	2,0E-02	51	9,07	25,50	4,0E-02
21	6,95	10,50	3,5E-02	52	9,11	26,00	4,0E-02
22	6,97	11,00	2,0E-02	54	9,18	27,00	3,5E-02
23	7,02	11,50	5,0E-02	56	9,25	28,00	3,5E-02
24	7,06	12,00	4,0E-02	57	9,35	28,50	1,0E-01
25	7,10	12,50	4,0E-02	58	9,38	29,00	3,0E-02

Posteriormente, la primera derivada calculada se grafica en función del volumen medio del agente precipitante adicionado (V_m), éste gráfico se presenta en la Figura A1.1.

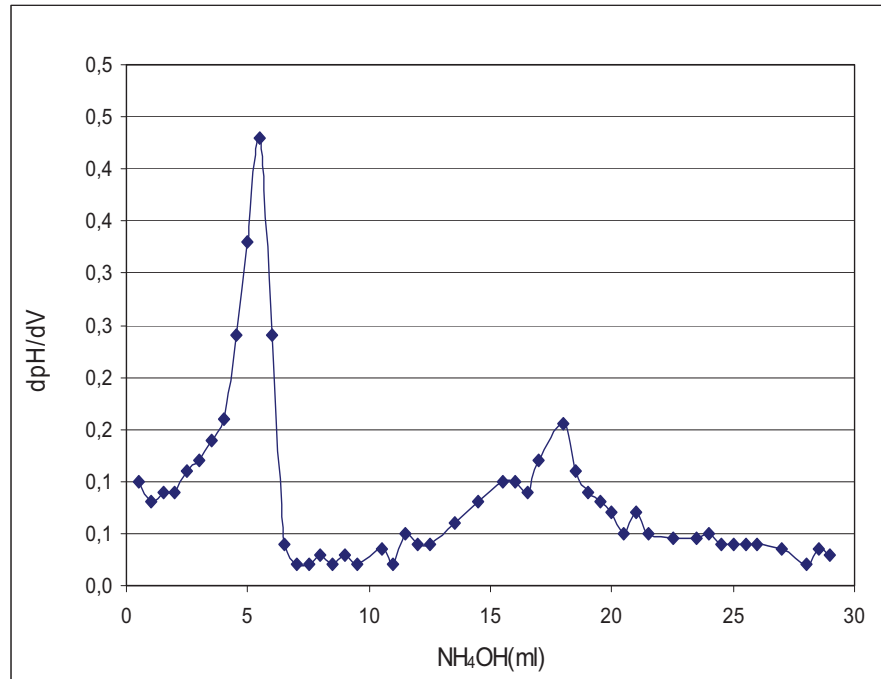


Figura A1.1. Curva de la primera derivada en función del volumen medio de hidróxido de amonio adicionado.

La curva de la primera derivada presentada en la Figura A1.1, indica dos puntos máximos ubicados en 5.5 mL y 18 mL. Como se puede observar en la Tabla A1.1 el primer punto corresponde a un pH de 6,46 y el segundo a un pH de 8,2. Ambos, constituyen los puntos de equivalencia de la disolución 0,34M de acetato de cinc dihidratado disuelto en una disolución acuosa de HNO_3 0,25N y valorada con hidróxido de amonio 12M.

ANEXO II

Asignación de las bandas de absorción de los espectros FT-IR a posibles grupos funcionales presentes en las muestras del primer ensayo

Tabla A2.2. Recopilación de información para asignación de las bandas presentes en la primera zona de los espectros FT-IR de las muestras del primer ensayo.

Nº	EIP (cm ⁻¹)	E1L1 (cm ⁻¹)	E1L2 (cm ⁻¹)	E1L3 (cm ⁻¹)	E1L4T (cm ⁻¹)	Zn(NO ₃) ₂ Vratny (cm ⁻¹)	Zn(ac) ₂ Nakamoto (cm ⁻¹)	Zn ₄ O(ac) ₆ Jhonson (cm ⁻¹)	Zn(ac) ₂ ·(2-x)CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ O (cm ⁻¹)	Alcóxidos /etóxidos de Zn Bradley (cm ⁻¹)	Rodríguez (cm ⁻¹)	Tablas de Correlación (Handbook-Weast) (cm ⁻¹)	Asignación de las bandas a grupo(s) funcional(es)
1	3590	3590	3590	3590	3590						3596; OH enlazados intermolecularmente	3700-3000 OH y NH (tensión)	OH enlazados intermolecularmente, OH que puede ser del HNO ₃ , del NH ₄ OH y/o del H ₂ O.
2	3438	3439	3439	3439	3445			3485 v(OH)	3490 v _s (NH ₂) 3343 v _{as} (NH ₂)			3700-3000 OH, NH (tensión) 3700-3100 OH de Alcoholes primarios 3500-3050 (-CO-NH ₂)	Grupos OH provenientes del HNO ₃ del NH ₄ (OH), y/o del H ₂ O). En los lavados pertenece también a OHs del etanol. Grupo NH ₂ de los complejos Zn(ac) ₂ ·2CH ₃ CONH ₂ y Zn(ac) ₂ ·CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ O
3	3112	---	---	---	---						3144; NH ₃ ligados a Oxígenos superficiales.		NH ₃ ligados a oxígenos superficiales.
4	2928	2928	2928	2928	---		2935 v(CH)	2935 v _s (CH)	2935 v _s (CH)	2978 v(CH)	2936; v _{as} (CH ₃)	3000-2850 (CH ₃)	Tensión asimétrica C-H del CH ₃
5	2856	2853	2853	2853	---					2854 v(CH)	2853; v _s (CH ₃)	2900-2850 (CH ₃) 2950-2850 (CH ₂)	Tensión simétrica C-H del CH ₃
6	2400				---	2390							(NO ₃ ⁻)
7	2345		2364	2364	2340								Descompensación Atmosférica

[Bradley, 1978; Johnson, 1982; Nakamoto, 1963; Rodríguez, 1999; Vratny, 1959; Weast, 1973]

Tabla A2.3. Recopilación de información para asignación de las bandas presentes en la segunda zona de los espectros FT-IR de las muestras del primer ensayo.

Nº	E1P (cm ⁻¹)	E1L1 (cm ⁻¹)	E1L2 (cm ⁻¹)	E1L4 (cm ⁻¹)	E1L4T (cm ⁻¹)	Zn(NO ₃) ₂ Vratny (cm ⁻¹)	Zn(ac) ₂ Nakamoto (cm ⁻¹)	Zn ₄ O(ac) ₆ Jhonson (cm ⁻¹)	Zn(ac) ₂ ·(2-x)CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ O (cm ⁻¹)	Alcóxidos /etóxidos de Zn Bradley (cm ⁻¹)	Rodríguez (cm ⁻¹)	Tablas de Correlación (Handbook-Weast) (cm ⁻¹)	Asignación de las bandas a grupo(s) funcional(es)
8	1768	---	---	---	---	1760					v(C=O)		(NO ₃ ⁻)
9	1621	1613	1613	1613	1635	1620			1612 (CO) + (H ₂ O) +(NH ₂)		1614; NH ₃ adsorbido físicamente	1730-1550 (CONH ₂) 1650-1500 Flexión del N-H	(CO) + (H ₂ O) +(NH ₂) de los complejos Zn(ac) ₂ ·2CH ₃ CONH ₂ y Zn(ac) ₂ ·CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ O.
10	1589	1585	1584	1584	---			1587 v _{as} (COO)	1582 v _{as} (COO)		1587 v _{as} (COO)	1600-1570 (COO ⁻) 1650-1500 Flexión del N-H	v _{as} (COO ⁻) del oxiacetato de cinc y de los complejos con acetamida
11	1558	1551	1551	1551	---		1556 v _{as} (COO)				1555; v _{as} (COO)	1650-1500 Flexión del N-H	v _{as} (COO) del acetato de cinc
12	1455	1455	1455	1456	---		1450 v _s (COO),	1451 v _s (COO),	1450 v _s (COO)+ (CH ₃) 1402 v(CN)	1445./1422 (CH ₂)	1445; (CH ₂)	3000-2850 (CH ₃)	v _s (COO) del acetato de cinc, del oxiacetato de cinc y v _s (COO) + (CH ₃) de los complejos con acetamida
13	1439	---	---	---	---						1435; Enlace de puente H entre el NH ₄ ⁺ con grupos OH		Enlace de puente hidrógeno entre el NH ₄ ⁺ con grupos OH en el complejo NH ₄ Zn ₃ (OH) ₆ ·NO ₃
14	1384	1384	1384	1384	1385	1375					1386; v _{as} (NO ₃ ⁻)	1300-1420 (COO ⁻), 1340-1410 (NO ₃ ⁻), 1480-1300 flexión del C-H,	(NO ₃ ⁻), Flexión del C-H del etanol adsorbido
15	1351	---	---	---	---						1358; v _s (NO ₃ ⁻)		(NO ₃ ⁻)
16	1333	1333	1333	1337	---		1344 (CH ₃)	1336 (CH ₃)	1340 (CH ₃)		1336; (CH ₃)	1480-1300 deformación del C-H	Enlace C-H del CH ₃ del acetato de cinc, del oxiacetato de cinc y de los complejos con acetamida

[Bradley, 1978; Johnson, 1982; Nakamoto, 1963; Rodríguez, 1999; Vratny, 1959; Weast, 1973]

Tabla A2.4. Recopilación de información para asignación de las bandas presentes en la tercera zona de los espectros FT-IR de las muestras del primer ensayo.

Nº	E1P (cm ⁻¹)	E1L1 (cm ⁻¹)	E1L2 (cm ⁻¹)	E1L4 (cm ⁻¹)	E1L4T (cm ⁻¹)	Zn(NO ₃) ₂ Vratny (cm ⁻¹)	Zn(ac) ₂ Nakamoto (cm ⁻¹)	Zn ₄ O(ac) ₆ Jhonson (cm ⁻¹)	Zn(ac) ₂ ·(2- x)CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ O (cm ⁻¹)	Alcóxidos /etóxidos de Zn Bradley (cm ⁻¹)	Rodríguez (cm ⁻¹)	Tablas de Correlación (Handbook- Weast) (cm ⁻¹)	Asignación de las bandas a grupo(s) funcional(es)
17	1048	1048	1050	1050	---	1052	1052 (CH ₃)	1050 (CH ₃)	1052 (CH ₃)	1050 ν(C-O)	1050; ν _s del NO ₃ (CH ₃),		(NO ₃) (CH ₃) Solo en los lavados ν(C-O) de alcóxidos
18	1021	1026	1026	1021	---		1020 (CH ₃)	1028 (CH ₃)	1026 (CH ₃)	1028 ν(C-O)	1027; (CH ₃)	1100-1000 Alcoholes primarios (-CH ₂ -OH)	(CH ₃) Alcoholes primarios (-CH ₂ - OH), ν(C-O) de los alcóxidos
19	953	---	---	---	---	964							(NO ₃)
20	937	935	935	935			926 ν(CC)	937 ν(CC)	937 ν(CC)		937 ν(CC)	1200-800 tensión del C-C	ν(CC)
21	833	---	---	---	---	825,821					822 NO ₃	810-840 NO ₃ ⁻	(NO ₃)
22	738	---	---	---	---	725							(NO ₃) ₂
23	692	677	675	675	---		686 (COO)	679 (COO)	685 (COO)		679; (COO)		(COO)
24	621	613	613	615	---		618 (COO) o (CH)	618 (COO)	620 (COO)		618; (COO)		(COO)
25	521	517	517	---	---			518 ν(Zn-O)	566/535 (NCO)	518 ν(Zn-O)	518; (COO)		ν(Zn-O), (COO), (NCO)
26	466	472	472	469	456		471 (COO) ó (CH)				467; (CC)		(CC) (COO), (CH) ν(Zn-O)
27	436	449	452	469	456								ν(Zn-O)

[Bradley, 1978; Johnson, 1982; Nakamoto, 1963; Rodríguez, 1999; Vratny, 1959; Weast, 1973]

ANEXO III

Ejemplo de cálculo para determinar la distribución del tamaño de partícula de una muestra analizada mediante MEB

A continuación se presentan los cálculos estadísticos para determinar la distribución de tamaño de partícula de la muestra E1L4T, conocimiento que se obtiene a través de la construcción de un histograma de frecuencias relativas. Además se realizan los cálculos respectivos para determinar el tamaño medio de las partículas y su desviación estándar.

Los cálculos estadísticos se desarrollan a partir de la información proporcionada por la micrografía de la muestra E1L4T que se indica en la Figura A3.1, en ella se puede observar las partículas de la muestra estadística seleccionada, numeradas y delimitadas por un rectángulo de color amarillo para que sea posible realizar un seguimiento al método estadístico aplicado. La tabla A3.1 recoge los tamaños de éstas partículas, los cuales fueron medidos como lo indica la sección 3.2.4.

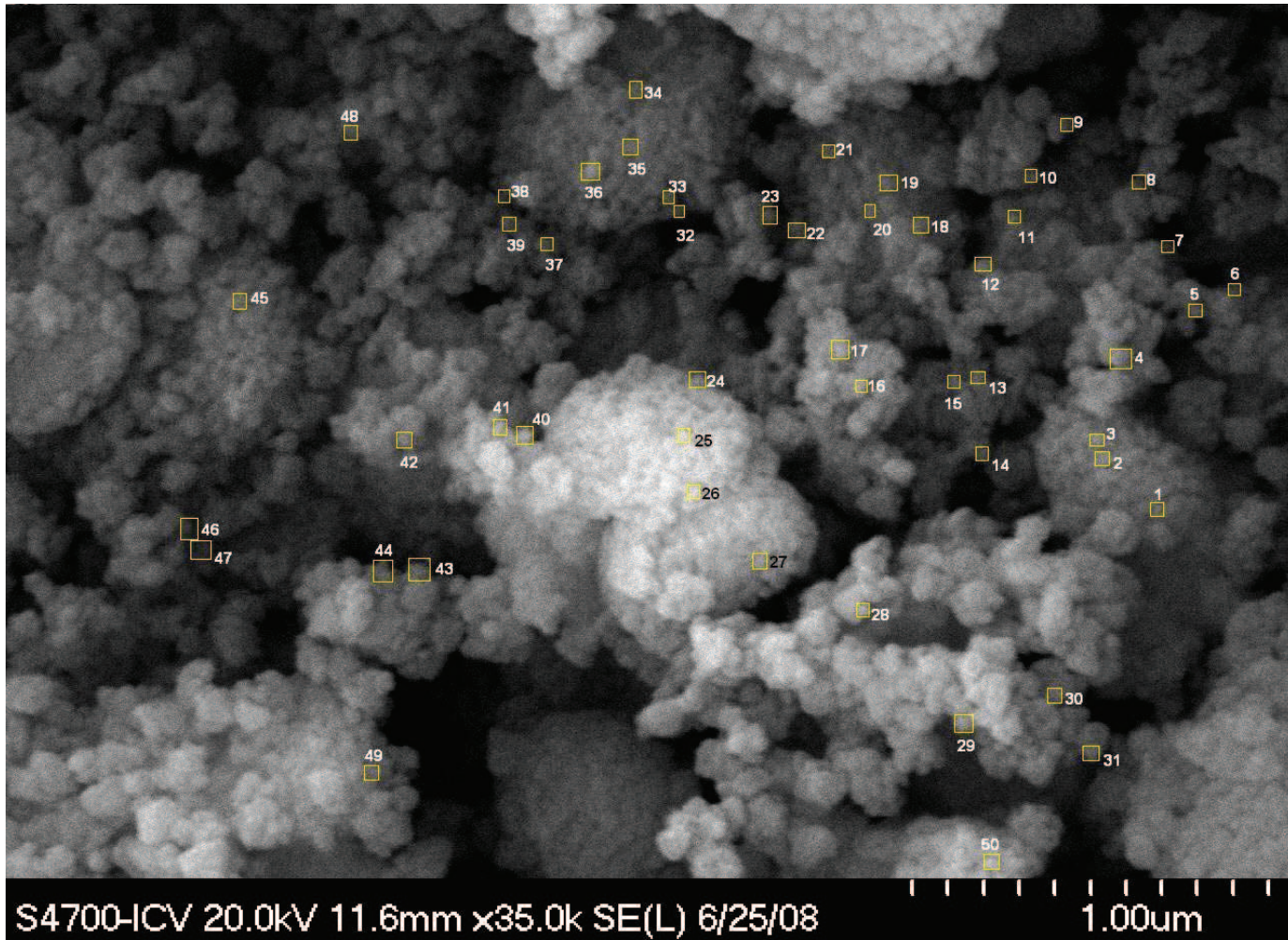


Figura A3.1. Micrografía correspondiente a la muestra sólida E1L4T con escala de 1 μm .

Tabla A3.5. Tamaño de las partículas seleccionadas de la micrografía de E1L4T indicada en la Figura A3.1.

Nº de Partícula	Tamaño (nm)	Nº de partícula	Tamaño (nm)
1	55	26	50
2	50	27	40
3	40	28	65
4	55	29	65
5	50	30	60
6	70	31	50
7	55	32	65
8	50	33	40
9	55	34	55
10	70	35	60
11	50	36	50
12	40	37	55
13	40	38	60
14	50	39	55
15	60	40	50
16	55	41	55
17	60	42	60
18	55	43	60
19	50	44	40
20	70	45	70
21	55	46	60
22	65	47	65
23	55	48	55
24	40	49	50
25	60	50	60

a) Distribución de Frecuencias

- **Cálculo del rango (R), número de intervalos de clase (#i), y ancho de clase (A).**

$$R = x_j - x_i \quad [A3.1]$$

Donde

x_j y x_i : menor y mayor dato de un conjunto de datos numéricos, respectivamente.

$$\#i = 1 + 3,322(\log n) \quad [A3.2]$$

Donde

n : número de datos que componen una muestra.

$$A = \frac{R}{\#i} \quad [A3.3]$$

Reemplazando los datos de la Tabla A3.1, en las ecuaciones [A3.1], [A3.2] y [A3.3], se tienen los siguientes resultados

:

$$R = 70 - 40$$

$$R = 30 \text{ nm}$$

$$\#i = 1 + 3,322(\log 50)$$

$$\#i = 6,64 \text{ nm}$$

$$A = \frac{30}{6,64}$$

$$A = 4,52$$

En la Tabla A3.2 se resume el conjunto de datos presentados en la Tabla A3.1 a través de una distribución de intervalos de clase. Además, se indican las

frecuencias de clase absolutas, las frecuencias de clase relativas, y las respectivas marcas de clase de cada intervalo.

Tabla A3.2. Distribución de frecuencias del conjunto de datos tomados de la Micrografía de la muestra E1L4T

Intervalos de Clase		Frecuencia de clase (f)	Frecuencia Relativa (fr)	Marca de Clase (\dot{x})
Limite Superior de Clase (LSC)	Limite Inferior de Clase (LIC)			
40	45	7	14	42,5
46	51	11	22	48,5
52	57	13	26	54,5
58	63	10	20	60,5
64	69	5	10	66,5
70	75	4	8	72,5

- **Cálculo de la media aritmética (\bar{x}) de datos agrupados:**

$$\bar{x} = \frac{\sum_{j=1}^{j=k} (f_j * \dot{x}_j)}{n}$$

[A3.4]

Donde

f : frecuencia de clase

\dot{x} : marca de clase

n : número de datos que componen la muestra

$$\bar{x} = \frac{(7 * 42,5 + 11 * 48,5 + 13 * 54,5 + 10 * 60,5 + 5 * 66,5 + 4 * 72,5)}{50}$$

$$\bar{x} = \frac{2767}{50}$$

$$\bar{x} = 55,34 \text{ nm}$$

- **Cálculo de la desviación estándar (σ) de datos agrupados:**

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{i=n} f_j * (\dot{x}_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}} \quad [\text{A3.5}]$$

Donde

f : frecuencia de clase

\dot{x} : marca de clase

n : número de datos que componen una muestra

$$\sigma = \sqrt{\frac{3744,8}{(50 - 1)}}$$

$$\sigma = \sqrt{76,42}$$

$$\sigma = 8,74$$