

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**PROCESAMIENTO DE FOSFATO DE CINCPOR MÉTODOS  
QUÍMICOS**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO**

**JESSIKA MARIBEL PIÑEIRO BASTIDAS**

[ysikpr@gmail.com](mailto:ysikpr@gmail.com)

**Director: Dr. Luis Lascano Lascano**

[luis.lascano@epn.edu.ec](mailto:luis.lascano@epn.edu.ec)

**2013**

## **DECLARACIÓN**

Yo, Jessika Maribel Piñeiros Bastidas, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado 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 normatividad institucional vigente.

---

**Jessika Maribel Piñeiros Bastidas**

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Jessika Maribel Piñeiros Bastidas, bajo mi supervisión.

---

**Dr. Luis Lascano Lascano**

**DIRECTOR**

## ÍNDICE DE CONTENIDO

### Contenido

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE TABLAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE ANEXOS .....</b>	<b>X</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XII</b>
<b>1INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1FOSFATO DE CINC: CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1.1 CARACTERÍSTICAS .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1.2 ESTRUCTURA CRISTALINA .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.3 APLICACIONES .....</b>	<b>4</b>
2.1.3.1 Recubrimientos de pinturas.....	6
2.1.3.2 Cementos dentales.....	6
<b>2.2PRECIPITACIÓN A PARTIR DE DISOLUCIONES SOBRESATURADAS .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.1 SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.2 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO CRISTALINO .....</b>	<b>11</b>
2.2.2.1 Fundamentos de lanucleación homogénea.....	12
2.2.2.2 Crecimiento cristalino.....	17
2.2.2.3 Fundamentos de lanucleación heterogénea.....	21
2.2.2.4 Energía de superficie.....	21
<b>2.3MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA .....</b>	<b>24</b>
<b>2.4TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS.....</b>	<b>28</b>
<b>2.4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE SÓLIDA .....</b>	<b>28</b>
2.4.1.1 Difracción de Rayos X.....	28
2.4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	32
2.4.1.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).....	34
<b>3PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1OBJETIVOS .....</b>	<b>36</b>

3.1.1	OBJETIVO GENERAL.....	36
3.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	36
3.2	EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS.....	37
3.2.1	EQUIPOS Y MATERIALES .....	37
3.2.2	REACTIVOS .....	39
3.3	SÍNTESIS DE FOSFATO DE CINC .....	39
3.3.1	PRIMER MÉTODO: PRECIPITACIÓN SIMPLE.....	39
3.3.2	SEGUNDO MÉTODO: PRECIPITACIÓN CONTROLADA.....	42
3.3.2.1	ValoraciónPotenciométrica.....	43
3.3.3	TERCER MÉTODO .....	50
3.4	CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO SINTETIZADO .....	52
3.4.1	DETERMINACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	52
3.4.2	ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	53
3.4.3	ANÁLISIS QUÍMICO SEMICUANTITATIVO POR EDS .....	53
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	54
4.1	PROCESO DE PRECIPITACIÓN .....	54
4.2	FASES PRESENTES EN LAS MUESTRAS SINTETIZADAS .....	56
4.2.1	MUESTRA E1 .....	57
4.2.2	MUESTRA E2 .....	58
4.2.3	MUESTRA E3 .....	59
4.3	MICROESTRUCTURA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS .....	60
4.3.1	MUESTRA E1 .....	61
4.3.2	MUESTRA E2 .....	68
4.3.3	MUESTRA E3 .....	79
4.4	ANÁLISIS QUÍMICO SEMICUANTITATIVO.....	88
4.4.1	MUESTRA E1 .....	89
4.4.2	MUESTRA E2 .....	90
4.4.3	MUESTRA E3 .....	96
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	100
5.1	CONCLUSIONES .....	100

<b>5.2RECOMENDACIONES .....</b>	<b>101</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>102</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>107</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Fosfato de cinc.....	3
Figura 2.2	Celda unidad de la hopeita.....	4
Figura 2.3	Variación de la energía libre de volumen, $\Delta\mu_v$ , de la energía libre de superficie, $\Delta\mu_s$ , y de la energía libre de Gibbs total, $\Delta G$ como función del radio del núcleo.....	13
Figura 2.4	Esquema del proceso de la nucleación y subsecuente crecimiento cristalino.....	15
Figura 2.5	Tasa de nucleación y tasa de crecimiento cristalino en función de la concentración.....	16
Figura 2.6	Diferencia de radio en función del tamaño de partícula para los dos mecanismos de crecimiento cristalino: crecimiento controlado por difusión y crecimiento controlado por procesos de superficie, en este caso mononuclear o polinuclear.....	20
Figura 2.7	Diferencia de radio en función del tiempo para los dos mecanismos de crecimiento cristalino: crecimiento controlado por difusión y crecimiento controlado por procesos de superficie, en este caso mononuclear o polinuclear.....	21
Figura 2.8	Procesos de sinterización y de maduración de Ostwald. a) Sinterización: partículas individuales se combinan en un grano con interfases sólidas entre ellos. b) Maduración de Ostwald: partículas pequeñas se funden en una partícula más grande.....	23
Figura 2.9	Difracción de rayos X por los planos atómicos A-A' y B-B'.....	30
Figura 2.10	Esquema de un difractor de rayos X.....	31
Figura 2.11	Esquema de la estructura de un microscopio electrónico de barrido.....	33
Figura 3.1	Esquema del método de precipitación simple.....	40
Figura 3.2	Muestra E1 después del tratamiento térmico.....	41
Figura 3.3	Esquema del método de precipitación controlada.....	42
Figura 3.4	Equipo utilizado en el segundo método de obtención de fosfato de cinc.....	43
Figura 3.5	Curva Potenciométrica 1.....	44

Figura 3.6	Curva Potenciométrica 2.....	46
Figura 3.7	Curva Potenciométrica 3.....	47
Figura 3.8	Equipo utilizado en el proceso de lavado: centrífuga (izquierda), vial (derecha).....	48
Figura 3.9	Muestra E2 después del proceso de lavado.....	49
Figura 3.10	Esquema del tercer método.....	50
Figura 3.11	Muestra E3.....	51
Figura 3.12	Muestra E3 en el mortero.....	52
Figura 4.1	Espectro de difracción de rayos X de la muestra E1.....	57
Figura 4.2	Espectro de difracción de rayos X de la muestra E2.....	58
Figura 4.3	Espectro de difracción de rayos X de la muestra E3.....	59
Figura 4.4	Micrografías de la muestra E1: a) aumento (100x); b) aumento (500x)	61
Figura 4.5	Micrografías de la muestra E1: a) aumento (1500x); b) aumento (2500x).....	62
Figura 4.6	Micrografía de la muestra E1: aumento (4000x).....	62
Figura 4.7	Micrografía de la muestra E1: aumento (500x). (Grano grande).....	63
Figura 4.8	Micrografía de la muestra E1: aumento (500x). (Grano pequeño).....	65
Figura 4.9	Micrografía de la muestra E1: aumento (2500x). (Partícula primaria)...	67
Figura 4.10	Micrografías de la muestra E2: a) aumento (350x); b) aumento (350x).	68
Figura 4.11	Micrografías de la muestra E2: a) aumento (1100x); b) aumento (3500x).....	69
Figura 4.12	Micrografías de la muestra E2: a) aumento (5000x); b) aumento (9000x).....	69
Figura 4.13	Micrografías de la muestra E2: a) aumento (20000x); b) aumento (3000x).....	70
Figura 4.14	Micrografías de la muestra E2: a) aumento (800x); b) aumento (9000x).....	70
Figura 4.15	Micrografías de la muestra E2: a) aumento (11000x); b) aumento (3500x).....	71
Figura 4.16	Micrografías de la muestra E2: a) aumento (700x); b) aumento (1300x)	71
Figura 4.17	Micrografías de la muestra E2: a) aumento (1500x); b) aumento	72



	(4000x).....	
Figura 4.18	Micrografía de la muestra E2: aumento (4000x).....	72
Figura 4.19	Micrografías de la muestra E2: a) aumento (350x); b) aumento (350x). (Grano grande).....	73
Figura 4.20	Micrografías de la muestra E2: a) aumento (350x); b) aumento (350x). (Grano pequeño).....	74
Figura 4.21	Micrografías de la muestra E2: a) aumento (1100x); b) aumento (4000x). (Partícula primaria mediana).....	76
Figura 4.22	Micrografía de la muestra E2: aumento (9000x). (Partícula primaria mediana).....	76
Figura 4.23	Micrografía de la muestra E2: aumento (9000x). (Partícula primaria pequeña).....	78
Figura 4.24	Micrografías de la muestra E3: a) aumento (350x); b) aumento (1100x).....	80
Figura 4.25	Micrografías de la muestra E3: a) aumento (1090x); b) aumento (1100x).....	81
Figura 4.26	Micrografías de la muestra E3: a) aumento (1100x); b) aumento (3000x).....	81
Figura 4.27	Micrografías de la muestra E3: a) aumento (9000x); b) aumento (20000x).....	81
Figura 4.28	Micrografías de la muestra E3: a) aumento (5000x); b) aumento (11000x).....	82
Figura 4.29	Micrografía de la muestra E3: aumento (350x). (Grano grande).....	82
Figura 4.30	Micrografía de la muestra E3: aumento (350x). (Grano pequeño).....	84
Figura 4.31	Micrografías de la muestra E3: a) aumento (9000x); b) aumento (20000x). (Partícula primaria).....	85
Figura 4.32	Espectro EDS de la muestra sólida E1.....	90
Figura 4.33	Espectro EDS de la muestra sólida E2,de la zona que se presenta en la Figura 4.12.b).....	91
Figura 4.34	Espectro EDS de la muestra sólida E2,de la zona que se presenta en la Figura 4.13.b).....	92
Figura 4.35	Espectro EDS de la muestra sólida E2, de la zona que se presenta en la	93

	Figura 4.15.b).....	
Figura 4.36	Espectro EDS de la muestra sólida E2,de la zona que se presenta en la Figura 4.16.a).....	94
Figura 4.37	Espectro EDS de la muestra sólida E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.16.b).....	95
Figura 4.38	Espectro EDS de la muestra sólida E2,de la zona que se presenta en la Figura 4.17 a) y b).....	96
Figura 4.39	Espectro EDS de la muestra sólida E3,de la zona que se presenta en la Figura 4.27.a).....	98
Figura 4.40	Espectro EDS de la muestra sólida E3,de la zona que se presenta en la Figura 4.28.b).....	99

## LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Características y propiedades del fosfato de cinc.....	2
Tabla 3.1	Equipos utilizados en la síntesis de polvo cerámico de fosfato de cinc.	38
Tabla 3.2	Materiales utilizados en la síntesis de polvo cerámico de fosfato de cinc.....	38
Tabla 3.3	Reactivos utilizados en la síntesis de polvo cerámico de fosfato de cinc.....	39
Tabla 3.4	Conductividad y pH del solvente extraído en el proceso de lavado.....	49
Tabla 4.1	Clasificación del polvo cerámico E1 según las uniones existentes entre sus partículas.....	61
Tabla 4.2	Tamaño de partícula de grano grande E1.....	64
Tabla 4.3	Tamaño de partícula de grano pequeño E1.....	66
Tabla 4.4	Tamaño de partícula primaria E1.....	67
Tabla 4.5	Clasificación del polvo cerámico E2 según las uniones existentes entre sus partículas.....	68
Tabla 4.6	Tamaño de partícula de grano grande E2.....	74
Tabla 4.7	Tamaño de partícula de grano pequeño E2.....	75
Tabla 4.8	Tamaño de partícula primaria mediana E2 (ancho y largo).....	77
Tabla 4.9	Tamaño de partícula primaria mediana E2 (ancho y alto).....	77
Tabla 4.10	Tamaño de partícula primaria pequeña E2.....	79
Tabla 4.11	Clasificación del polvo cerámico E3 según las uniones existentes entre sus partículas.....	80
Tabla 4.12	Tamaño de partícula de grano grande E3.....	83
Tabla 4.13	Tamaño de partícula de grano pequeño E3.....	84
Tabla 4.14	Tamaño de partícula primaria E3.....	86
Tabla 4.15	Tabla comparativa de tamaño de partícula.....	87
Tabla 4.16	Masa molecular de elementos y compuestos utilizados para el análisis semicuantitativo.....	89
Tabla 4.17	Composición porcentual de la hopeita.....	89
Tabla 4.18	Resultados cuantitativos obtenidos del espectro EDS de la muestra E1.....	90

Tabla 4.19	Composición porcentual de la muestra E1, y error respecto a la hopeita.....	90
Tabla 4.20	Resultados cuantitativos obtenidos del espectro EDS de la muestra E2,de la zona que se presenta en la Figura 4.12.b).....	92
Tabla 4.21	Resultados cuantitativos obtenidos del espectro EDS de la muestra E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.13.b).....	93
Tabla 4.22	Resultados cuantitativos obtenidos del espectro EDS de la muestra E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.15.b).....	94
Tabla 4.23	Resultados cuantitativos obtenidos del espectro EDS de la muestra E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.16.a).....	95
Tabla 4.24	Resultados cuantitativos obtenidos del espectro EDS de la muestra E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.16.b).....	96
Tabla 4.25	Resultados cuantitativos obtenidos del espectro EDS de la muestra E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.17 a) y b).....	97
Tabla 4.26	Composición porcentual de la muestra E2, y error respecto a la hopeita.....	97
Tabla 4.27	Resultados cuantitativos obtenidos del espectro EDS de la muestra E3, de la zona que se presenta en la Figura 4.27.a).....	98
Tabla 4.28	Resultados cuantitativos obtenidos del espectro EDS de la muestra E3, de la zona que se presenta en la Figura 4.28.b).....	99
Tabla 4.29	Composición porcentual de la muestra E3, y error respecto a la hopeita.....	100
Tabla A1.1	Resultados cuantitativos para O, Zn y P de la muestra E1.....	108
Tabla A1.2	Composición porcentual normalizada de la muestra E1.....	108
Tabla A1.3	Composición porcentual de la hopeita.....	109
Tabla A1.4	Composición porcentual normalizada de la hopeita.....	109

## LISTA DE ANEXOS

Anexo 1	Ejemplo de cálculo para determinar la composición porcentual de las muestras.....	108
---------	---	-----

## RESUMEN

Dado que una de las principales aplicaciones del fosfato de cinc es como componente de recubrimientos poliméricos resistentes a la corrosión, en este trabajo se busca procesar este compuesto en forma de polvo cerámico. Se plantea alcanzar un método de procesamiento de polvo cerámico de fosfato de cinc asequible a nuestro medio, es decir, que siendo reproducible no demande equipamiento sofisticado y que permita obtener partículas de tamaño micrométrico o submicrométrico. Para ello, se han ensayado con tres métodos químicos distintos de síntesis de fosfato de cinc: precipitación simple de los compuestos precursores metal-orgánicos, método de precipitación controlada utilizando precursores metal-orgánicos e hidróxido de amonio como agente precipitante y usando como uno de los precursores óxido de cinc. Los tres métodos de síntesis utilizados se basan en reacciones de precipitación a partir de disoluciones sobresaturadas. El primer método para obtener fosfato de cinc es simplemente la precipitación de los compuestos precursores metal-orgánicos en una disolución acuosa. En el segundo método, Método de Precipitación Controlada (MPC), se parte de una solución homogénea que contiene una sal soluble del catión de interés en un medio acuoso y se procede a la adición del agente precipitante de forma controlada. El tercer método consiste en un método más sencillo para la síntesis del polvo cerámico buscado, partiendo del óxido de cinc como precursor, en medio acuoso y acetona. Debido a la baja solubilidad del fosfato de cinc en agua, al mezclar las soluciones de los compuestos precursores, ocurre la reacción de precipitación rápidamente, incluso cuando se trabaja en concentraciones muy bajas de los precursores. Se realizó una caracterización de los polvos cerámicos sintetizados a través de las técnicas de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido, y un análisis y comparación de los resultados obtenidos en los tres métodos utilizados para la síntesis de fosfato de cinc.

Palabras clave: MPC, precipitación, polvo cerámico, síntesis.

## ABSTRACT

One of the main application of zinc phosphate is as corrosion resistant polymeric coating, it's because of this that in this work we try to process the compound as a ceramic powder. We propose to achieve a processing method of ceramic powder of zinc phosphate available, reproducible and that not demand sophisticated equipment to obtain particles of micron or submicron size. For this purpose, we tested with three different chemical methods of synthesis of zinc phosphate: simple precipitation of metal-organic precursors, controlled precipitation method using metal-organic precursors and ammonium hydroxide as a precipitating agent and a method that uses zinc oxide as a precursor. The three methods of synthesis used are based on precipitation reactions from supersaturated solutions. The first method just involve the precipitation of the metal-organic precursors in an aqueous solution. The second method, controlled precipitation method (CPM) begins with an homogeneous solution containing a soluble salt of the cation of interest in an appropriate aqueous medium and the addition of the precipitating agent in a controlled manner. The third method is a simple method for synthesis of the ceramic powder, starting from a precursor of zinc oxide in aqueous medium and acetone. Due to the low solubility of zinc phosphate in water, when we mixed the solutions of the precursor compounds, the precipitation reaction occurs quickly, even when we work at very low concentrations of precursors. We have made a characterization of the synthesized ceramic powders through the techniques of X-ray diffraction and scanning electron microscopy, and an analysis and a comparison of the results obtained in the three methods used for the synthesis of zinc phosphate.

Keywords: CPM, precipitation, ceramic powder synthesis.

## 1 INTRODUCCIÓN

Actualmente se conoce que existen grandes pérdidas económicas por corrosión de los metales. Para contrarrestar la corrosión, usualmente se utilizan recubrimientos poliméricos para proteger el metal. Sin embargo, dichos recubrimientos han venido incorporando en su composición metales pesados tóxicos, tales como el cromo. Es por ello que surge la necesidad de obtener recubrimientos resistentes a la corrosión, que no contengan este tipo de metales.

Se ha encontrado que el fosfato de cinc tiene amplias aplicaciones, entre las cuales está la protección anticorrosiva. Es por esto que se han desarrollado varios métodos de síntesis de fosfato de cinc, partiendo de diferentes materias primas, condiciones de reacción y métodos de preparación. (Boonchom et al., 2010)

Se ha encontrado que a partir de disoluciones acuosas de acetato de cinc,  $Zn(CH_3COO)_2$  y ácido ortofosfórico,  $H_3PO_4$ , se han obtenido mejores resultados respecto a pureza, eficiencia de reacción y cristalinidad. (Pawlig et al., 2000)

El fosfato de cinc es uno de los más importantes materiales multifuncionales para aplicaciones potenciales, incluyendo pigmentos anticorrosivos amigables con el medio ambiente, y cementos dentales debido a su baja solubilidad y biocompatibilidad. (Jung et al., 2009)

Dado entonces que una de las principales aplicaciones del fosfato de cinc es como componente de recubrimientos poliméricos resistentes a la corrosión, en este proyecto se busca procesar este compuesto en forma de polvo cerámico. El problema a resolver es entonces alcanzar un método de procesamiento (o de síntesis) de polvo cerámico de fosfato de cinc asequible a nuestro medio, es decir, que siendo reproducible no demande equipamiento sofisticado. Para ello, se han abordado tres métodos químicos distintos de síntesis de fosfato de cinc, y se ha realizado un análisis cualitativo y cuantitativo, así como una comparación de los resultados obtenidos.



## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 FOSFATO DE CINC: CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES

#### 2.1.1 CARACTERÍSTICAS

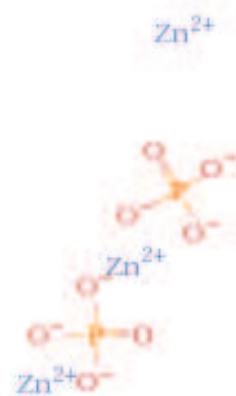
Los compuestos ortofosfato de cinc y fosfato de cinc tetrahidratado, u hopeita, en dos estructuras cristalinas,  $\alpha$ -hopeita y  $\beta$ -hopeita, son sales inorgánicas de color blanco. En la Tabla 2.1 se indican las fórmulas químicas y algunas propiedades de estos compuestos; en la columna de punto de fusión, el símbolo "tr" significa que el punto de transición es mayor que la temperatura indicada.

**Tabla2.1-** Características y propiedades del fosfato de cinc.

Fórmula	Nombre	Estructura cristalina	Índice de Refracción	Punto de fusión(°C)	Solubilidad	
					Agua	Otros solventes
$Zn_3(PO_4)_2$	Ortofosfato de cinc	ortorrómbico	-	900	No	ácidos, $NH_4OH$
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Parahopeita	triclínica	1.614, 1.625, 1.665	tr>163	No	ácidos, $NH_4OH$ , sales de amonio
$\alpha-Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$\alpha$ -hopeita	ortorrómbico	1.572, 1.591, 1.590	tr>105	No	ácidos, $NH_4OH$ , sales de amonio
$\beta-Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$\beta$ -hopeita	ortorrómbico	1,574, 1.582, 1.582	tr>140	No	ácidos, $NH_4OH$ , sales de amonio

(Weast, 1977)

En la Figura 2.1 se muestra un diagrama de la estructura de una molécula de fosfato de cinc, cuya fórmula es  $Zn_3(PO_4)_2$ . El radical fosfato está formado por el fósforo unido por enlaces covalentes a cuatro oxígenos, cada radical fosfato se une por enlace iónico al cinc, el cual debido a su valencia, cede sus electrones a los dos oxígenos del fosfato a los cuales les falta un enlace para alcanzar su estabilidad.



**Figura 2.1**–Fosfato de cinc.  
(Wolfram Alpha, 2011)

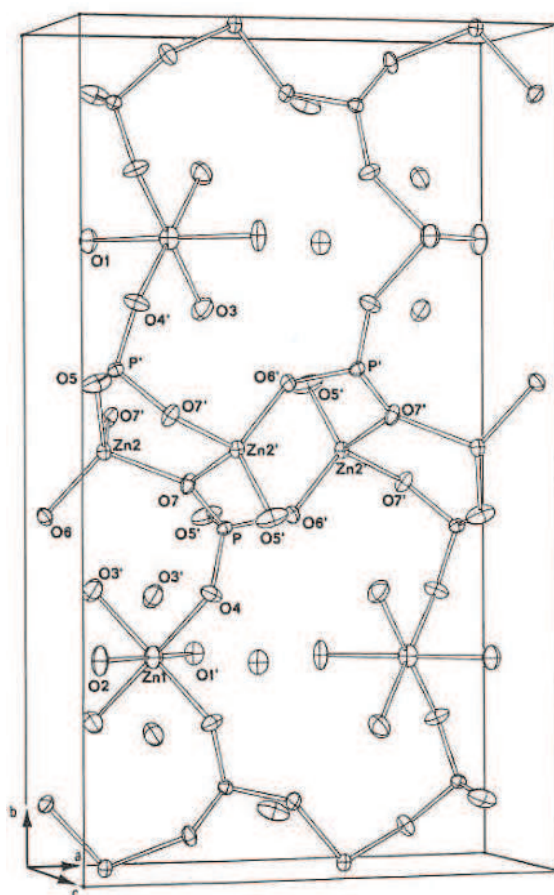
### 2.1.2 ESTRUCTURA CRISTALINA

En la naturaleza la hopeita se presenta en dos estructuras cristalinas, hopeita ortorrómbica y parahopeita, su polimorfo triclínico. Los sistemas cristalinos ortorrómbico y triclínico se caracterizan por tener los tres ejes de la celda unidad distintos, en el sistema ortorrómbico estos ejes son ortogonales entre sí, mientras que en el sistema triclínico los ejes tienen sus ángulos distintos entre sí y distintos de  $90^\circ$ . Algunos estudios revelan la evidencia de dos estructuras ortorrómbicas,  $\alpha$ -hopeita y  $\beta$ -hopeita. (Pawlig et al., 2000; Callister, 2007)

Para la hopeita con estructura ortorrómbica los parámetros de la celda unidad son  $a= 10.597(3) \text{ \AA}$ ,  $b=18.318(8) \text{ \AA}$ ,  $c=5.031(1) \text{ \AA}$  y un volumen de  $976.6 \text{ \AA}^3$ . Los dos tipos de estructuras ortorrómbicas,  $\alpha$ -hopeita y  $\beta$ -hopeita se distinguen por propiedades ópticas ligeramente diferentes y por el comportamiento térmico; ellos difieren en la orientación de una molécula de agua en la estructura cristalina. (Mindat. 2012)

Se ha discutido la diferencia entre  $\alpha$ -hopeita y  $\beta$ -hopeita en relación a su deshidratación térmica y propiedades de absorción en el infrarrojo. La estructura cristalina de la hopeita se puede visualizar en el diagrama de la celda unidad, Figura 2.2. La estructura se encuentra dominada por la presencia de láminas irregulares de tetraedros de oxígenos enlazados por los vértices y perpendiculares al eje b, separadas por láminas de octaedros enlazados cara a cara, ya sea con vacantes u ocupadas por oxígenos. Los átomos de Zn se encuentran en la proporción 2:1 entre una mitad de los sitios tetrahédrico y un cuarto de los sitios

octaédricos respectivamente. Las restantes posiciones tetraédricas contienen P, mientras que los restantes lugares octaédricos están vacantes. Las láminas tetraédricas consisten de cadenas zig-zag  $Zn(2)O_4$  paralelas al eje c conectadas por vértices compartidos con grupos  $PO_4$  para dar origen a láminas complejas de tres o cuatro anillos, eslabones. Los anillos de orden cuatro consisten de tetraedros alternos de Zn y P, mientras que los anillos de orden tres contienen dos tetraedros de Zn y uno de P. (Roderick et al., 1976)



**Figura 2.2**—Celda unidad de la hopeita.  
(Roderick et al., 1976, pag 990)

### 2.1.3 APLICACIONES

El fosfato de cinc tiene amplias aplicaciones, tales como: en materiales de intercambio iónico, en agentes quelantes, en recubrimientos resistentes a la corrosión, en vidrio, en cementos biomédicos y en fertilizantes de alta calidad. Las aplicaciones más frecuentes de los fosfatos de cinc son los pigmentos para productos de revestimiento, que poseen propiedades

anticorrosivas muy buenas y son sustancias no tóxicas. En la actualidad estos materiales se han utilizado en motores eléctricos, transformadores y en la industria automotriz. Es por esta aplicabilidad que se han desarrollado varios métodos de síntesis de fosfato de cinc, sobre la base de diferentes materias primas y condiciones de reacción, ya que la obtención de propiedades anticorrosivas de pinturas depende de obtener partículas homogéneas policristalinas dispersas en ellas. (Boonchom et al., 2010)

Otra de las aplicaciones está en los cementos de fosfato de cinc, los cuales han sido utilizados por los dentistas durante años. Este cemento dental es una mezcla de óxido de cinc, con un porcentaje de óxido de magnesio u otros óxidos, una solución acuosa de ácido ortofosfórico y posiblemente algo de aluminio. (Servais, 1971)

El fosfato de cinc es producido a escala comercial a partir de óxido de cinc y ácido fosfórico, o a partir de sales de cinc y fosfatos. El método de síntesis convencional de la hopeita, consiste en partir de una disolución acuosa de sulfato de cinc hidratado,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , y fosfato ácido de sodio dihidratado,  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ . Pero este método demanda tiempo y posee una eficiencia de reacción baja, pues ha sido reportado un máximo del 60% de eficiencia. (Pawlig et al., 2000)

Para obtener fosfato de cinc, se parte del ácido fosfórico, cuya fórmula es  $H_3PO_4$ . A continuación se presentan las constantes de disociación del ácido ortofosfórico, el cual es un ácido triprótico. Estas son las constantes de disociación en agua a 25 °C para los tres hidrógenos presentes en el ácido. (Flaschka et al., 1980)

$$K_1 = 7.1 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = 4.4 \times 10^{-13}$$

Estas constantes de disociación son bajas, sobretudo la segunda y la tercera, lo que nos indica que el ácido no se disocia considerablemente en agua, es decir que es poco soluble. De la misma manera el fosfato de cinc tampoco es soluble en agua, pero si en ciertos ácidos y en el  $NH_4OH$  como se observa en la Tabla 2.1.

### **2.1.3.1 Recubrimientos de pinturas**

El principal objetivo de la aplicación de pinturas y recubrimientos poliméricos es conseguir una protección efectiva de superficies metálicas frente a la influencia agresiva del medio ambiente. Las pinturas son mezclas compuestas por aglutinantes, pigmentos, solventes y aditivos. Los pigmentos que se usaban más frecuentemente tenían buenas propiedades anticorrosivas, incluyendo el plomo rojo y el cromato de cinc. Sin embargo, ambos pigmentos son sustancias altamente tóxicas y peligrosas. Debido a consideraciones ecológicas, tales pigmentos son retirados de la composición y son reemplazados por otros favorables con el ambiente. Tales pigmentos incluyen, entre otros, a los fosfatos, entre los cuales se ha encontrado que el fosfato de cinc posee la más extensa aplicación. Este compuesto no es tóxico, posee excelentes propiedades anticorrosivas y puede ser utilizado con numerosos aglutinantes. Las propiedades anticorrosivas del cinc dependen en gran medida de la distribución del tamaño de partícula. Sería ventajoso preparar partículas primarias con un tamaño que no exceda los 100 nm, es decir, nanopartículas. (Grzmil et al., 2007)

Entre algunos fosfatos utilizados para recubrimientos, los fosfatos de cinc tienen un mejor desempeño en proteger al metal de la corrosión. A través de mediciones de la corriente potenciométrica, de la capacidad eléctrica, así como de espectroscopía de impedancia, se puede demostrar que estos recubrimientos exhiben propiedades de aislantes eléctricos. Para recubrimientos de fosfato de cinc, después de realizado un post-tratamiento con aceite, el voltaje de ruptura es mayor que 700V, voltajes de ruptura altos como este son convenientes, ya que tendría que aplicarse un voltaje así de alto para llegar a causar algún daño o un corto circuito. Es por todo esto que los recubrimientos de fosfato de cinc han encontrado una amplia aplicación en motores eléctricos, transformadores y en la industria automotriz. (Pawlig et al., 2000)

### **2.1.3.2 Cementos dentales**

El cemento de fosfato de cinc es utilizado para fijar coronas e incrustaciones en los dientes, para cubrir cavidades para la protección de la pulpa dental contra la agresión provocada por agentes químicos y por tensiones térmicas, e incluso para

rellenar cavidades. Cristales de fosfato de cinc tetrahidratado crecen en la superficie más alejada del cemento, en contacto directo con la dentina y el esmalte de los dientes. (Pawlig et al., 2000)

## **2.2 PRECIPITACIÓN A PARTIR DE DISOLUCIONES SOBRESATURADAS**

Los mecanismos de las reacciones en una solución se interpretan por medio de iones, especialmente en los solventes polares. En este caso, el solvente tiene un papel importante en la reacción, ya que la velocidad de la reacción iónica puede variar en cierta medida en función de la interacción del solvente con los solutos y con los reactivos. (Daniels y Alberty, 1989)

La solución saturada de una sustancia a determinada temperatura se encuentra en equilibrio con la fase sólida de la misma sustancia. Una solución sobresaturada posee mayor concentración que la correspondiente a la solubilidad del soluto a la temperatura y solvente dados. (Vogel, 1991)

Un precipitado es aquel compuesto que es poco soluble en el medio de reacción. En una reacción de precipitación deben considerarse los siguientes aspectos: concentración de los iones, medio de reacción, temperatura de la solución. Una sustancia precipita únicamente cuando su concentración en la solución es mayor que el producto de solubilidad; la solubilidad también se ve afectada por el medio y la temperatura de la solución, por lo cual es importante considerar estos factores. En las reacciones de precipitación se obtienen uno o más compuestos insolubles en el medio de reacción, estos compuestos salen del equilibrio, desplazando el equilibrio totalmente hacia la formación de los productos. Las reacciones de precipitación se caracterizan por la presencia de dos fases en el sistema, el precipitado y la solución saturada. (León Villalba, 1985)

Al preparar una solución de una sal poco soluble en agua, los iones de la red cristalina de la sal son atraídos por los dipolos del agua, desprendiéndose del

crystal y formando iones hidratados, de esta manera se disuelve una pequeña cantidad de la sal. Estos iones disueltos reaccionan entre sí produciendo nuevamente la sal poco soluble, obteniéndose un equilibrio entre la sal sólida y la sal disuelta. (León Villalba, 1985)

La sobresaturación de una solución constituye un estado inestable. La sobresaturación tiene gran importancia en el tamaño de las partículas primarias de un precipitado. (Vogel, 1991)

El tamaño de partícula depende no solamente de la composición química del precipitado sino también de las condiciones existentes al momento de su formación. El fenómeno de la precipitación ha sido ampliamente estudiado macroscópicamente, aunque el mecanismo del proceso todavía no está completamente entendido. Sin embargo, se conoce que el tamaño de partícula de un precipitado se ve afectado en parte por variables experimentales, tales como la solubilidad del precipitado en el medio de reacción, la temperatura, las concentraciones de los reactantes y la tasa a la cual los reactantes son mezclados. (Skoog y West, 2003)

### **2.2.1 SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD**

La solubilidad se define como la concentración de soluto en disoluciones saturadas a una temperatura dada. Puede expresarse como número de moles de soluto en un litro de disolución saturada (mol/l), o en número de gramos de soluto en un litro de una disolución saturada (g/l). Una disolución saturada contiene la máxima cantidad de soluto que se disuelve en un disolvente dado a una temperatura específica. Una disolución no saturada contiene menor cantidad de soluto que la que es capaz de disolver. Una disolución sobresaturada, en cambio, contiene más soluto que el que es capaz de disolver; estas disoluciones no son muy estables, con el tiempo una parte del soluto se separa de la disolución sobresaturada usualmente en forma de cristales, lo que se conoce como proceso de cristalización. (Chang, 2002)

En una reacción se dice que se ha alcanzado el equilibrio químico cuando las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan, y cuando las concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes. El equilibrio químico es un proceso dinámico. (Chang, 2002)

La solubilidad aumenta al disminuir el tamaño de las partículas porque aumenta la influencia de la superficie, ya que es mayor la superficie específica de las mismas, es decir, la superficie por unidad de masa. (Vogel, 1991)

La ecuación [1.1] expresa el equilibrio que se alcanza, en general, para un electrolito  $A_pB_q$  en una solución. La ecuación [1.2] define la constante  $K_S$  que regula este equilibrio, denominada *producto de solubilidad*, la cual es constante para una temperatura determinada. (Vogel, 1991)



$$K_S = [A^{n+}]^p [B^{m-}]^q \quad [1.2]$$

Donde:

$[A^{n+}]$  : concentración del ión  $A^{n+}$

$[B^{m-}]$  : concentración del ión  $B^{m-}$

p: coeficiente estequiométrico del ión  $A^{n+}$

q: coeficiente estequiométrico del ión  $B^{m-}$

El uso de las actividades en lugar de las concentraciones en el cálculo de las constantes de equilibrio entrega información más precisa. En la ecuación [1.3] se expresa la constante de solubilidad en función de las actividades de los iones. La actividad para los iones se define en las ecuaciones [1.4] y [1.5], en función de las concentraciones de los iones y de sus respectivos coeficientes de actividad. Los coeficientes de actividad de los iones se calculan experimentalmente a partir de los valores de la fuerza iónica, y describen su comportamiento efectivo en el equilibrio en el que participan. La fuerza iónica de una solución es una medida de



la concentración de iones presentes en ella, de las fuerzas interiónicas de atracción y repulsión que se producen y, por consiguiente, una medida general de la falta de idealidad de la solución. (Skoog y West, 2003)

$$K_s = (a_{A^{n+}})^p \cdot (a_{B^{m-}})^q \quad [1.3]$$

con:

$$a_{A^{n+}} = [A^{n+}]^p \cdot f_{A^{n+}}^p \quad [1.4]$$

$$a_{B^{m-}} = [B^{m-}]^q \cdot f_{B^{m-}}^q \quad [1.5]$$

Donde:

$a_{A^{n+}}$  : actividad del ión  $A^{n+}$

$a_{B^{m-}}$  : actividad del ión  $B^{m-}$

$f_{A^{n+}}$  : coeficiente de actividad del ión  $A^{n+}$

$f_{B^{m-}}$  : coeficiente de actividad del ión  $B^{m-}$

El producto de solubilidad en función de las actividades debe utilizarse cuando la fuerza iónica sea grande (0.01[M] o mayor), o cuando los iones involucrados tienen cargas múltiples. En soluciones diluidas (fuerza iónica < 0.01[M]), o soluciones de iones con una sola carga, el uso de las concentraciones en lugar de las actividades provee resultados razonablemente precisos. En soluciones diluidas donde la fuerza iónica es mínima, el coeficiente de actividad, dada su dependencia con la misma, adquiere el valor de uno, entonces la actividad y la concentración molar se vuelven idénticas. (Skoog y West, 2003)

En las sustancias que son poco solubles, las concentraciones de los iones presentes en la solución saturada son pequeñas, por lo tanto las fuerzas interiónicas son despreciables y los coeficientes de actividad serán igual a uno.

En las sustancias de solubilidad relativamente alta, y cuando la solución saturada contiene importantes cantidades de electrolitos fuertes, no se puede despreciar el valor del coeficiente de actividad. Generalmente para sustancias que poseen un producto de solubilidad menor que  $10^{-7}$ , no se utiliza el coeficiente de actividad; en cambio, si su producto de solubilidad es mayor que  $10^{-7}$ , es conveniente utilizar este coeficiente. (León Villalba, 1985; Skoog y West, 2003)

La solubilidad de una sustancia se puede determinar en función de las concentraciones de los iones divididas para sus coeficientes estequiométricos, como se presenta en la ecuación[1.6]. (León Villalba, 1985; Skoog y West, 2003)

$$S = \frac{[A^{n+}]}{p} = \frac{[B^{m-}]}{q} \quad [1.6]$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación [1.2], ecuación en la cual aparece el producto de solubilidad en función de las concentraciones de los iones, se obtiene la ecuación[1.7], en donde se observa la relación entre la solubilidad, el producto de solubilidad y los coeficientes estequiométricos de los iones que participan en el proceso de precipitación.(León Villalba, 1985; Skoog y West, 2003)

$$S = \sqrt[p+q]{\frac{K_s}{p^p \cdot q^q}} \quad [1.7]$$

### 2.2.2 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO CRISTALINO

El tamaño de partícula de un precipitado está gobernado por “la competencia” entre la nucleación y el crecimiento cristalino de la partícula. La nucleación es un proceso según el cual un número mínimo de iones o moléculas se unen para formar una fase estable (núcleo). La precipitación continúa por la generación de núcleos adicionales o por la adición de nuevos iones en el núcleo previamente formado. Si la nucleación predomina, se obtendrá un precipitado que contiene un gran número de partículas pequeñas. Si el crecimiento de partícula predomina se obtendrá un número más pequeño de partículas pero más grandes. Cuando la sobresaturación es alta, la tasa de nucleación excede por mucho al crecimiento de partícula y es el mecanismo de precipitación predominante. (Skoog y West, 2003)

La nucleación puede ser clasificada en nucleación homogénea y nucleación heterogénea. La nucleación homogénea es un proceso estocástico que ocurre con la misma probabilidad en cualquier elemento de volumen o superficie. La nucleación heterogénea se caracteriza porque ocurre en lugares de nucleación

privilegiados, es decir, en interfases preexistentes, en fases que previamente ya han sufrido nucleación o en defectos de superficie. (Fokin et al., 2006)

### 2.2.2.1 Fundamentos de la nucleación homogénea

Si en una solución la concentración del soluto excede la solubilidad del equilibrio, o bien si la temperatura disminuye del punto de transformación de fase, surge una nueva fase en el sistema. En una solución donde el soluto excede la solubilidad del equilibrio, solución sobresaturada que posee una energía libre de Gibbs alta, la energía total del sistema será reducida por el soluto segregado de la solución. Cuando la concentración aumenta hasta alcanzar la concentración del equilibrio, solubilidad,  $C_o$ , se forma una nueva fase sólida con lo que se reduce la energía libre de Gibbs. Esta reducción de la energía libre de Gibbs es la fuerza motora para ambos procesos, nucleación y crecimiento cristalino. La dependencia del cambio de la energía libre de Gibbs por unidad de volumen de la fase sólida,  $\Delta G_v$ , con la concentración  $C$  del soluto está dada por la ecuación [1.8]. (Guozhong, 2007)

$$\Delta G_v = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln\left(\frac{C}{C_o}\right) = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln(1 + \sigma) \quad [1.8]$$

En donde  $\sigma$  es la sobresaturación

$$\sigma = \frac{C - C_o}{C_o} \quad [1.9]$$

$k_B$  : constante de Boltzman

T : temperatura

$\Omega$  : volumen atómico

C : concentración del soluto

$C_o$  : concentración del equilibrio (solubilidad)

Si la sobresaturación es nula,  $\sigma = 0$ , entonces  $\Delta G_v$  es nulo también y no ocurrirá la nucleación. En cambio, cuando  $C > C_o$  entonces  $\Delta G_v$  es negativo y la nucleación ocurre espontáneamente. Asumiendo un núcleo esférico con un radio  $r$ , el cambio de la energía libre de Gibbs o energía de volumen,  $\Delta \mu_v$ , se describe con la ecuación [1.10]. Sin embargo, la reducción en la energía se contrarresta con la introducción de la energía de superficie. Debido a la formación de una

nueva fase se origina un incremento en la energía de superficie del sistema,  $\Delta\mu_s$ , descrita en la ecuación [1.11]. Entonces, el cambio total en la energía libre de Gibbs para la formación del núcleo,  $\Delta G$ , está dado como la suma del cambio en la energía de volumen más el cambio en la energía de superficie, la cual se presenta en la ecuación [1.12]. (Guozhong, 2007)

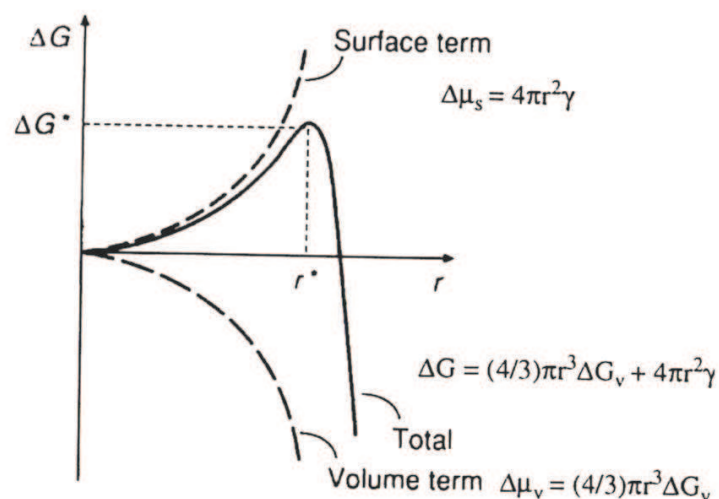
$$\Delta\mu_v = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad [1.10]$$

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma \quad [1.11]$$

donde  $\gamma$  es la energía de superficie por unidad de área.

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad [1.12]$$

En la Figura 2.3 se esquematizan el cambio de la energía libre de volumen  $\Delta\mu_v$ , de la energía libre de superficie  $\Delta\mu_s$ , y de la energía libre total  $\Delta G$ , como función del radio del núcleo. En esta figura se puede ver que el núcleo formado es estable solamente si su radio es mayor que un radio crítico,  $r^*$ . Si, en cambio, el radio de un núcleo es menor que  $r^*$ , éste se disolverá en la solución reduciendo la energía libre total, mientras que si el radio del núcleo es mayor que  $r^*$ , el núcleo no sólo que será estable sino que continuará creciendo.



**Figura 2.3**–Variación de la energía libre de volumen,  $\Delta\mu_v$ , de la energía libre de superficie,  $\Delta\mu_s$  y de la energía libre de Gibbs total,  $\Delta G$  como función del radio del núcleo. (Guozhong, 2007, pág 55)

El radio crítico  $r^*$ , se calcula entonces mediante la condición que  $d\Delta G/dr = 0$ . El radio crítico así como la energía libre crítica  $\Delta G^*$ , calculada a partir del radio crítico, se expresan en las ecuaciones [1.13] y [1.14], respectivamente. Entonces  $\Delta G^*$  constituye la barrera de energía que un proceso de nucleación debe superar y  $r^*$  representa el mínimo tamaño de un núcleo esférico estable. Para reducir el radio crítico y la energía libre es necesario aumentar el cambio en la energía libre de Gibbs por unidad de volumen  $\Delta G_v$ , y reducir la energía de superficie por unidad de área,  $\gamma$ , de la nueva fase formada. De acuerdo con la ecuación [1.8] se puede incrementar  $\Delta G_v$  aumentando la sobresaturación,  $\sigma$ . La energía de superficie de un núcleo sólido puede variar significativamente con la temperatura. (Guozhong, 2007)

$$r^* = -2 \frac{\gamma}{\Delta G_v} \quad [1.13]$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad [1.14]$$

La tasa de nucleación por unidad de volumen y por unidad de tiempo,  $R_N$ , es proporcional a tres factores, a saber: la probabilidad  $P$ , de una fluctuación termodinámica de la energía libre crítica, expresada en la ecuación [1.15], el número de núcleos crecidos por unidad de volumen  $n$  (que en una nucleación homogénea son los centros de nucleación y constituye la concentración inicial,  $C_0$ ); y la frecuencia de salto exitoso de las especies en crecimiento de un sitio a otro del sistema,  $\Gamma$ , expresada en la ecuación [1.16]. De esta manera, la tasa de nucleación se puede escribir como el producto de estos tres factores, tal como en la ecuación [1.17]. (Guozhong, 2007)

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad [1.15]$$

$$\Gamma = \frac{k_B T}{3\pi\lambda^3\eta} \quad [1.16]$$

Donde:

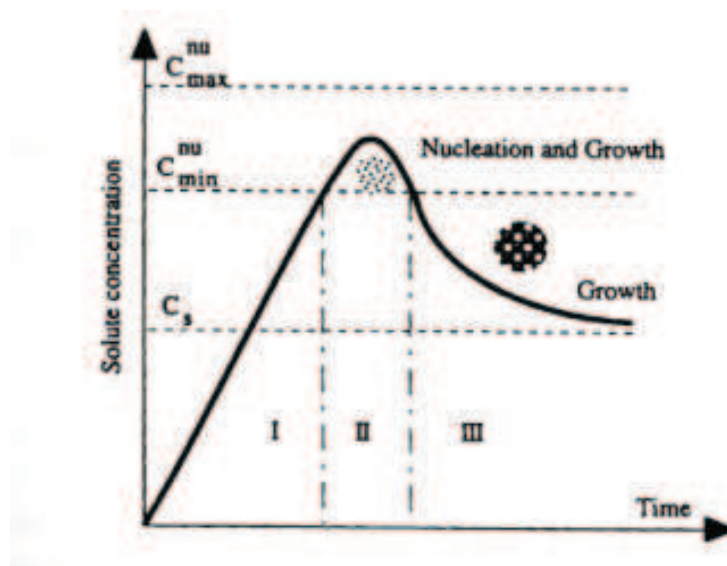
$\lambda$  : diámetro de las especies en crecimiento

$\eta$  : viscosidad de la solución

$$R_N = nP\Gamma = \left\{\frac{C_0 k_B T}{3\pi\lambda^3\eta}\right\} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad [1.17]$$

De la ecuación [1.17] se puede concluir que una alta concentración inicial, (es decir, cuando se cumple con la condición de una solución sobresaturada), una

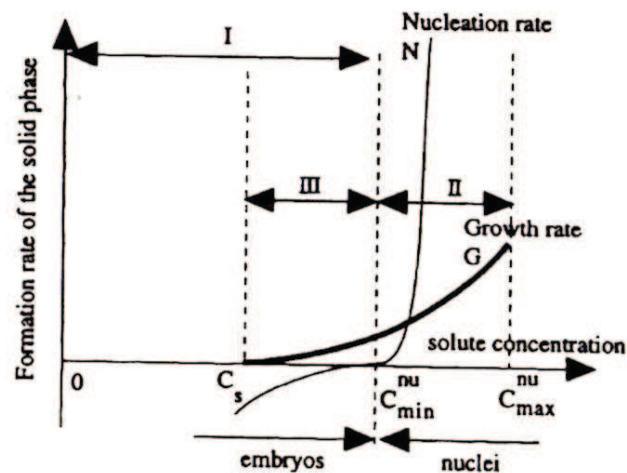
baja viscosidad del medio de la solución y una baja energía crítica, permiten conseguir una tasa de nucleación alta, favoreciendo la formación de un gran número de núcleos, núcleos de tamaños más pequeños. En la Figura 2.4 se ilustra el proceso de nucleación y crecimiento cristalino. No basta con tener una concentración alta para que ocurra la nucleación, ya que este proceso ocurre solamente cuando se logra vencer la barrera de energía crítica definida en la ecuación [1.14], es decir, cuando la sobresaturación alcanza un determinado valor sobre la solubilidad. (Guozhong, 2007)



**Figura 2.4**—Esquema del proceso de la nucleación y subsecuente crecimiento cristalino. (Guozhong, 2007, pág 57)

Después de ocurrida la nucleación inicial la concentración disminuye y el cambio en la energía libre de Gibbs se reduce. Si la concentración alcanza un valor inferior al valor correspondiente a la barrera de energía no se formarán más núcleos y proseguirá el crecimiento hasta que la concentración haya alcanzado la concentración del equilibrio, la solubilidad. En la Figura 2.5 se esquematizan la tasa de nucleación y la tasa de crecimiento cristalino en función de la concentración de la solución. Cuando la concentración supera la concentración del equilibrio, no ocurre inmediatamente la nucleación, ya que ésta debe superar un valor mínimo requerido para superar la barrera de energía, una vez superado éste valor la tasa de nucleación crece rápidamente. A pesar de que el crecimiento

crystalino no puede proseguir si no existen núcleos, la tasa de crecimiento es mayor que cero para una concentración mayor que la del equilibrio; pero es importante tener en cuenta que el crecimiento ocurrirá simultáneamente tan sólo si se han formado los núcleos. Sobre la concentración mínima la nucleación y el crecimiento cristalino ocurren a la par, aunque a diferentes velocidades. (Guozhong, 2007)



**Figura 2.5**–Tasa de nucleación y tasa de crecimiento cristalino en función de la concentración.  
(Guozhong, 2007, pág 57)

Para obtener partículas con una distribución de tamaño uniforme todos los núcleos deberían formarse al mismo tiempo, de esta manera es más probable que los núcleos tengan el mismo tamaño o tamaños similares, ya que se formaron bajo las mismas condiciones y, como consecuencia, todos los núcleos tendrían el mismo subsecuente crecimiento, obteniéndose así partículas con una distribución de tamaño uniforme. Entonces, es altamente esperado que la nucleación se produzca en un período de tiempo muy corto. (Guozhong, 2007)

Una fase sobresaturada metaestable no generará solamente núcleos, sino que también originará que otras partículas se depositen en el núcleo generado dando lugar al crecimiento de los clusters. Con esta interpretación, la nucleación sin estar acompañada de crecimiento es imposible. Debido al crecimiento cristalino, la sobresaturación disminuye, el tamaño del núcleo crítico aumenta y el

engrosamiento de las partículas también debe ocurrir. La tasa de nucleación y la fuerza motora para el crecimiento cristalino (dada por la diferencia entre la sobresaturación y su valor de equilibrio) disminuyen. Dado que las tasas de nucleación y crecimiento cristalino disminuyen, los llamados efectos Gibbs-Thomson se hacen significativos. Los efectos Gibbs-Thomson están relacionados con la energía interfacial (aumento de la energía de Gibbs como consecuencia del apareamiento de la interfase superficial) y, por lo tanto, con el tamaño de partícula, originando partículas más grandes. Entonces, aquellos clusters más pequeños se disuelven y transfieren su masa para que así puedan crecer los clusters más grandes. Cuando los clusters más pequeños se contraen hasta su núcleo crítico, se vuelven inestables termodinámicamente y se desintegran espontáneamente. Mientras los clusters más pequeños continúan encogiéndose y desapareciendo, el número de clusters disminuye, la masa de los clusters remanentes crece considerablemente, la distribución de los clusters se reduce y se aproxima a una única partícula remanente en equilibrio. (Madras et. al, 2004)

#### **2.2.2.2 Crecimiento cristalino**

El crecimiento cristalino incluye algunos pasos: difusión de las partículas desde la solución hacia la superficie de los núcleos, adsorción de éstas partículas sobre la superficie y crecimiento de la superficie a través de la incorporación irreversible de partículas sobre la superficie sólida de los núcleos. Se puede estudiar este proceso en dos partes: la difusión, que incluye la difusión y adsorción de las partículas en la superficie de crecimiento y el crecimiento, que incluye la incorporación de las partículas en la superficie sólida. (Guozhong, 2007)

#### **- Crecimiento controlado por difusión**

Si la concentración alcanza un valor menor que el mínimo para que ocurra la nucleación, la nucleación se detiene, mientras que el crecimiento continúa. Si el proceso de crecimiento es controlado por la difusión de las partículas desde el seno de la solución hacia la superficie de las partículas, la tasa de crecimiento está dada por la ecuación [1.18]. (Guozhong, 2007)

$$\frac{dr}{dt} = D(C_b - C_{sp}) \frac{V_m}{r} \quad [1.18]$$



Donde:

$D$  : coeficiente de difusión de las partículas

$C_b$  : concentración de la solución

$C_{sp}$  : concentración en la superficie de las partículas sólidas

$V_m$  : volumen molar de los núcleos

$t$  : tiempo de crecimiento

Resolviendo esta ecuación diferencial, asumiendo que el cambio de la concentración de la solución es despreciable, se obtiene la ecuación [1.19]. La ecuación [1.19] se simplifica escribiéndola tal como la ecuación [1.20], introduciendo una constante  $k_D$ , constante de difusión, definida en la ecuación [1.21]. (Guozhong, 2007)

$$r^2 = 2D(C_b - C_{sp})V_m t + r_o^2 \quad [1.19]$$

$$r^2 = k_D t + r_o^2 \quad [1.20]$$

donde

$$k_D = \frac{2D(C_b - C_{sp})}{V_m} \quad [1.21]$$

Para dos partículas con una diferencia de radio inicial,  $\delta r_o$ , la diferencia en el radio,  $\delta r$ , decrece conforme aumenta el tiempo o las partículas se hagan más grandes, de acuerdo con la ecuación [1.22]. Reemplazando la ecuación [1.20] en la ecuación [1.22] se puede expresar la diferencia en el radio según la ecuación [1.23]. Estas dos últimas ecuaciones evidencian que la diferencia en el radio decrece con el aumento del radio inicial de los núcleos y del tiempo de crecimiento. El crecimiento controlado por difusión promueve entonces la formación de partículas de tamaños uniformes. (Guozhong, 2007)

$$\delta r = \frac{r_o \delta r_o}{r} \quad [1.22]$$

$$\delta r = \frac{r_o \delta r_o}{\sqrt{k_D t + r_o^2}} \quad [1.23]$$

### - Crecimiento controlado por procesos de superficie

Cuando la difusión de las partículas desde la solución hasta la superficie de crecimiento es lo suficientemente rápida, es decir, cuando la concentración en la superficie es igual a la de la solución, la tasa de crecimiento es controlada por los procesos de superficie. Existen dos mecanismos en este caso: crecimiento mononuclear y crecimiento polinuclear. El crecimiento mononuclear se da capa por capa, las partículas se incorporan dentro de una capa y continúa hacia otra capa solamente si el crecimiento de la capa precedente está completo. Existe tiempo suficiente para que las partículas se difundan en la superficie, de manera que la tasa de crecimiento es proporcional al área de la superficie, según la ecuación [1.24], en la cual la constante de proporcionalidad  $k_m$ , depende de la concentración de las partículas de crecimiento. Resolviendo la ecuación diferencial [1.24], se obtiene la tasa de crecimiento en la ecuación [1.25]. (Guozhong, 2007)

$$\frac{dr}{dt} = k_m r^2 \quad [1.24]$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} - k_m t \quad [1.25]$$

La diferencia de radio aumenta con un aumento del radio del núcleo según la ecuación [1.26]. Reemplazando la ecuación [1.25] en [1.26] se llega a otra expresión para la diferencia de radio, la ecuación [1.27]. (Guozhong, 2007)

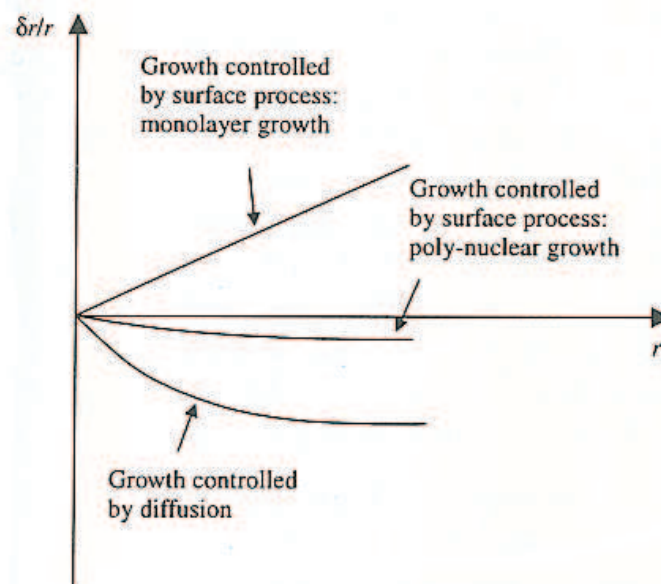
$$\delta r = r^2 \frac{\delta r_0}{r_0^2} \quad [1.26]$$

$$\delta r = \frac{\delta r_0}{(1 - k_m r_0 t)^2} \quad [1.27]$$

donde  $k_m r_0 t < 1$ , esta condición de frontera se deriva de la ecuación [1.25], dado que el radio del núcleo no puede tomar un valor negativo y representa que el radio no es infinitamente grande, es decir que  $r < \infty$ . De la ecuación [1.27] se obtiene que la diferencia en el radio aumenta conforme aumenta el tiempo. Este mecanismo de crecimiento no favorece la síntesis de partículas de un tamaño uniforme. (Guozhong, 2007)

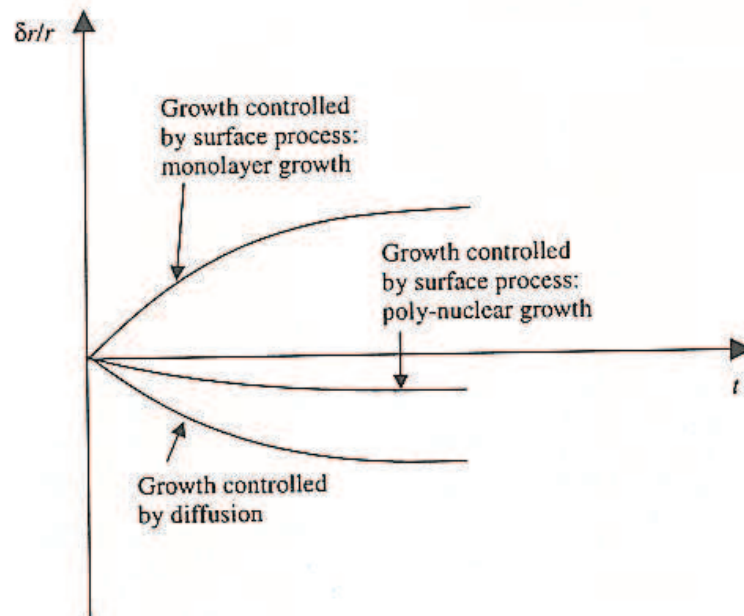
El crecimiento polinuclear, en cambio, ocurre cuando la concentración de la superficie es muy alta y el proceso de superficie es tan rápido que la segunda capa de crecimiento prosigue antes de que la primera capa de crecimiento se haya completado. (Guozhong, 2007)

Mientras las partículas se hacen más grandes la diferencia de radio se hace más pequeña, de donde se puede ver que este mecanismo de crecimiento favorece también la síntesis de partículas de tamaño uniforme. En las Figuras 2.6 y 2.7 se ilustra la diferencia de radio como función del tamaño de partícula y del tiempo de crecimiento, para los tres mecanismos de crecimiento cristalino. Para la síntesis de partículas con distribución de tamaño uniforme, es necesario un mecanismo de crecimiento controlado en una nucleación homogénea. Si los núcleos son pequeños el mecanismo de crecimiento de monocapas puede ser el determinante, conforme los núcleos adquieren mayores tamaños el mecanismo de crecimiento preponderante puede ser el polinuclear. La difusión es un proceso determinante para el crecimiento de partículas relativamente grandes. Diferentes mecanismos de crecimiento pueden ser predominantes dependiendo de las condiciones presentes; por ejemplo, cuando el suministro de especies es muy bajo debido a una lenta reacción química, el crecimiento de los núcleos es más probable que ocurra por un proceso controlado por difusión. (Guozhong, 2007)



**Figura 2.6** Diferencia de radio en función del tamaño de partícula para los dos mecanismos de crecimiento cristalino: crecimiento controlado por difusión y crecimiento controlado por procesos de superficie, en este caso mononuclear o polinuclear. (Guozhong, 2007, pág 61)

Al inicio, el mecanismo de crecimiento predominante puede ser el de monocapas mientras que, conforme avanza el tiempo, pueden ser determinantes los otros dos mecanismos de crecimiento.



**Figura 2.7** Diferencia de radio en función del tiempo para los dos mecanismos de crecimiento cristalino: crecimiento controlado por difusión y crecimiento controlado por procesos de superficie, en este caso mononuclear o polinuclear.

(Guozhong, 2007, pág 62)

### 2.2.2.3 Fundamentos de la nucleación heterogénea

Si en una solución una nueva fase se forma sobre la superficie de otro material, éste proceso se denomina nucleación heterogénea. De manera similar a la nucleación homogénea, existe una disminución en el cambio de energía libre de Gibbs y un aumento en la energía total de superficie. En muchos casos es más favorable la nucleación heterogénea que la homogénea. (Guozhong, 2007)

### 2.2.2.4 Energía de superficie

Los mecanismos para reducir la energía de superficie incluyen combinar estructuras individuales para formar estructuras más grandes reduciendo el área total de superficie, y la aglomeración de partículas individuales sin alterar las

estructuras individuales. Mecanismos específicos para combinar estructuras individuales para conseguir estructuras más grandes incluyen la sinterización, en la cual estructuras individuales se fusionan, y la maduración de Ostwald, en la cual estructuras relativamente grandes crecen a expensas de las estructuras más pequeñas. En general, la sinterización es despreciable a bajas temperaturas, incluyendo la temperatura ambiente, pero éste proceso deja de ser despreciable cuando los materiales son calentados a temperaturas elevadas, comúnmente el 70% del punto de fusión del material. La maduración de Ostwald, en cambio, tiene lugar en un amplio rango de temperaturas, y ocurre a temperaturas relativamente bajas cuando las estructuras están dispersas con una solubilidad apreciable en el solvente. (Guozhong, 2007)

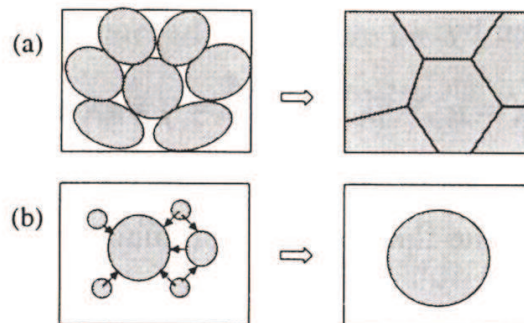
Nucleación acompañada por crecimiento cristalino y seguida por la maduración de Ostwald constituyen el proceso de formación de una fase condensada a partir de una fase metaestable. En un sistema cerrado, los clusters sufren nucleación homogénea o heterogénea y luego crecen, mientras la sobresaturación disminuye correspondientemente.

El efecto sobre la energía interfacial y, por lo tanto, sobre el tamaño de partícula, origina que las partículas más grandes sean menos solubles, entonces las partículas más pequeñas se redisuelven y desaparecen. La masa de estas partículas que se desintegran está disponible para el crecimiento de partículas mayores y amplían la distribución de tamaño de partícula, este fenómeno es conocido como *maduración de Ostwald*. Estos procesos a menudo se superponen durante la evolución desde una fase sobresaturada, hasta una partícula condensada en equilibrio con la fase no condensada. (Madras et. al, 2004)

#### **-Maduración de Ostwald**

Las partículas individuales se combinan para formar estructuras más grandes a través de la sinterización o la maduración de Ostwald. Como resultado de un proceso de sinterización se obtiene un material policristalino, mientras que por la maduración de Ostwald se obtiene una estructura individual uniforme. La partícula

más grande crece a expensas de la más pequeña hasta que ésta última desaparece por completo. En la Figura 2.8 se observa la diferencia entre los dos procesos, aunque los dos resultan en una reducción de la energía total de superficie.



**Figura 2.8**–Procesos de sinterización y de maduración de Ostwald. a) Sinterización: partículas individuales se combinan en un grano con interfases sólidas entre ellos. b) Maduración de Ostwald: partículas pequeñas se funden en una partícula más grande (Guozhong, 2007, pág 25 )

Macroscópicamente, la reducción de la energía total de superficie es lo que promueve los dos procesos. Microscópicamente, la diferencia de energía de superficie entre superficies con diferente curvatura es lo que promueve el transporte de masa durante la sinterización o la maduración de Ostwald. En la maduración de Ostwald, cada una de las partículas con diferente radio, dentro de la solución, desarrollará un equilibrio con el solvente que las rodea. La solubilidad de una partícula más pequeña es mayor que la de una partícula más grande; consecuentemente, habrá una difusión neta de soluto de la proximidad de la partícula pequeña a la proximidad de la partícula grande. Para no alterar el equilibrio, el soluto se deposita en la superficie de la partícula más grande mientras la partícula pequeña continúa disolviéndose para compensar la cantidad de soluto que se difunde a la partícula más grande. Como resultado de este proceso, la partícula pequeña se hace cada vez más pequeña y la partícula grande se hace cada vez más grande. (Guozhong, 2007)

### **-Agregación de partículas precipitadas**

La aglomeración constituye otra manera de reducir la energía de superficie total. En los aglomerados, muchas estructuras se asocian con las demás a través de enlaces químicos y fuerzas de atracción de carácter físico. Una vez formados los aglomerados son muy difíciles de destruir. Mientras más pequeñas sean las estructuras individuales están más fuertemente asociadas unas con otras y es más difícil separarlas. Conforme la dimensión de las partículas se hace más pequeña la fuerza de atracción de Van der Waals entre las partículas se hace cada vez más importante, y es más fácil y más probable que los materiales formen aglomerados. (Guozhong, 2007)

## **2.3 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA**

Los métodos químicos han sido una alternativa para conseguir partículas de menor tamaño. Con la aplicación de estos métodos se espera conseguir materiales químicamente homogéneos, de fases puras, con una distribución de tamaño uniforme de las partículas, y a temperaturas bajas de cristalización y sinterización. (Zanetti et al., 2007)

Los métodos químicos utilizados para la síntesis de polvos cerámicos incluyen el método de Pechini, la síntesis hidrotérmica, el método de combustión, el sol-gel y el método de precipitación controlada, entre otros. Métodos como sol-gel, método de Pechini, (también denominado método del precursor polimérico) y el método de precipitación controlada proveen distribución uniforme de partículas, y son procesos que no necesitan ser llevados a cabo a altas temperaturas. Los materiales sintetizados por el método sol gel son más activos y menos sensibles a la acción de la temperatura (estabilidad térmica a mayores temperaturas) que los materiales sintetizados por precipitación. Sin embargo, el método de precipitación controlada es uno de los métodos químicos más prometedores, pues se caracteriza por producir partículas homogéneas relativamente monodispersas en el rango micrométrico, durante una reacción de precipitación homogénea. (Guzmán et al., 2002; Kim, 2008 y Kwon, 2002)

El método de precipitación controlada consiste en preparar soluciones separadas de los precursores, generalmente en agua desionizada, así como de un agente precipitante. El precipitado se obtiene por adición simultánea en un reactor de las soluciones de los precursores y, manteniendo al sistema en agitación constante, se añade el agente precipitante de manera controlada. (Guzmán et al., 2002; Avila et al., 2004)

El precipitado obtenido pasa por algunos procesos. Dependiendo del compuesto que se desea obtener puede tener un tiempo de envejecimiento, para posteriormente ser lavado y filtrado al vacío, con un papel de filtro, o centrifugado. El sólido húmedo así obtenido puede ser redispersado utilizando un equipo de dispersión de alta cizalla para después tener un tiempo de reposo. Se elimina entonces el solvente del sistema, y el sólido precipitado es sometido a tratamiento térmico. Primero se seca la muestra obtenida, se la tritura y después se realiza su calcinación durante algunas horas a una tasa de calentamiento determinada. (Avila et al., 2004; Guzmán et al., 2002; Kim et al., 2008 y Montenegro et al., 2006-1)

### **Precipitación**

Para la reacción de precipitación se parte de las soluciones acuosas de los compuestos precursores. Una vez que se ha alcanzado una solución homogénea sin que se observen partículas de los precursores en suspensión ni sedimentadas, se añade de manera controlada el agente precipitante, una base débil o fuerte, que induce la precipitación, y se mantiene al sistema en continua agitación. Es importante registrar las modificaciones físicas observadas, los cambios en la temperatura, en el pH y en la conductividad que experimente el sistema durante la adición del agente precipitante en función del volumen añadido para obtener las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica. Las reacciones de hidrólisis y policondensación de los iones son determinantes en la formación de la fase sólida y en la transformación de las diferentes fases cristalinas. La hidrólisis consiste en la reacción química entre una molécula de agua y otra molécula de distinta naturaleza, en la cual la molécula de agua se divide y sus átomos pasan a



formar parte de otra especie química. La policondensación es la reacción en la que dos o más moléculas o monómeros se combinan para originar un único producto, acompañado de la formación de moléculas de bajo peso molecular como agua, amoníaco u otros, dependiendo de la naturaleza de los compuestos que intervienen en la reacción. (Cobo et al., 2006, Montenegro et al., 2006-1)

### **Lavado**

Al finalizar la etapa de precipitación se debe lavar el precipitado con agua desionizada o con una solución diluida de un electrolito adecuado. La mayoría de los precipitados se forman en presencia de uno o más compuestos solubles. El objetivo del lavado es reducir las impurezas del precipitado en la medida que sea posible. La composición de la solución de lavado depende de la solubilidad y de las propiedades químicas propias del precipitado, de la posibilidad que peptice y de las impurezas a eliminar. La peptización consiste en el paso del precipitado al estado coloidal durante el lavado, y en la sedimentación de los precipitados debido a la acción de ciertos reactivos. Se observa peptización frecuentemente en el lavado de los precipitados, especialmente con agua, y se origina por la disminución de la concentración de los iones coagulantes que rodean las partículas del precipitado; es un fenómeno inverso a la coagulación. (Vogel, 1991 y Kreshkov, 1985-2)

En general, no se emplea agua pura porque pueden ocurrir peptización parcial del precipitado o pérdidas debidas a la solubilidad del precipitado. Comúnmente se emplea la solución de un electrolito que tenga un ión común con el precipitado para disminuir las pérdidas por solubilidad. El soluto utilizado para preparar la solución de lavado debe, además ser fácil de volatilizar en la calcinación u otros tratamientos térmicos a los que la muestra sea sometida, y no debe tener acción disolvente sobre el precipitado. Se suelen usar soluciones diluidas de sales de amonio, de hidróxido de amonio y de ácidos. Es conveniente dejar que la solución escurra cuanto sea posible, emplear cantidades pequeñas de solución de lavado y aumentar el número de lavados. El lavado es eficiente para eliminar las impurezas

disueltas en la solución, mas no las que ya han sido adsorbidas por las partículas del precipitado. (Vogel, 1991 y Kreshkov, 1985-2)

### **Filtrado**

El filtrado puede realizarse con un filtro de membrana, papel de filtrado, crisol de Gooch o en un equipo de filtración al vacío, y pretende eliminar el solvente y reducir la cantidad de iones disueltos en el sistema. Para el proceso de filtración se vierte el líquido sobrenadante sin remover el precipitado, se lo decanta tanto como fuere posible y se lo filtra. Se repite un par de veces este proceso antes de pasar al filtro (Montenegro et al., 2006-1 y Vogel, 1991)

La muestra se mezcla uniformemente utilizando un equipo de dispersión de alta cizalla, sometiéndola a agitación a altas velocidades, por ejemplo a 4000 r.p.m. durante algunos minutos. Tal acción sirve para garantizar una distribución uniforme de los constituyentes y obtener poca aglomeración de las partículas. Posteriormente, se deja reposar a las muestras y se las vuelve a filtrar. Este proceso se puede repetir dos o tres veces. (Montenegro et al., 2006-2 y Muñoz, 2006)

### **Centrifugación**

En general, una centrífuga consta de un rotor, un eje propulsor, un mecanismo impulsor, un marco para alinear y sostener estos elementos y una cubierta. Las centrífugas de sedimentación separan o concentran partículas de sólidos en un líquido, haciendo que se acerquen o se alejen del eje de rotación en dirección radial, según la diferencia de densidades entre las partículas y el líquido. Si no hay diferencia en la densidad de las fases la centrífuga no logrará efectuar la separación. (Perry et al., 1986)

La centrifugación es una técnica de separación que se basa en el comportamiento de las partículas ante una aceleración centrípeta aplicada. Normalmente las partículas se encuentran suspendidas en un medio líquido específico contenido en un tubo, en un vial. La velocidad de sedimentación de una partícula depende desu

densidad, tamaño y forma, así como de la viscosidad y la densidad del medio de suspensión. Después de aplicar centrifugación a la muestra durante un tiempo determinado, se separa el sedimento del sobrenadante, se lava y se vuelve a centrifugar de así requerirlo. (Williams et al., 1981)

### **Tratamiento Térmico**

Después de que un precipitado sólido ha sido lavado, filtrado o centrifugado, según se haya requerido, se somete al tratamiento térmico, que incluye secado y calcinación. En la calcinación se pretende cristalizar completamente la fase formada, así como eliminar impurezas y residuos orgánicos de reactivos utilizados en el procesamiento. La temperatura a la que se realizan estos procesos depende del precipitado. Generalmente se denomina secado cuando la temperatura no excede a 250°C, y calcinación cuando sobrepasa esta temperatura hasta, por ejemplo, 1200°C. Para secar y calcinar las muestras se las coloca en crisoles y se las lleva a un horno o estufa programable. (Vogel, 1991)

## **2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS**

### **2.4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE SÓLIDA**

#### **2.4.1.1 Difracción de Rayos X**

La difracción de rayos X es una técnica experimental que ha sido utilizada para estudiar la estructura de los sólidos cristalinos, incluyendo constantes de red, simetría de la red cristalina, identificación de muestras desconocidas, orientación de monocristales y policristales, defectos, tensiones, etc. (Guozhong, 2007)

Muchos de los conocimientos actuales sobre la disposición atómica y molecular de los sólidos cristalinos se obtuvieron de las investigaciones mediante difracción de rayos X. La difracción ocurre cuando una onda encuentra obstáculos separados regularmente, capaces de dispersar la onda y cuya separación es comparable con la longitud de onda. La difracción es también consecuencia de diferencias de fases específicas, entre dos o más ondas. Es importante la relación entre las fases de ondas dispersadas, que a su vez depende de la longitud del camino óptico. Si dos ondas dispersadas continúan en fase, se refuerzan mutuamente y se suman sus amplitudes, es decir ocurre una interferencia

constructiva; esto es una manifestación de la difracción. Los rayos difractados están compuestos de un amplio número de ondas dispersadas que se refuerzan mutuamente. (Callister, 2007)

Los rayos X constituyen una forma de radiación electromagnética con elevada energía, pues poseen una pequeña longitud de onda del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Al incidir un haz de rayos X en un material, parte del haz es dispersado por los electrones de los átomos que se encuentran en el trayecto. Para la difracción de rayos X en una disposición ordenada de átomos deben existir ciertas condiciones necesarias. En la Figura 2.9 aparecen dos planos paralelos de átomos A-A' y B-B' con los mismos índices de Miller ( $h, k, l$ ) y separados por una distancia interplanar  $d_{hkl}$ . Sobre estos planos incide un haz de rayos X paralelo, monocromático y coherente de longitud de onda  $\lambda$ , con un ángulo  $\theta$ . Dos rayos de este haz, llamados 1 y 2, se ven dispersados por los átomos P y Q. Ocurre entonces una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2' siempre que la diferencia de recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2', es decir,  $\overline{SQ} + \overline{QT}$ , sea un número entero  $n$  de longitud de onda. La condición para que ocurra difracción se expresa en las ecuaciones [1.30] y [1.31], ésta última constituye la ley de Bragg. (Callister, 2007)

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad [1.30]$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad [1.31]$$

Donde:

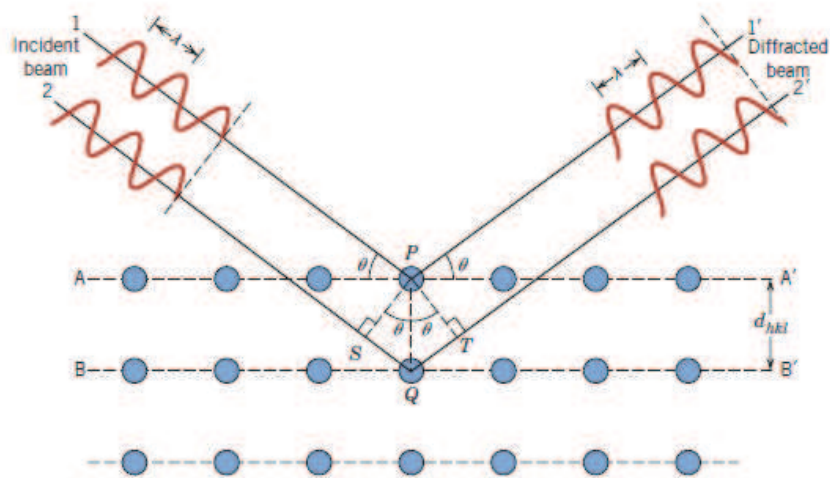
$n$ : orden de la difracción

$\lambda$  : longitud de onda del haz incidente de rayos X

$h, k$  y  $l$ : índices de Miller de los planos cristalinos

$d_{hkl}$  : distancia interplanar

$\theta$  : ángulo con el que incide el haz respecto al plano cristalino



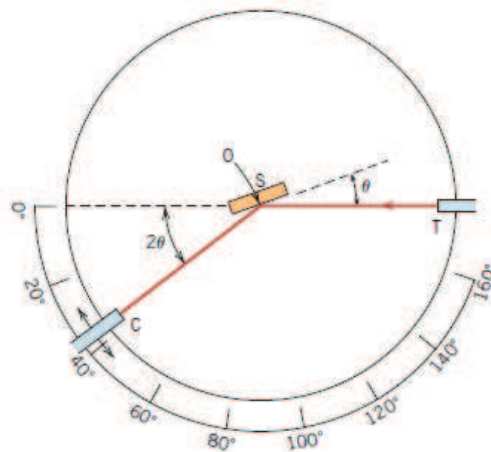
**Figura 2.9**–Difracción de rayos X por los planos atómicos A-A' y B-B'.  
(Callister, 2007, pág 68 )

Si no se cumple la ley de Bragg la interferencia no es constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. La distancia interplanar es función de los índices de Miller, así como de los parámetros de red. La ecuación [1.31] es condición necesaria pero no suficiente para que ocurra la difracción en cristales reales. Esta ley especifica las condiciones para que se produzca difracción en celdillas unidad con átomos en los vértices. Átomos situados en otras posiciones, como por ejemplo en las caras y en el interior de la de la celdilla unidad, actúan como centros de dispersión, que a determinados ángulos pueden producir dispersiones desfasadas; como resultado se tiene la ausencia de algunos haces difractados, que según la ecuación [1.31] deberían aparecer. (Callister, 2007)

Comúnmente se utiliza una muestra pulverizada que contiene muchas partículas orientadas al azar, que es expuesta a una radiación de rayos X monocromática. Ya que cada partícula de polvo es un cristal, al tener gran cantidad de ellos orientados libremente, se garantiza que algunos se orienten adecuadamente para que se puedan cumplir las condiciones necesarias para la difracción. En el difractómetro, Figura 2.10, se determinan los ángulos en los que ocurre difracción constructiva para las muestras analizadas. La muestra, la fuente de rayos X y el contador se ubican en un mismo plano. Una muestra S, en forma de lámina plana se coloca de tal manera que pueda girar alrededor de un eje O. En el punto T se

genera un haz monocromático de rayos X y en el punto C, el contador detecta la intensidad de los haces difractados. El contador debe girar respecto a O, su posición angular está dada en función de  $2\theta$ , se mueve a una velocidad angular constante. La muestra y el contador se acoplan mecánicamente de tal manera que un desplazamiento angular  $\theta$  de la muestra determina un desplazamiento angular  $2\theta$  del contador, con lo que se mantiene coherencia entre los ángulos incidente y difractado. El ángulo  $2\theta$  se denomina ángulo de difracción y es determinado experimentalmente. Se deben incorporar calibradores y filtros para delimitar, focalizar el haz y asegurar un haz monocromático. En un espectro de difracción los picos de alta intensidad corresponden a un conjunto de planos cristalográficos que cumple con la condición de difracción de Bragg. (Callister, 2007)

Los patrones de difracción son utilizados para identificar las fases cristalinas de la muestra analizada y para medir sus propiedades estructurales. Esta técnica de análisis es no destructiva y no requiere una elaborada preparación de la muestra. (Guozhong, 2007)



**Figura 2.10**—Esquema de un difractómetro de rayos X  
(Callister, 2007, pág 69)

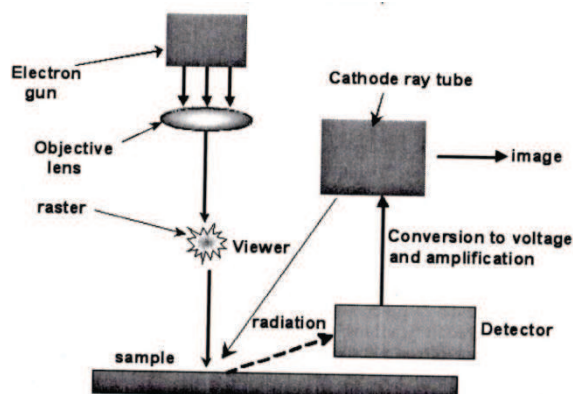
#### **2.4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

El examen de la microestructura constituye una herramienta extremadamente útil para la caracterización de materiales. Para observar los detalles importantes de la microestructura de un material es necesario utilizar instrumentos como el microscopio electrónico de barrido, el cual lleva acoplado un equipo fotográfico; la fotografía que muestra la imagen microscópica se denomina fotomicrografía o micrografía. En un microscopio electrónico la imagen del material estudiado se genera utilizando haces de electrones, los cuales al ser acelerados mediante altos voltajes pueden conseguir longitudes de onda hasta del orden de 0.003 nm. Como consecuencia de la corta longitud de onda del haz de electrones, estos microscopios alcanzan grandes aumentos, del orden de 100000 y elevada resolución. Para formar la imagen lentes magnéticas focalizan el haz de electrones. En el microscopio electrónico de barrido la superficie de la muestra a analizar se barre con un haz de electrones, y el haz reflejado se recoge y se observa con la misma velocidad de la de barrido. La imagen obtenida puede fotografiarse y representa las características de la probeta examinada. Cabe mencionar que la superficie a analizar debe ser eléctricamente conductora para que los electrones no se agrupen en ella y alteren la imagen. Equipado con ciertos dispositivos el microscopio permite el análisis químico elemental cualitativo y semicuantitativo de áreas superficiales muy localizadas. (Callister, 2007)

Las imágenes obtenidas en un MEB se pueden clasificar en tres tipos: imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones retrodispersados y mapas elementales de rayos X. Cuando un electrón primario altamente energético interactúa con un átomo experimenta o bien una dispersión inelástica con los electrones de los átomos, o bien una dispersión elástica con los núcleos atómicos. En una colisión inelástica con un electrón, el electrón primario transfiere parte de su energía al otro electrón, cuando la energía transferida es lo suficientemente grande el otro electrón saldrá del átomo. Si el electrón emitido de esta manera posee una energía menor que 50eV, se trata de un electrón secundario. Los electrones retrodispersados son aquellos dispersados elásticamente, que poseen mayor energía que los electrones secundarios, y que esencialmente poseen la

misma energía que los electrones primarios incidentes. En un MEB puede ocurrir una interacción electrónica adicional cuando los electrones primarios chocan con un electrón de las capas internas de la muestra expulsándolo del átomo. Como consecuencia de esto, el átomo adquiere un estado excitado, al decaer el átomo a su estado base emite o un fotón característico de rayos X o un electrón de Auger, los cuales también son utilizados para la caracterización de la muestra. Un microscopio electrónico de barrido no solo provee una imagen de la microestructura de la muestra sino que también provee información detallada de la composición química y de la distribución de las partículas. (Guozhong, 2007)

La Figura 2.11 es un esquema de un microscopio electrónico de barrido. Se emite un haz de electrones, el cual pasa a través de un sistema de lentes que enfocan el haz sobre la muestra. Al incidir el haz en la muestra una serie de interacciones desvían las partículas secundarias a un detector, el cual convierte esta señal a voltaje y lo amplifica. Este voltaje se lo convierte en imágenes. Cuando un electrón del haz golpea a un núcleo, se produce una desviación en el camino del electrón, conocida como dispersión elástica de Rutherford. Unos pocos de estos electrones serán completamente retrodispersados, resurgiendo de la superficie de la muestra. Como el ángulo de dispersión es fuertemente dependiente del número atómico de los núcleos involucrados, los electrones primarios que alcanzan el detector se usan para producir imágenes que contienen información de la topología y de la composición atómica del espécimen analizado. (Wilson, 2002)



**Figura 2.11**–Esquema de la estructura de un microscopio electrónico de barrido.  
(Wilson, 2002, pág 32 )



### **2.4.1.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)**

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS) es un tipo de espectroscopía de electrones. Cuando un fotón o un electrón incidente choca contra un átomo neutro no excitado, un electrón de una capa interna es expulsado dejando una vacante en el átomo. Un electrón de una capa externa baja a la capa interna, para lo cual debe liberar energía a través de la emisión de un fotón de rayos X, el cual es usado en la EDS; o mediante la emisión de un tercer electrón de una capa más externa, conocido como electrón de Auger, el cual es usado en la Espectroscopía de Electrones Auger (AES). Si los fotones incidentes son usados para la excitación de los átomos, los rayos X resultantes se conocen como rayos X fluorescentes. Ya que cada átomo tiene una estructura electrónica única, sus líneas espectrales de rayos X son características. Midiendo las energías de los rayos X emitidos por un material se puede determinar su composición química. (Guozhong, 2007)

Un detector de energía dispersiva (EDS) es usado para separar los rayos X característicos de diferentes elementos en un espectro de energía, y con el “software” acoplado al sistema se analiza dicho espectro para determinar la abundancia de elementos específicos. La técnica EDS puede ser usada para encontrar la composición química de los materiales analizados. (SERC,2011)

Los sistemas EDS están típicamente integrados a Microscopios Electrónicos de Barrido. Generalmente incluyen un detector de rayos X sensible, un “dewar” de nitrógeno líquido, y el “software” necesario para coleccionar y analizar el espectro. Los detectores más comunes están hechos de cristales de Si-Li que operan a bajos voltajes para mejorar su sensibilidad, pero recientes avances en la tecnología de detectores han dado como resultado detectores que operan a altas tasas de cuentas sin necesidad de nitrógeno líquido. El detector contiene un cristal que absorbe la energía de los rayos X por ionización, produciendo electrones libres en el cristal que producen voltajes eléctricos proporcionales a la energía, los pulsos eléctricos corresponden a los rayos X característicos del elemento. Un espectro EDS típico se presenta como una gráfica de intensidad de

los rayos X en función de la energía. La intensidad es proporcional a la cantidad de un elemento particular presente en el material analizado. Los picos pueden corresponder a varios elementos en la muestra. Generalmente son angostos, de buena resolución aunque muchos elementos poseen múltiples picos. (SERC,2011)

Consecuentemente, la presencia de un pico, su intensidad y algunos otros factores permiten identificar elementos dentro de una muestra. Con el uso apropiado de estándares y “software” se puede hacer un análisis cuantitativo de los elementos con número atómico mayor que o igual a 4. La combinación de las técnicas de EDS y de MEB permite la identificación a nivel microestructural de gradientes composicionales en límites de grano, segundas fases, impurezas, inclusiones y pequeñas cantidades de material. Pueden utilizarse para producir mapas de la ubicación de los elementos, concentración y distribución.(Corrosion Testing Laboratories Inc., 2011)

De la técnica EDS se obtiene la composición másica porcentual de los elementos que componen la muestra. La composición másica porcentual es el porcentaje en masa de cada elemento constituyente de un compuesto. Se obtiene al dividir la masa de cada elemento contenida en 1 mol del compuesto para la masa molar del compuesto, y multiplicándolo por 100%, como se indica en la ecuación [1.32]. (Chang, 2002)

$$\%E = \frac{n_m \cdot w_e}{w_c} \cdot 100\% \quad [1.32]$$

Donde:

$\%E$  : composición porcentual del elemento E.

$n_m$  : número de moles de átomos del elemento, contenidos en 1 mol del compuesto

$w_e$  : masa molar del elemento

$w_c$  : masa molar del compuesto

### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

En este capítulo se describe el procedimiento experimental realizado para el estudio de la síntesis de polvos cerámicos de fosfato de cinc mediante tres métodos distintos. El primer método es la precipitación simple de los compuestos precursores en una disolución acuosa, para obtener fosfato de cinc. El segundo método consiste en obtención de fosfato de cinc por el Método de Precipitación Controlada (MPC); para analizar la influencia del agente precipitante en la obtención del compuesto, se realizan dos síntesis, en las cuales se utiliza el agente precipitante en dos concentraciones distintas. El tercer método usa un precursor distinto, el óxido de cinc. Además, en este capítulo se explican las caracterizaciones de las muestras sintetizadas por los tres métodos, para determinar la eficacia de los mismos, y realizar un análisis comparativo entre ellos.

#### **3.1 OBJETIVOS**

##### **3.1.1 OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar polvo cerámico de fosfato de cinc mediante la utilización de métodos químicos.

##### **3.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar polvo cerámico de fosfato de cinc por precipitación simple de los compuestos precursores metal-orgánicos.
- Sintetizar polvo cerámico de fosfato de cinc por el Método de Precipitación Controlada (MPC), utilizando precursores metal-orgánicos.
- Sintetizar polvo cerámico de fosfato de cinc, usando como uno de los precursores óxido de cinc.
- Analizar y comparar los tres métodos utilizados para la síntesis de fosfato de cinc.

## **3.2 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS**

### **3.2.1 EQUIPOS Y MATERIALES**

A continuación se describen los equipos y materiales utilizados en la síntesis de fosfato de cinc. Se presenta la descripción y se dan las especificaciones de los equipos en la Tabla 3.1, y de los materiales en la Tabla 3.2.

- Una balanza analítica
- Un agitador magnético, para calentar y mantener en agitación continua la disolución.
- Un soporte universal
- Vasos de precipitación de 50 ml, 250 ml y de 400 ml
- Un pH-metro
- Un reactor de tres bocas con 1000ml de capacidad, en el cual se llevó a cabo la precipitación de los complejos.
- Un agitador mecánico de teflón, acoplado a la boca central del reactor, para mantener en agitación continua la disolución.
- Una manta térmica para poder alcanzar la solubilidad de los compuestos precursores.
- Una varilla de vidrio, que fue utilizada para mantener en agitación continua a la disolución en el tercer método.
- Pipetas
- Buretas de 10 ml y de 50 ml de capacidad, para la adición del agente precipitante a la disolución.
- Una probeta de 10 ml de capacidad.

#### **Equipos y materiales empleados en el proceso de lavado:**

- Una luna
- Una pipeta
- Una centrífuga, en la que se utilizaron dos viales de 100 ml

#### **Equipos y materiales empleados en las etapas de secado, tratamiento térmico y preparación de las muestras:**

- Una estufa
- Un crisol
- Un horno programable
- Un mortero de porcelana
- Un tamiz de malla 53  $\mu\text{m}$

**Tabla 3.1-** Equipos utilizados en la síntesis de polvo cerámico de Fosfato de Cinc.

ETAPA	EQUIPOS	MARCA-MODELO	DESCRIPCIÓN
Primera Etapa	Balanza analítica	Denver Instrument Company, AA-200	120 V , Máx 200 g, Min 0,0001g
	Agitador magnético	Boeco, MSH 300	Máx 1250 rpm, Tmáx:330°C, 600 W
	Agitador mecánico	IKA- RW20 digital	100-115 V, 50-60 Hz
	pH-metro	Hanna Instruments - PH 216	120 V, 60 Hz
	Manta térmica	Jenway-3540	9V
Lavado	Centrífuga	Glassco	220 V, 50 Hz, 300 W
Secado y tratamiento Térmico	Centrífuga	ThermoElectronCoroporation, IEC, HN SII	
	Estufa	Heareus, Kendro	100-120 V, 14.2 A, Tmáx: 300°C
	Horno programable	Memmert - 871 089	110 v , Tmáx: 220 °C
		Carbolite-CWF 1300	220-240 V, 10 A, Tmáx: 1300°C

**Tabla 3.2-** Materiales utilizados en la síntesis de polvo cerámico de Fosfato de Cinc.

MATERIALES	MODELO	ESPECIFICACIONES
Vaso de precipitación	Citoglas	50 ml
Probeta	Glassco	10 ml
Bureta	Pyrex	10ml
Pipetas	Pyrex	10ml y 50ml
Reactor de tres bocas	Glassco	1000 ml
Tamiz	USA Standard Sieve- 270	53 $\mu\text{m}$

### 3.2.2 REACTIVOS

Los reactivos utilizados fueron:

- Acetato de cinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), al 99.5%, como precursor.
- Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) al 98%, como precursor.
- Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), al 28%, como agente precipitante, para el MPC.
- Acetona de grado analítico ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ )
- Óxido de Cinc ( $\text{ZnO}$ ), al 99%, como precursor.
- Agua destilada, para el proceso de lavado.

En la Tabla 3.3 se describen y presentan las especificaciones de los reactivos utilizados.

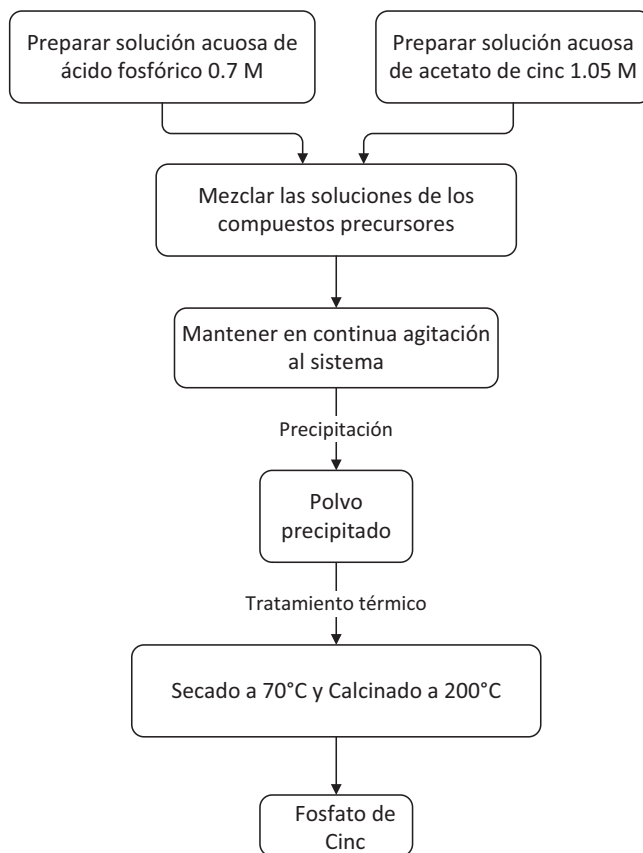
**Tabla 3.3-** Reactivos utilizados en la síntesis de polvo cerámico de Fosfato de Cinc.

REACTIVOS	MARCA	PUREZA (%)	FÓRMULA	MASA MOLECULAR (g/mol)
Acetato de cinc dihidratado	Fluka	99.5	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219.49
Ácido Fosfórico	Sigma-Aldrich	98	$\text{H}_3\text{PO}_4$	97.99
Hidróxido de amonio	Sigma-Aldrich	30	$\text{NH}_4\text{OH}$	35.04
Acetona	Sigma-Aldrich	Grado analítico	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	58,08
Óxido de cinc	Sigma-Aldrich	98	$\text{ZnO}$	81,36

## 3.3 SÍNTESIS DE FOSFATO DE CINC

### 3.3.1 PRIMER MÉTODO: PRECIPITACIÓN SIMPLE

El primer método utilizado en la obtención de fosfato de cinc fue la precipitación simple de los compuestos precursores metal-orgánicos y tiene lugar al mezclar las dos disoluciones acuosas de los compuestos precursores, acetato de cinc y ácido fosfórico. El ensayo se realiza de acuerdo con las etapas indicadas en la Figura 3.1.



**Figura 3.1**–Esquema del método de precipitación simple.

Las cantidades utilizadas de los reactivos para preparar las soluciones se escogieron de tal manera de tener una cantidad considerable de fosfato de cinc al final de la síntesis, se optó 30 g, cantidad con la que se pudiera realizar las caracterizaciones posteriores. Además, se consideró partir de una concentración no muy alta de ácido fosfórico, y a partir de éste, se calculó la cantidad necesaria de acetato de cinc. Las disoluciones acuosas de los dos precursores se prepararon de la siguiente manera:

- Se disolvieron 17.49 g de ácido fosfórico en un vaso de precipitación de 100 ml, utilizando para esto un agitador magnético, luego se aforó esta solución en un balón de 250 ml, para así obtener una solución 0.7M.
- Se disolvieron 57.89 g de acetato de cinc dihidratado, en un vaso de precipitación de 100 ml, utilizando para esto un agitador magnético, para luego aforarlo en un balón de 250 ml, obteniendo de esta manera una solución 1.05M.

Se mezclaron 30 ml de la solución acuosa de acetato de zinc con 30 ml de la solución acuosa de ácido fosfórico en el vaso de precipitación de 400 ml. Esta disolución se agitó continuamente en el agitador magnético a una temperatura de 50°C, durante todo el proceso de precipitación. Al añadir la solución acuosa de ácido fosfórico a la solución acuosa de acetato de zinc dihidratado, inmediatamente se observa la formación de un precipitado blanco, en pequeña cantidad. Este hecho sugiere que ha tenido lugar la formación del compuesto buscado, por lo cual no se añade agente precipitante sino que se realiza un análisis de esta muestra.

Se calienta y se agita esta disolución, hasta obtener una disolución más homogénea, aunque se mantuvo un precipitado en el fondo del vaso de precipitación.

### **Secado y Calcinación**

Después de realizada la precipitación, se extrajo con una pipeta la mayor cantidad de disolvente posible de la disolución acuosa donde se encuentra el precipitado. La muestra obtenida de esta manera se la colocó en un crisol, donde se la secó a 70°C durante dos horas y media, y luego se la calcinó en una estufa a 200°C, durante dos horas. En la Figura 3.2 se observa la muestra ya calcinada, donde se pueden apreciar unos pequeños cristales en la superficie.

A la muestra obtenida en esta síntesis se la denomina E1.

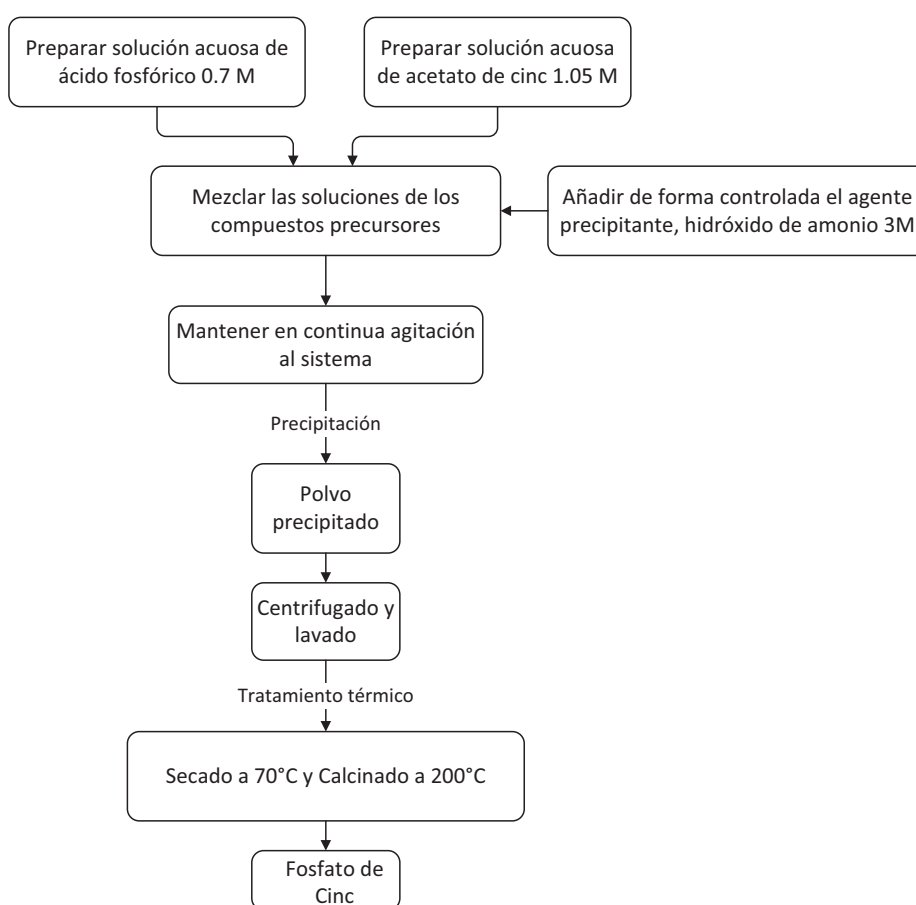


**Figura 3.2**–Muestra E1 después del tratamiento térmico.



### 3.3.2 SEGUNDO MÉTODO: PRECIPITACIÓN CONTROLADA

El segundo método consiste en la obtención de fosfato de cinc por el Método de Precipitación Controlada (MPC), utilizando precursores metal-orgánicos. Se parte de disoluciones acuosas de los dos compuestos precursores, acetato de cinc y ácido fosfórico. Y además se añade un agente precipitante de manera controlada. Con este método se realizó el ensayo, en el cual se estudió también la influencia del proceso de lavado de la muestra obtenida en la precipitación. Este ensayo se realizó en distintas etapas, descritas en la Figura 3.3.



**Figura 3.3**—Esquema del método de precipitación controlada.

En este ensayo se utilizó el reactor de tres bocas, las bocas laterales fueron utilizadas como entradas para el electrodo de vidrio perteneciente al pH-metro; y para la adición del agente precipitante. El ensamble de los equipos descritos se visualiza en la Figura 3.4.



**Figura 3.4**—Equipo utilizado en el segundo método de obtención de fosfato de cinc.

El electrodo del pH-metro 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 la temperatura de 25 °C.

### **3.3.2.1 VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA**

Para obtener la curva de valoración potenciométrica mediante el MPC se realizaron tres ensayos, en los cuales se registraron las variaciones de pH en función del volumen añadido de agente precipitante. La idea principal fue variar la concentración de las soluciones de los precursores y la del agente precipitante, para así poder analizar de mejor manera el proceso de precipitación. Se esperaba de esta manera obtener curvas de valoración en las que se aprecien mejor los cambios de pendiente para encontrar el punto de equilibrio químico.

#### **PRIMER CASO**

Se prepararon disoluciones acuosas de los dos precursores de la misma manera que en la primera síntesis. La disolución del agente precipitante se preparó de la siguiente manera:

- Se colocaron 97.34 ml de hidróxido de amonio en un balón de 250 ml para aforarlo, obteniendo una solución 3M.

Se mezclaron 100 ml de la solución acuosa de ácido fosfórico, con 100 ml de la solución acuosa de acetato de zinc dihidratado. Esta disolución se agitó continuamente a 310 rpm y se la calentó con una manta térmica para mantener la temperatura constante de 50 °C durante todo el proceso de precipitación.

Al añadir la solución acuosa de ácido fosfórico a la solución acuosa de acetato de zinc dihidratado, inmediatamente se observa la formación de un precipitado blanco, en pequeña cantidad. Se calentó y se agitó esta disolución, hasta obtener una disolución más homogénea, aunque persistió un cierto precipitado en el fondo del reactor. En ese momento se realizó la adición del agente precipitante, hidróxido de amonio con una bureta. Durante la adición del agente precipitante se mantuvo agitación constante, para evitar condiciones locales de alta sobresaturación en el lugar en el cual el precipitante se mezcla con la disolución precursora. En el proceso se añadieron 18 ml de agente precipitante. Durante el ensayo de valoración potenciométrica se registraron los valores de pH en función del volumen añadido de agente precipitante, para la construcción de la curva potenciométrica, Figura 3.5.

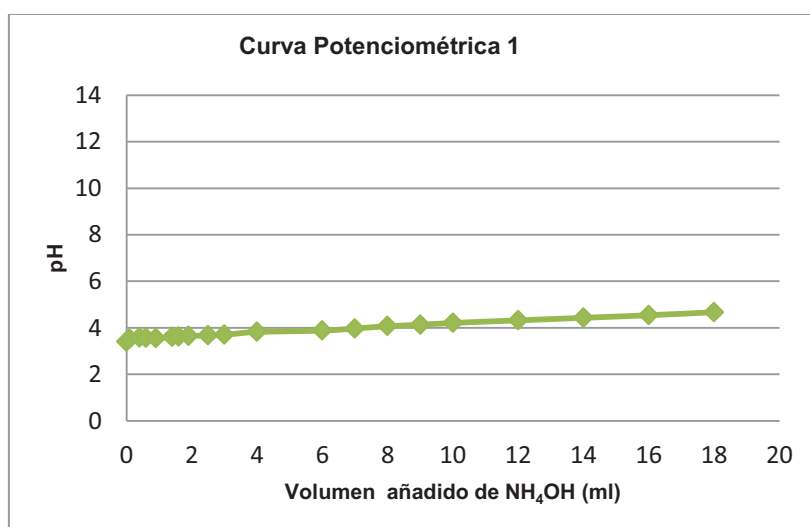


Figura 3.5–Curva Potenciométrica 1

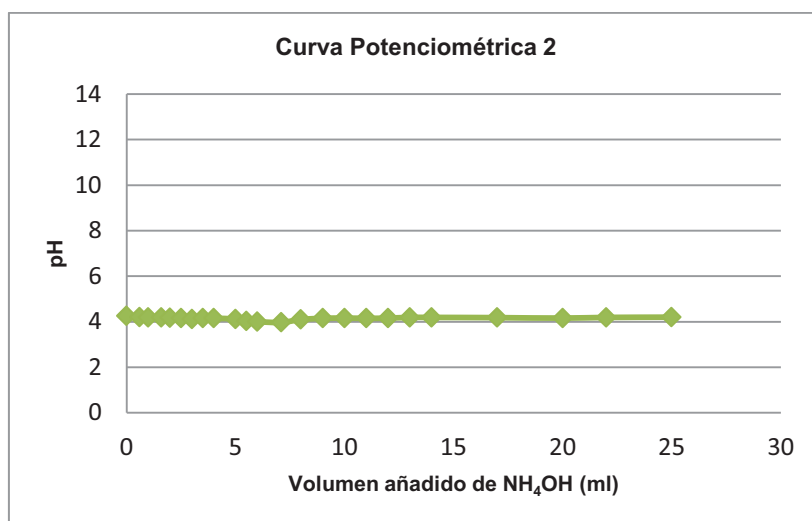
## SEGUNDO CASO

En esta síntesis se disminuyó la concentración de las soluciones preparadas en el primer caso. Para el acetato de cinc y de ácido fosfórico se prepararon soluciones con una concentración del 10% de las soluciones iniciales y para el hidróxido de amonio, se preparó una solución con una concentración del 1% de la solución inicial.

Para disminuir las concentraciones de los precursores y del agente precipitante se procedió de la siguiente manera:

- Se tomaron 10 ml de la solución 0.7 M de ácido fosfórico, preparada para el primer caso, se añadieron 90 ml de agua desionizada en un balón de 100 ml, para así obtener una solución 0.07M.
- Se tomaron 10 ml de la solución 1.05M de acetato de cinc dihidratado, preparada para el primer caso, se añadieron 90 ml de agua desionizada en un balón de 100 ml, para así obtener una solución 0.105M.
- Se tomaron 5ml de la solución 3M de hidróxido de amonio, preparada para el primer caso, se añadieron 495 ml de agua desionizada en un balón de 500ml, para así obtener una solución 0.03M.

Se mezclaron 100 ml de la solución acuosa de ácido fosfórico, con 100 ml de la solución acuosa de acetato de zinc dihidratado. Esta disolución se agitó continuamente a 360 rpm a temperatura ambiente, durante todo el proceso de precipitación. Al añadir la solución acuosa de ácido fosfórico a la solución acuosa de acetato de zinc dihidratado, inmediatamente se observó otra vez la formación de un precipitado blanco, en pequeña cantidad. Se agitó esta disolución, hasta obtener una disolución más homogénea, aunque se mantuvo un precipitado en el fondo del reactor. En este momento se realizó la adición del agente precipitante, hidróxido de amonio, con una bureta. Durante la adición del agente precipitante se mantuvo una agitación constante para evitar condiciones locales de alta sobresaturación. En el proceso se añadieron 25 ml de agente precipitante. En este ensayo no se apreció un cambio considerable de pH ni de conductividad durante todo el proceso. La curva potenciométrica se indica en la Figura 3.6.



**Figura 3.6**—Curva Potenciométrica 2

### TERCER CASO

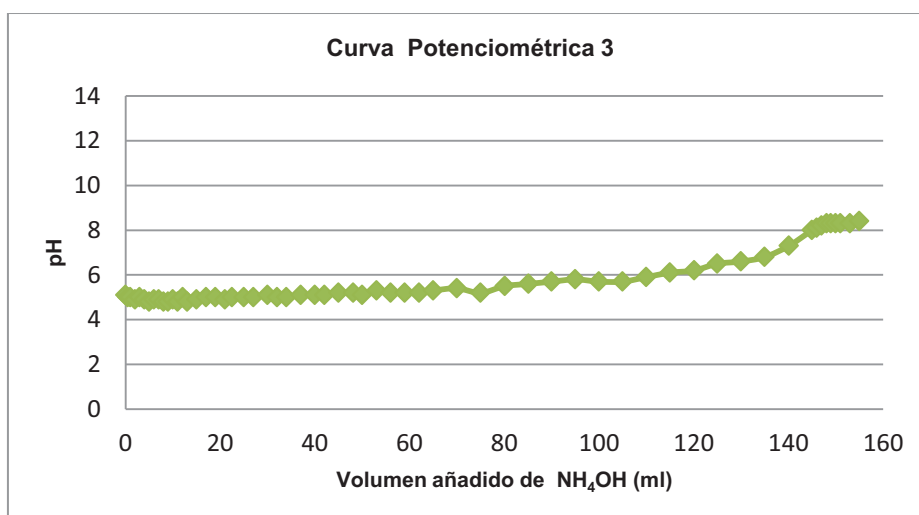
En esta síntesis se prepararon disoluciones con una concentración del 1% de las soluciones de acetato de cinc y de ácido fosfórico preparadas en el primer caso y se usó la solución de hidróxido de amonio 0.03M obtenida en el primer análisis.

Para bajar las concentraciones de los precursores al 100%, se procedió de la siguiente manera:

- Se tomaron 5 ml de la solución 0.7 M de ácido fosfórico, preparada para el primer caso, se añadieron 495 ml de agua desionizada en un balón de 500 ml, para así obtener una solución 0.007M.
- Se tomaron 5 ml de la solución 1.05M de acetato de cinc dihidratado, preparada para el primer caso, se añadieron 495 ml de agua desionizada en un balón de 500 ml, para así obtener una solución 0.0105M.

Se mezclaron 300 ml de la solución acuosa de ácido fosfórico, con 300 ml de la solución acuosa de acetato de zinc dihidratado. Esta disolución se agitó continuamente a 360 rpm a temperatura ambiente, durante todo el proceso de precipitación.

Al añadir la solución acuosa de ácido fosfórico a la solución acuosa de acetato de zinc dihidratado, no se observó ningún cambio físico en la disolución ni la formación de un precipitado. Se agitó esta disolución para obtener una disolución homogénea. En este punto se realizó la adición del agente precipitante hidróxido de amonio con una bureta. Durante la adición del agente precipitante se mantuvo una agitación constante para evitar condiciones locales de alta sobresaturación. En el proceso se añadieron 155 ml de agente precipitante. Luego de añadir 2 ml de agente precipitante se observó un cambio muy tenue en la coloración de la disolución, cuando se añadieron 4 ml se observó un cambio más notorio en el color de la disolución, apreciándose una disolución blanquecina, ésta característica se mantuvo durante todo el ensayo. Se detuvo el agitador cuando se añadieron 110 ml de hidróxido de amonio y se evidenció la formación del precipitado. Sin embargo, en este ensayo sigue sin apreciarse un cambio considerable de pH durante todo el proceso. Pero se presume que el cambio de coloración en la disolución indica la formación del precipitado, el mismo que habría empezado a formarse a los 2 ml de hidróxido de amonio añadidos. La curva potenciométrica obtenida se indica en la Figura 3.7.



**Figura 3.7**–Curva Potenciométrica 3

### Proceso de Lavado

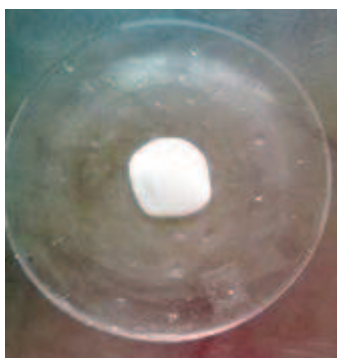
En esta etapa se procedió a centrifugar la muestra obtenida en el primer caso de la valoración potenciométrica, para así poder separar el solvente del sedimento sólido y posteriormente se realizó el lavado con agua destilada, como se describe a continuación.

Para poder colocar la solución obtenida en la centrifugadora, se la agita hasta conseguir una mezcla homogénea, y ésta se coloca en dos viales, de 100 ml cada uno. La solución se la centrifugó a 3 000 rpm por un lapso de 15 minutos, para separar el solvente del precipitado. Terminado este proceso se extrajo la mayor cantidad de solvente posible de los viales, quedando un sólido húmedo, el cual se lo colocó en una luna, para realizar dos lavados con agua destilada a cada muestra. En la Figura 3.8 se pueden visualizar la centrífuga y los viales usados en el proceso de lavado de la muestra.



**Figura 3.8**–Equipo utilizado en el proceso de lavado: centrífuga (izquierda), vial (derecha).

La muestra ya lavada se observa en la Figura 3.9.



**Figura 3.9**–Muestra E2 después del proceso de lavado.

En la Tabla 3.4 se presentan datos del pH y de la conductividad del solvente en cada proceso, es decir, antes de centrifugar, del solvente extraído de los viales después de centrifugar las muestras, y del solvente sobrante de los dos lavados.

**Tabla 3.4**- Conductividad y pH del solvente extraído en el proceso de lavado.

MUESTRA	pH	CONDUCTIVIDAD ( $\mu\text{S}$ )
Antes de centrifugar	4,94	27,3
Agua extraída de los viales	4,91	22,9
Agua sobrante de lavados	4,88	4,31

En la Tabla 3.4 se aprecia la disminución sucesiva de la conductividad del agua desde antes de centrifugar hasta el agua sobrante de los dos lavados.

### **Secado y Calcinación**

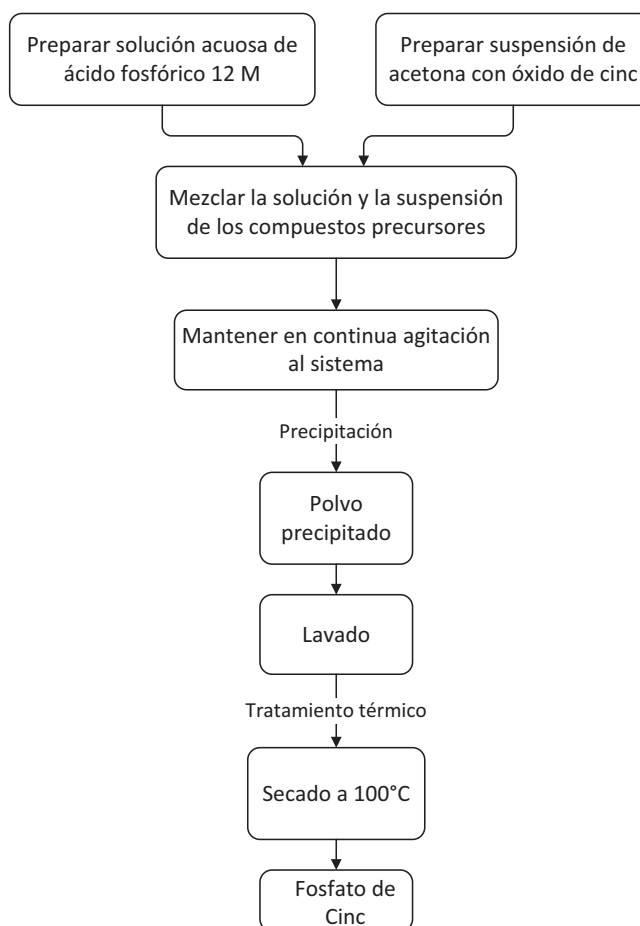
El sólido húmedo obtenido después de los dos lavados, se secó en una estufa a la temperatura de 70 °C durante dos horas y media. Una vez secado, se colocó el sólido en un crisol y se lo llevó a un horno programable para ser tratado térmicamente a la temperatura de 200 °C, durante un lapso de dos horas, con velocidad de calentamiento de 3°C/min.

A la muestra obtenida en esta síntesis se la denomina E2.



### 3.3.3 TERCER MÉTODO

El tercer método se realiza de acuerdo con el trabajo de Boonchom et al., (2010). Consiste en la obtención de fosfato de cinc usando como uno de los precursores óxido de cinc, además del ácido fosfórico. En este método se prepara una suspensión de óxido de cinc en acetona y una disolución acuosa de ácido fosfórico. También se estudió la influencia del proceso de lavado de la muestra obtenida en la reacción. Este ensayo se realiza en las distintas etapas, descritas en la Figura 3.10.



**Figura 3.10**–Esquema del tercer método.

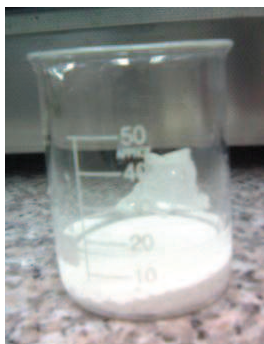
Las cantidades tomadas de los reactivos, así como la manera de preparar la suspensión y la solución de los precursores se hicieron de acuerdo con Boonchom et al., (2010). Se prepararon la suspensión y la disolución acuosa de los precursores de la siguiente manera:

- Suspensión: 15 ml de acetona fueron añadidos a 3.675 g de óxido de cinc.
- Solución: se disolvieron 176.92 g de ácido fosfórico en un vaso de precipitación de 100 ml, utilizando para esto una manta térmica, luego se aforó en un balón de 250 ml obteniendo una solución 12 M.

Se añadieron, lentamente por goteo con una bureta, 7.5 ml de la solución acuosa de ácido fosfórico a la suspensión de acetona y óxido de cinc, en el vaso de precipitación de 50 ml, con agitación continua durante 15 minutos y a temperatura ambiente.

Apenas se empezó a añadir la solución de ácido fosfórico a la suspensión de acetona y óxido de cinc, se observó una reacción exotérmica. Se observaron burbujas y un aumento de la temperatura; concluidos los 15 minutos de agitación, la mezcla ya se había enfriado notablemente.

Al final del proceso se observa un precipitado blanco en el vaso de precipitación, Figura 3.11.



**Figura 3.11**–Muestra E3.

### **Proceso de Lavado**

Inmediatamente se procede a realizar dos lavados con acetona de la muestra. Es importante realizar los lavados inmediatamente después de obtenido el precipitado, ya que si transcurre demasiado tiempo el precipitado empieza a absorber la fase líquida, formándose una pasta.

### **Secado**

El sólido húmedo obtenido después de los lavados se secó en una estufa a una temperatura de 100 °C durante una hora y media. Una vez secado, se trituró el sólido obtenido en un mortero y se lo pasó a través de un tamiz de malla de 53 µm, para eliminar aglomerados y partículas de mayor tamaño. En la Figura 3.12 se observa la muestra en el mortero, antes de ser pasada por el tamiz.

A la muestra obtenida en esta síntesis se la denomina E3.



**Figura 3.12**–Muestra E3 en el mortero.

## **3.4 CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO SINTETIZADO**

Para el análisis de las fases cristalinas presentes en el polvo cerámico sintetizado y para determinar la morfología y el tamaño de partícula, se tomaron muestras de los tres ensayos realizados, para caracterizarlas por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

### **3.4.1 DETERMINACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Las muestras obtenidas se caracterizaron utilizando la técnica de Difracción de Rayos X, para de esta manera conocer la composición y las fases cristalinas de las mismas. La muestra E1 fue analizada en el Difractor de Rayos X D8Advance, equipo perteneciente a la EPN.

Las muestras E2 y E3 fueron analizadas en el Difractómetro Siemens, modelo D5000 computarizado perteneciente al Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid.

### **3.4.2 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

Para analizar la microestructura de los polvos cerámicos sintetizados, es decir, para determinar el tamaño de partícula y su morfología, las muestras obtenidas se caracterizaron utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido. Para la muestra E1, este análisis se realizó en el Microscopio de Barrido Electrónico Tescan, con analizador de Rayos X- QuantaxBruker, perteneciente a la EPN. Para las muestras E2 y E3, el análisis se lo realizó en el Microscopio Electrónico de Barrido Zeiss DSM-950, profundidad de campo, 500 A y voltaje de aceleración 20 kV, perteneciente al Instituto de Cerámica y Vidrio, de Madrid, España.

### **3.4.3 ANÁLISIS QUÍMICO SEMICUANTITATIVO POR EDS**

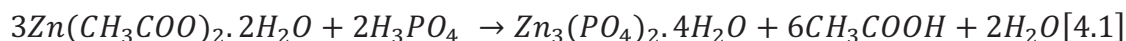
Las muestras obtenidas se analizaron por la técnica de EDS del microscopio electrónico de barrido, para obtener la composición química porcentual de las muestras con los microscopios antes mencionados.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

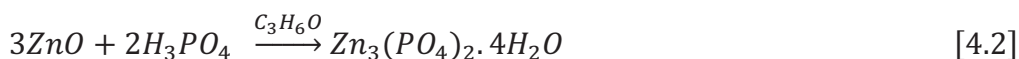
En este capítulo se analizan y discuten los resultados obtenidos en las diferentes caracterizaciones realizadas de las muestras obtenidas en los tres ensayos.

### 4.1 PROCESO DE PRECIPITACIÓN

Para el primer y segundo métodos, ya que se utilizan las mismas soluciones precursoras, soluciones acuosas de acetato de cinc dihidratado y ácido fosfórico, se plantea que ocurre el mismo mecanismo de reacción que se indica en la ecuación [4.1], donde el Zn presente en el acetato se combina con el ácido fosfórico para formar el fosfato de cinc y también se forma el ácido acético. En el método de precipitación controlada se utiliza el agente precipitante, hidróxido de amonio, para ajustar el pH de la solución. En el estudio de Pawlig, cuando el pH de la solución se ajusta a 4.0 usando una solución 1M de hidróxido de potasio, KOH, la eficiencia de la reacción fue reportada entre 78% y 91%. (Pawlig et al, 2000)



En el tercer método, donde los reactivos utilizados fueron una suspensión de óxido de cinc en acetona y una solución acuosa de ácido fosfórico, el proceso de síntesis de hopeita se da según la reacción [4.2], allí el Zn presente en el óxido se combina con el ácido fosfórico para dar como resultado fosfato de cinc. (Boonchom et al, 2010)



En las curvas potenciométricas de las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7 no se observaron mayores variaciones del pH que pudieran reflejar el desarrollo de reacciones importantes durante el desarrollo del proceso de precipitación. Se puede apreciar que el sistema presenta tan solo variaciones de pH demasiado pequeñas.

Además, se observa que casi no hay variación en las curvas potenciométricas al variar la concentración de los precursores. Al disminuir la concentración aumenta un poco el pH, ya que el ácido fosfórico ahora se encuentra más diluído.

Regiones con poca variación de pH indican un alto consumo de  $\text{OH}^-$  por parte del sistema. A medida que los  $\text{OH}^-$  suministrados por la base se consumen se forman especies mononucleares, y se favorece la interacción de las mismas para conformar especies polinucleares a través de reacciones de policondensación. Estas especies polinucleares interactúan para formar embriones que al alcanzar un tamaño crítico permiten la conformación de los núcleos de la fase sólida. Estos procesos deberían apreciarse en las curvas de valoración potenciométrica por un cambio drástico de la pendiente, región en la cual deben consolidarse los núcleos de la fase sólida y su crecimiento. Cuando el pH aumenta, la presencia de los núcleos se manifiesta visualmente a través del cambio en la coloración que experimenta el sistema, pasando de una solución transparente a una solución turbia. Conforme el pH sigue aumentando los núcleos crecen y en algunos sistemas se forma un sedimento en el fondo del recipiente. (Ararat et al, 2005; Cobo et al, 2006; Montenegro et al., 2006-1 y Muñoz et al., 2006)

En un caso ideal, cuando la pendiente de la curva potenciométrica disminuye, el sistema se satura de  $\text{OH}^-$ ; en esta región la formación de aglomerados es un proceso importante. También puede ocurrir que los núcleos empiecen a redisolverse. Cada curva de valoración potenciométrica presenta características especiales, regiones donde ocurren cambios bruscos en el pH o zonas donde el pH permanece casi constante, que reflejan procesos fisicoquímicos propios y que están relacionados con la naturaleza de los compuestos involucrados en la reacción. Al variar la concentración de las soluciones de los precursores, se esperaba que para el sistema con mayor concentración las reacciones de policondensación y formación de núcleos sean más frecuentes. El leve incremento que se puede observar inicialmente en la curva de valoración potenciométrica debe representar principalmente la neutralización e hidrólisis de los complejos

precursores.(Ararat et al, 2005; Cobo et al, 2006; Montenegro et al., 2006-1 y Muñoz et al., 2006)

En la Curva Potenciométrica 1, Figura 3.5, la variación de pH es de 1, de 3.5 a 4.5 aproximadamente, observándose un pequeño aumento de pH a medida que se agregó el agente precipitante.

En la Curva Potenciométrica 2, Figura 3.6, la variación de pH es casi nula. Se aprecia un comportamiento casi lineal en todo el proceso, una pendiente prácticamente cero.

En la Curva Potenciométrica 3, Figura 3.7, la variación de pH es un poco mayor que 3, de 5 a 8 aproximadamente. Se observa un pequeño aumento de pH con la adición del agente precipitante; cuando se han añadido 140 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ocurre una considerable variación a un pH de 7, lo que puede indicar que el proceso predominante en esta región es el crecimiento de los núcleos. Luego se alcanza un cierto estado de saturación al añadir 148 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con un pH de 8.3.

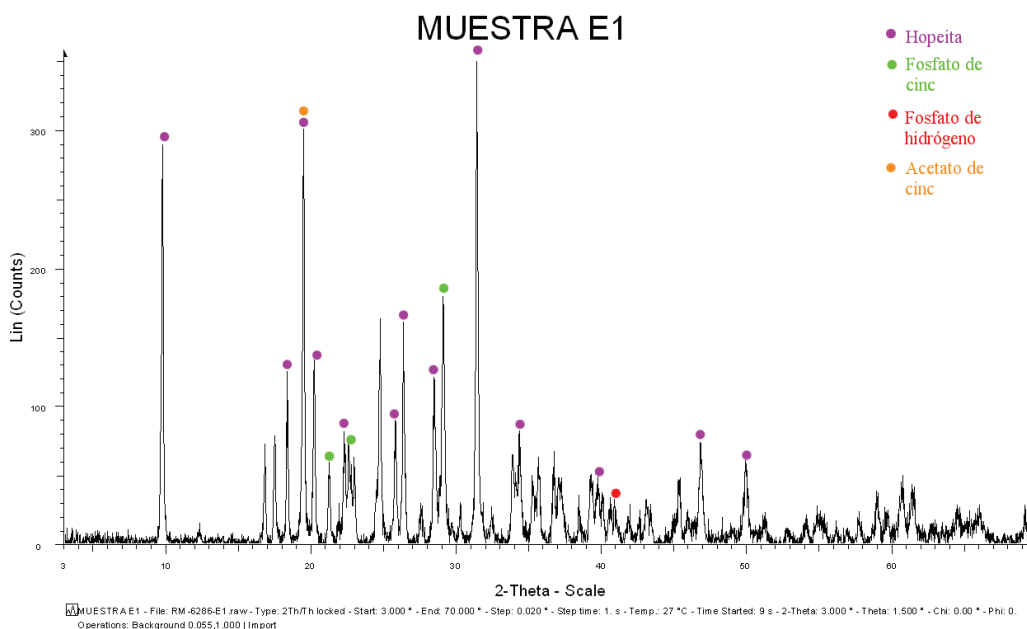
De la observación de las reacciones de precipitación y del análisis de las curvas potenciométricas se puede concluir que partiendo de precursores de acetato de cinc y ácido fosfórico el proceso de precipitación ocurre muy rápidamente con un consumo casi total de los iones  $\text{OH}^-$ , incluso cuando se trabaja con concentraciones bajísimas como es en la Figura 3.7. Y la pequeña variación de pH que se aprecia se debe a que una vez ocurridos los procesos de hidrólisis y formación de núcleos, se empieza a dar un crecimiento cristalino, con un menor consumo de  $\text{OH}^-$ .

#### **4.2 FASES PRESENTES EN LAS MUESTRAS SINTETIZADAS**

Los difractogramas de rayos X de las muestras E1, E2 y E3 se indican en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3, respectivamente. En dichos difractogramas se observa una gran coincidencia con los picos de difracción característicos del fosfato tetrahidratado de cinc (hopeita) (PDF #: 00-001-0964), y una coincidencia menor con picos de difracción de fosfato de cinc (PDF #: 00-030-1489), fosfato de hidrógeno (PDF #: 00-020-0832), hidróxido de amonio (PDF #: 01-071-

2128), acetato de cinc (PDF #: 00-021-1467), ácido acético (PDF #: 00-037-1615), acetona (PDF #: 00-038-1741) y óxido de cinc (PDF #: 01-073-8765).

#### 4.2.1 MUESTRA E1



**Figura 4.1**—Espectro de difracción de rayos X de la muestra E1.

De manera que del análisis de la Figura 4.1 correspondiente a la muestra E1 se identifica la presencia de hopeita como fase preponderante, así como de fosfato de cinc, fosfato de hidrógeno y acetato de cinc, como fases secundarias.

Se ha identificado una gran coincidencia con el espectro PDF#: 00-001-0964 de la hopeita, no sólo en la ubicación de los picos, sino también en la intensidad principalmente para los picos ubicados en  $2\theta \sim 22.2^\circ, 26.2^\circ, 31.5^\circ, 38.9^\circ, 41^\circ, 42^\circ, 58^\circ, 61^\circ, 61.5^\circ, 66^\circ$ . Pero la estructura de hopeita fue mejor identificada por la coincidencia en los picos principales ubicados en  $2\theta \sim 31.5^\circ$  que es el pico principal; en  $2\theta \sim 10^\circ, 18.4^\circ, 19.5^\circ, 20.2^\circ, 22.2^\circ, 25.8^\circ, 26.2^\circ, 34.1^\circ, 39.8^\circ, 47^\circ$  y  $50^\circ$  a pesar de tener cierta diferencia en la intensidad de los mismos que puede deberse a orientaciones de los cristales en la probeta al momento de ser analizados. Los de la primera parte coinciden por ubicación y por intensidad, el

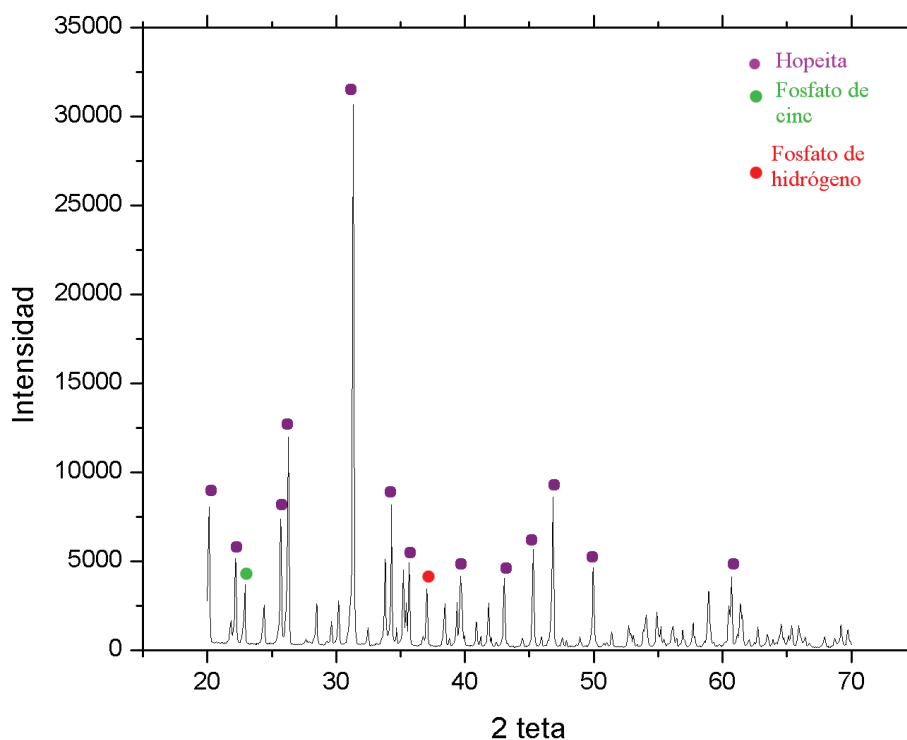


siguiente grupo de datos no coincide tanto como los anteriores en intensidad pero si en ubicación.

Se pudo observar, además, la presencia de acetato de cinc debido al pico ubicado en el ángulo  $2\theta \sim 19.5^\circ$  y a su intensidad. A partir del pico localizado en  $2\theta \sim 39^\circ$  se puede decir que existe también fosfato de cinc en la muestra E1.

Entonces, se puede concluir que existe la presencia mayoritaria de fosfato de cinc tetrahidratado, hopeita, en la muestra E1.

#### 4.2.2 MUESTRA E2



**Figura 4.2**—Espectro de difracción de rayos X de la muestra E2.

Del análisis de la Figura 4.2 se identifica la presencia principalmente de hopeita, así como de fosfato de cinc y de fosfato de hidrógeno.

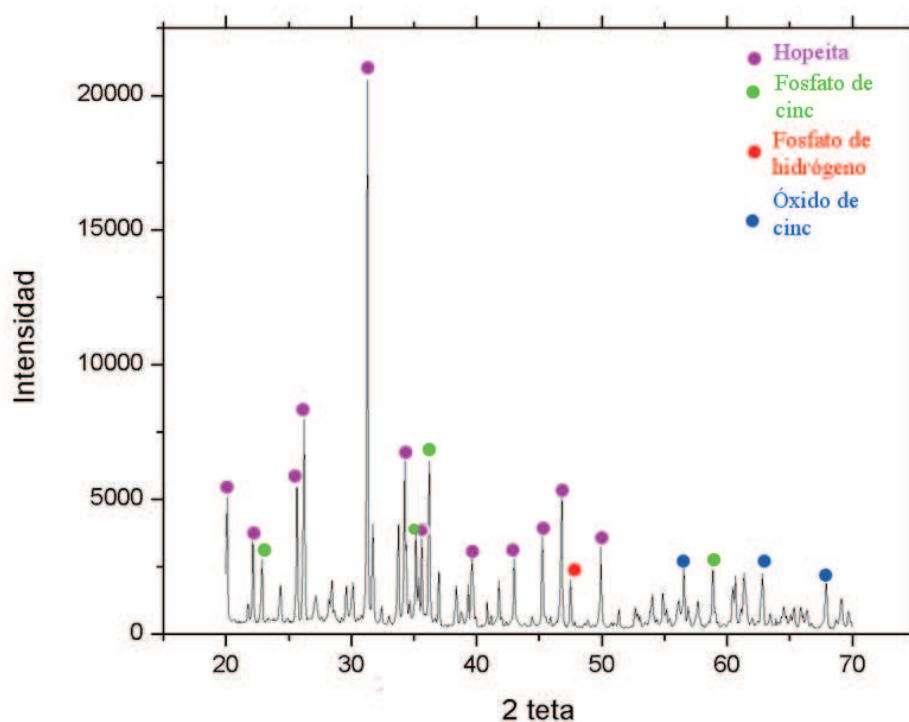
Al realizar la comparación de las intensidades entre la muestra E2 y la hopeita, PDF#: 00-001-0964, para distintos ángulos  $2\theta$ , se identifica gran coincidencia no sólo por la ubicación sino también por la intensidad, principalmente para los picos ubicados en  $2\theta \sim 20.2^\circ, 22.2^\circ, 24.1^\circ, 26.2^\circ, 28.2^\circ, 31.5^\circ, 32.5^\circ, 38.5^\circ, 42^\circ,$

43.5°, 45.3°, 51.5°, 58°. Pero la estructura de hopeita fue mejor identificada por la coincidencia en los picos principales ubicados en  $2\theta \sim 31.5^\circ$  que es el pico principal; en  $2\theta \sim 20.2^\circ, 22.2^\circ, 25.5^\circ, 26.2^\circ, 34.2^\circ, 35.9^\circ, 39.8^\circ, 43.5^\circ, 45.3^\circ, 47^\circ, 50^\circ$  y  $61.5^\circ$ , a pesar de tener cierta diferencia en la intensidad de los mismos.

Se observa también la coincidencia de algunos picos menores, de poca intensidad, del fosfato de cinc con el difractograma de la muestra E2.

Entonces, se puede concluir que existe la presencia mayoritaria de fosfato de cinc tetrahidratado, hopeita en la muestra E2.

#### 4.2.3 MUESTRA E3



**Figura 4.3**—Espectro de difracción de rayos X de la muestra E3.

Del análisis de la Figura 4.3. se identifica la presencia principalmente de hopeita, fosfato de cinc, fosfato de hidrógeno y óxido de cinc.

Se realizó la comparación de las intensidades entre la muestra E3 y la hopeita, PDF#: 00-001-0964, para distintos ángulos  $2\theta$ , de donde se identifica gran coincidencia no sólo por la ubicación sino también por la intensidad,

principalmente para los picos ubicados en  $2\theta \sim 20.2^\circ$ ,  $24.1^\circ$ ,  $26.1^\circ$ ,  $28.2^\circ$ ,  $31.5^\circ$ ,  $32.5^\circ$ ,  $42^\circ$  y  $51.5^\circ$ . Pero la estructura de hopeita fue mejor identificada por la coincidencia en los picos principales ubicados en  $2\theta \sim 31.5^\circ$  que es el pico principal; en  $2\theta \sim 20.2^\circ$ ,  $22.2^\circ$ ,  $25.5^\circ$ ,  $26.2^\circ$ ,  $34.1^\circ$ ,  $35.9^\circ$ ,  $39.8^\circ$ ,  $43.5^\circ$ ,  $45.3^\circ$ ,  $47^\circ$ , y  $50^\circ$ , a pesar de tener cierta diferencia en la intensidad de los mismos.

En este ensayo se observa la coincidencia de algunos picos menores, de poca intensidad, con el patrón de fosfato de cinc.

Se puede concluir entonces que existe la presencia mayoritaria de fosfato de cinc tetrahidratado, hopeita, en la muestra E3.

En los difractogramas de las muestras E1, E2 y E3 se observa total coincidencia en ángulo y en intensidad para el pico ubicado en  $2\theta \sim 31.5^\circ$ , pico principal de la hopeita. También se observa gran coincidencia en el pico ubicado en  $2\theta \sim 31.5^\circ$  del fosfato de cinc y el fosfato de hidrógeno.

En el difractograma E1 se podría explicar la presencia del pico presente en  $2\theta \sim 19.5^\circ$  a residuos de acetato de cinc, ya que el patrón de difracción de este compuesto, PDF #: 00-021-1467, presenta un pico importante, de una intensidad de 90% en este ángulo de difracción.

### **4.3 MICROESTRUCTURA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS**

En esta sección se presentan las micrografías obtenidas por MEB a distintos aumentos de las muestras correspondientes a las tres síntesis. Mediante un cuidadoso análisis de dichas micrografías se analiza la morfología y el estado de aglomeración de las partículas de las muestras sólidas. Para conocer su distribución de tamaño se realiza un análisis estadístico, midiendo tamaños de partícula de una muestra representativa escogida en las diferentes micrografías, y tomando como referencia las escalas de las mismas. A continuación se presenta el análisis para cada una de las muestras sintetizadas, considerando que para medir el tamaño de las partículas cuando se habla de largo es la dimensión más grande de la partícula y ancho es la dimensión más pequeña de la misma.

Para realizar el estudio del grado de aglomeración de las partículas de los polvos cerámicos, se clasifican las uniones entre partículas de acuerdo con la distribución de cada muestra, en partículas primarias, grano pequeño y grano grande.

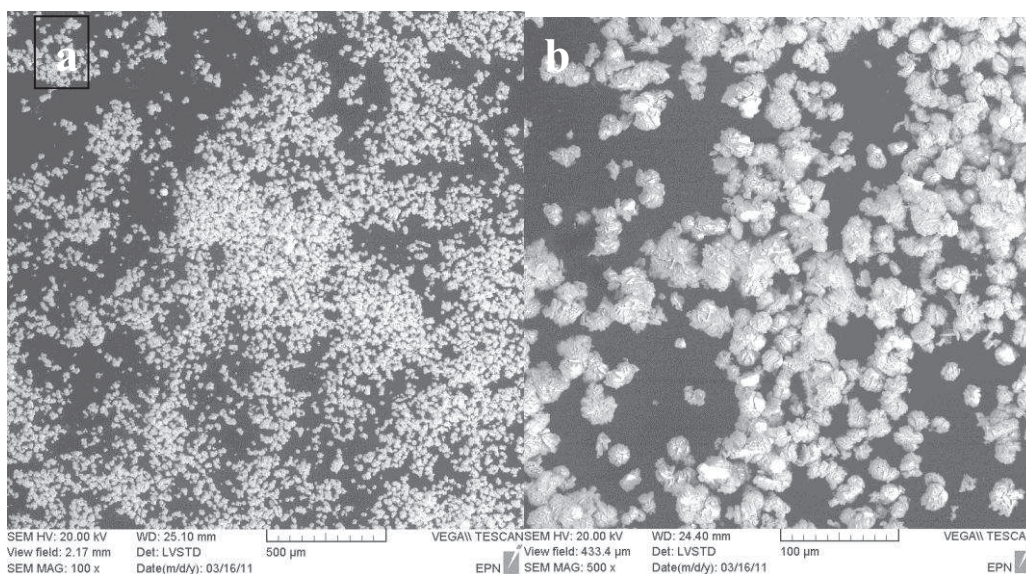
#### 4.3.1 MUESTRA E1

Para realizar el estudio del grado de aglomeración de las partículas del polvo cerámico E1, se clasifican las uniones entre partículas de dicha muestra de acuerdo con la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1-** Clasificación del polvo cerámico E1 según las uniones existentes entre sus partículas.

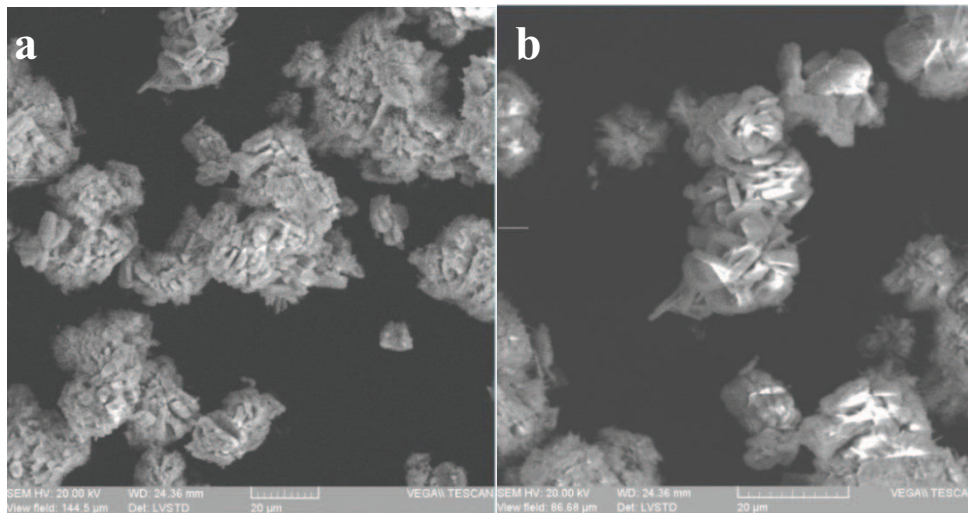
UNIÓN ENTRE PARTÍCULAS	DESIGNACIÓN	TAMAÑO
	Partícula primaria	< 6 $\mu\text{m}$ (ancho) y < 2.5 $\mu\text{m}$ (alto)
Agregación de partículas primarias	Grano pequeño	< 40 $\mu\text{m}$ (en alguna dimensión)
Agregación de granos pequeños	Grano grande	> 40 $\mu\text{m}$ (en alguna dimensión)

En las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se observan micrografías obtenidas por MEB a distintos aumentos de la muestra E1.



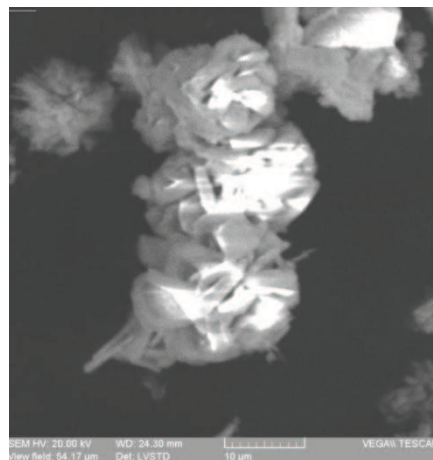
**Figura 4.4**–Micrografías de la muestra E1: a) aumento (100x); b) aumento (500x).

En la Figura 4.4 se observa la distribución de los aglomerados de la muestra E1.



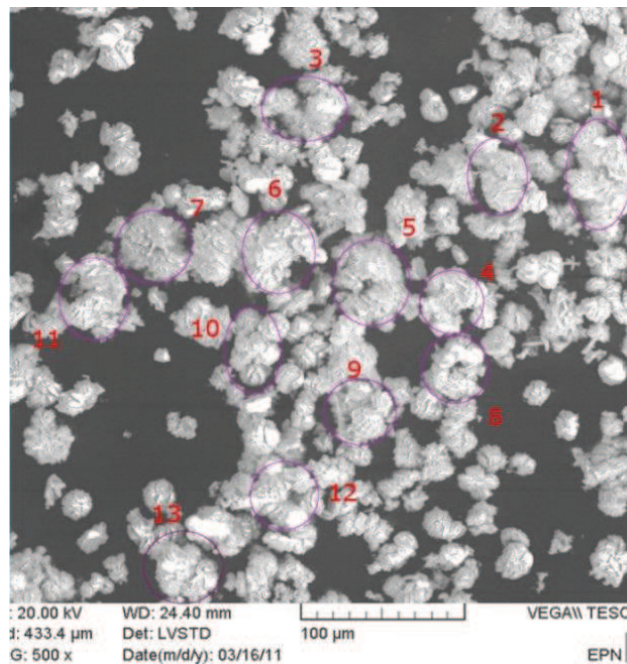
**Figura 4.5**–Micrografías de la muestra E1: a) aumento (1500x), b) aumento (2500x).

En las Figuras 4.5.a y 4.5.b se observan granos que se denominan según la Tabla 4.1 grandes y pequeños, de morfología irregular, en los cuales ya se puede apreciar las partículas primarias en forma de placas. En la Figura 4.6 se observa un grano pequeño constituido a su vez por partículas primarias en forma de placas.



**Figura 4.6**–Micrografía de la muestra E1: aumento (4000x)

Para analizar la morfología y realizar un análisis estadístico del tamaño de partícula se utilizaron las Figuras 4.7, 4.8 y 4.9, en las cuales se han resaltado las partículas de la muestra estadística seleccionada, numeradas y delimitadas por elipses de colores para facilitar el estudio.



**Figura 4.7**–Micrografía de la muestra E1: aumento (500x), (Grano grande)

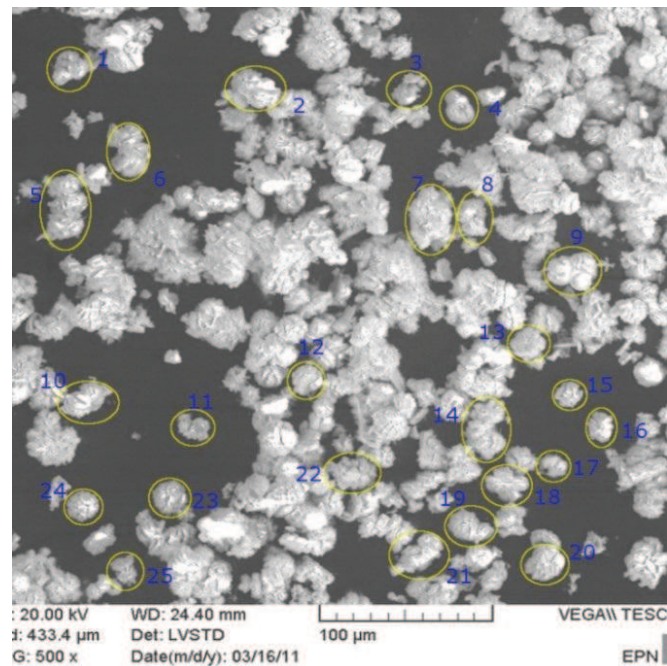
En la Figura 4.7 se observan granos grandes con una morfología irregular y con distribución de tamaño heterogéneo, formados por la aglomeración de granos pequeños, o simplemente por la aglomeración de partículas primarias hasta formar un grano grande.

En la Tabla 4.2 se resumen los tamaños de grano grande de la muestra E1 obtenidos de la Figura 4.7.

**Tabla 4.2-** Tamaño de partícula de grano grande E1

<b>PARTÍCULA</b>	<b>ANCHO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>LARGO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	40	70
2	35	50
3	45	60
4	38	40
5	43	55
6	47	50
7	38	48
8	38	42
9	40	41
10	30	49
11	29	47
12	37	40
13	40	48
	$\mu = 38.46$ $\sigma = 5.16$	$\mu = 49.23$ $\sigma = 8.56$

Del análisis de los datos de tamaño de partícula, tanto en ancho como en largo, Tabla 4.2, se obtiene que los granos grandes de la muestra E1 tienen un ancho medio de 38.46  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 5.16  $\mu\text{m}$ , y un largo medio de 49.23  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 8.56  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.8**—Micrografía de la muestra E1: aumento (500x). (Grano pequeño)

En la Figura 4.8 se observan granos llamados aquí pequeños con una morfología irregular y con distribución de tamaño heterogéneo, formados por la aglomeración de partículas primarias, aunque cabe destacar que ya se observa la presencia de algunos granos de forma esférica y otros parecidos a flores de cuatro pétalos.

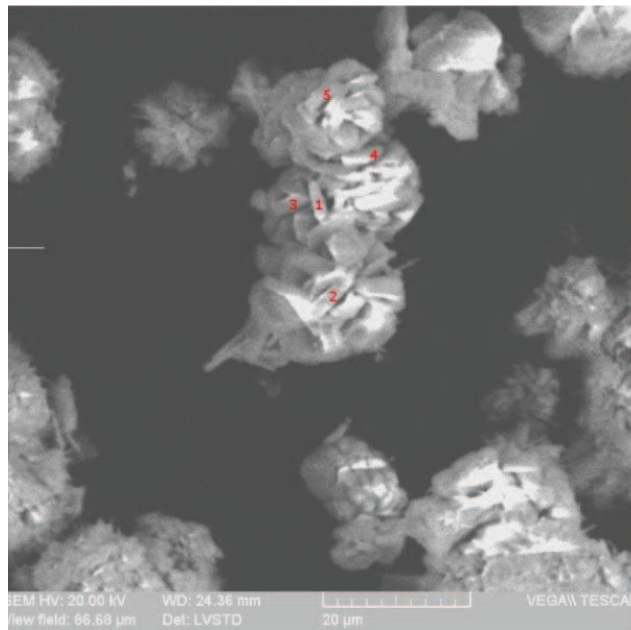
En la Tabla 4.3 se resumen los tamaños de grano pequeño para la muestra E1, obtenidos de la Figura 4.8.

Del análisis de los datos de tamaño de partícula, tanto en ancho como en largo, Tabla 4.3, se obtiene que los granos pequeños de la muestra E1 tienen un ancho medio de  $18.6 \mu\text{m}$ , con una desviación estándar de  $3.77 \mu\text{m}$ , y un largo medio de  $24.28 \mu\text{m}$ , con una desviación estándar de  $6.73 \mu\text{m}$ .



**Tabla 4.3-** Tamaño de partícula de grano pequeño E1

<b>PARTÍCULA</b>	<b>ANCHO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>LARGO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	22	23
2	25	29
3	13	20
4	17	22
5	23	40
6	23	33
7	24	40
8	17	23
9	23	27
10	16	26
11	14	18
12	17	18
13	18	20
14	18	34
15	17	17
16	14	19
17	13	16
18	22	24
19	19	25
20	23	23
21	15	26
22	20	28
23	20	20
24	19	18
25	13	18
	$\mu = 18.6$ $\sigma = 3.77$	$\mu = 24.28$ $\sigma = 6.73$



**Figura 4.9**–Micrografía de la muestra E1: aumento (2500x). (Partícula primaria)

En la Figura 4.9 se observan algunos granos pequeños, el grano pequeño ubicado en el centro está conformado por partículas primarias, cristales en forma de placas.

En la Tabla 4.4 se resumen los tamaños de partícula primaria para la muestra E1, obtenidos de la Figura 4.9.

**Tabla 4.4**- Tamaño de partícula primaria E1

PARTÍCULA	ANCHO ( $\mu\text{m}$ )	LARGO ( $\mu\text{m}$ )
1	1.9	5.2
2	1.9	5.5
3	2	5
4	2.1	5.9
5	2.1	5.3
	$\mu = 2$ $\sigma = 0.1$	$\mu = 5.38$ $\sigma = 0.34$

Del análisis de los datos de tamaño de partícula, tanto en ancho como en largo, Tabla 4.4, se obtiene que las partículas primarias de la muestra E1 tienen un

ancho medio de 2  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 0.1  $\mu\text{m}$ , y un largo medio de 5.38  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 0.34  $\mu\text{m}$ .

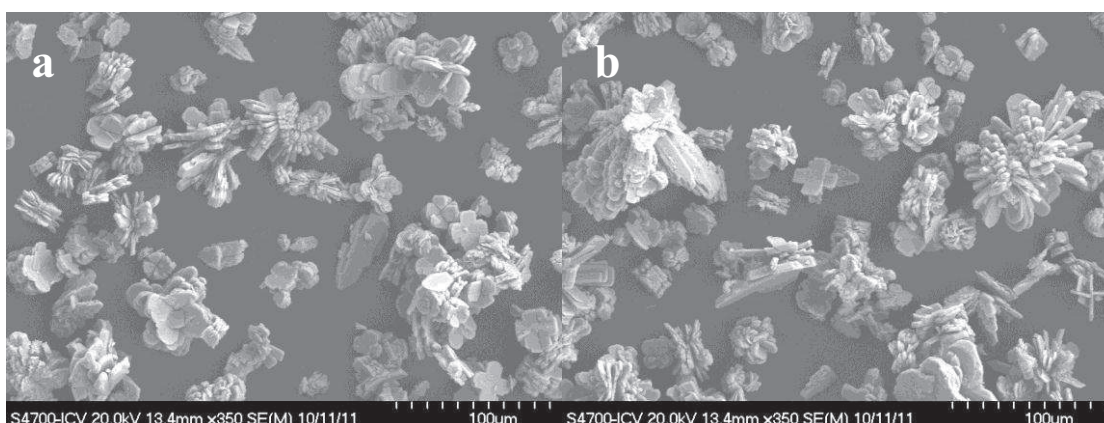
#### 4.3.2 MUESTRA E2

Para realizar el estudio del grado de aglomeración de las partículas del polvo cerámico E2, se clasifican las uniones entre partículas de dicha muestra de acuerdo con la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5-** Clasificación del polvo cerámico E2 según las uniones existentes entre sus partículas

UNIÓN ENTRE PARTÍCULAS	DESIGNACIÓN	TAMAÑO
	Partícula primaria pequeña	$\leq 1 \mu\text{m}$ (ancho) y $< 1 \mu\text{m}$ (alto)
	Partícula primaria mediana	$< 10 \mu\text{m}$ (ancho) y $< 3 \mu\text{m}$ (alto)
Agregación de partículas primarias	Grano pequeño	$< 40 \mu\text{m}$ (en las dos dimensiones)
Agregación de granos pequeños	Grano grande	$\geq 40 \mu\text{m}$ (en alguna dimensión)

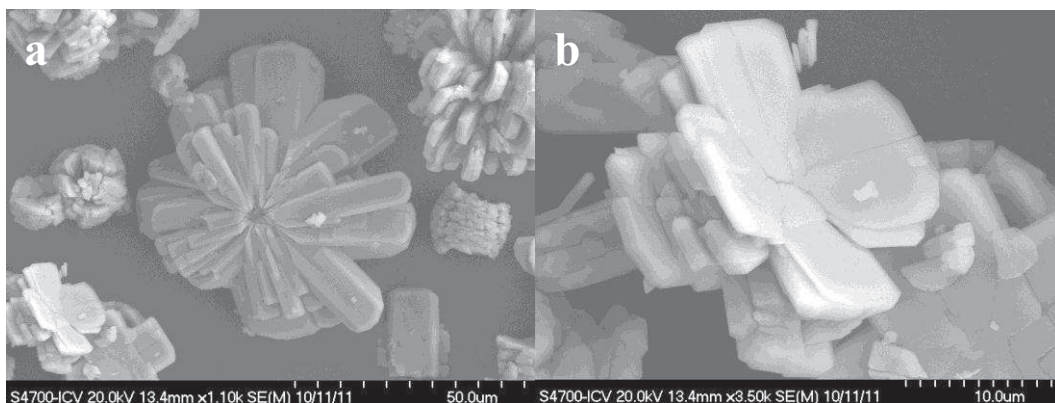
En las Figuras 4.10 a la 4.18 se observan micrografías obtenidas por MEB a distintos aumentos de la muestra E2.



**Figura 4.10**–Micrografías de la muestra E2: a) aumento (350x); b) aumento (350x).

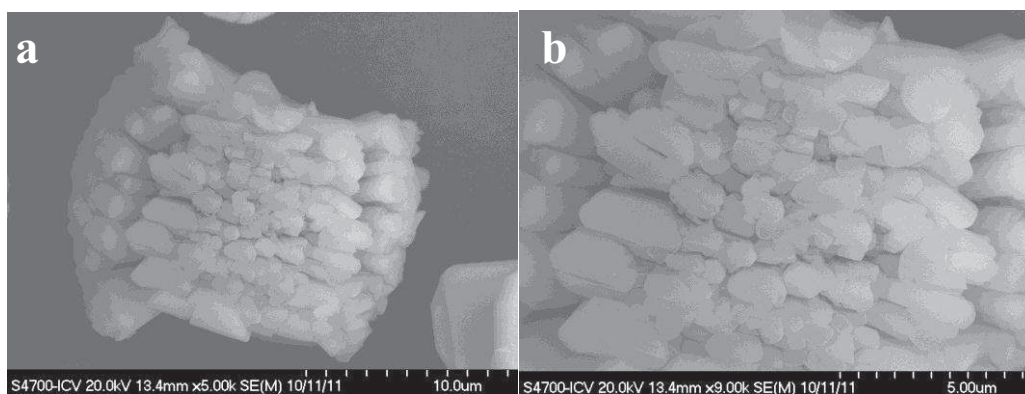
En la Figura 4.10 se observan granos denominados grandes y pequeños según la Tabla 4.5 con una morfología irregular y con distribución de tamaño heterogéneo, pero tanto los granos grandes como los pequeños están conformados por partículas primarias en forma de placas.

Se pueden apreciar granos en forma de rosetones, y otros parecidos a flores de cuatro pétalos. En algunos cristales se observa una disposición radial de partículas primarias.



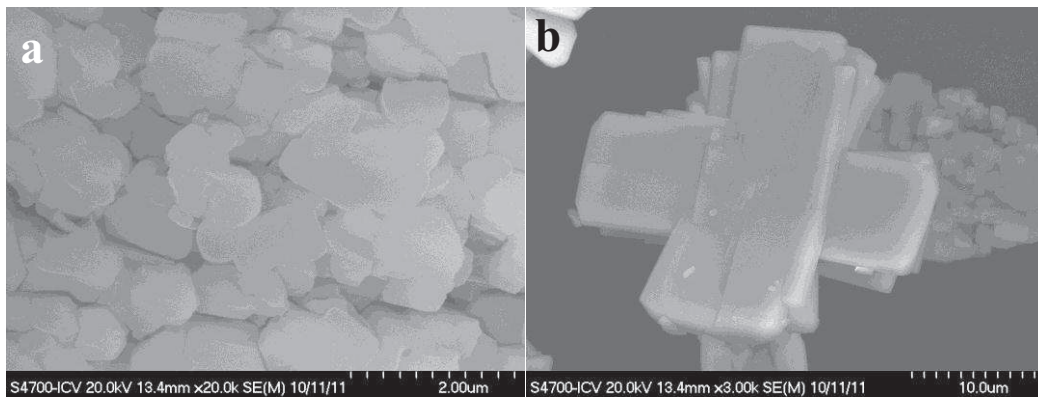
**Figura 4.11**–Micrografías de la muestra E2: a) aumento (1100x); b) aumento (3500x).

En la Figura 4.11.a el grano grande del centro tiene un diámetro aproximado de 68 μm. A la derecha de este grano grande se observa un grano pequeño, el cual se aprecia mucho mejor en las micrografías 4.12.a, 4.12.b, 4.13.a. En la Figura 4.11.b el cristal central, tiene la forma de una flor de cuatro pétalos, se puede decir que tiene un diámetro aproximado de 15 μm, el pétalo inferior mide aproximadamente 5.8 μm de ancho, 6.8 μm de largo y 1 μm de altura.



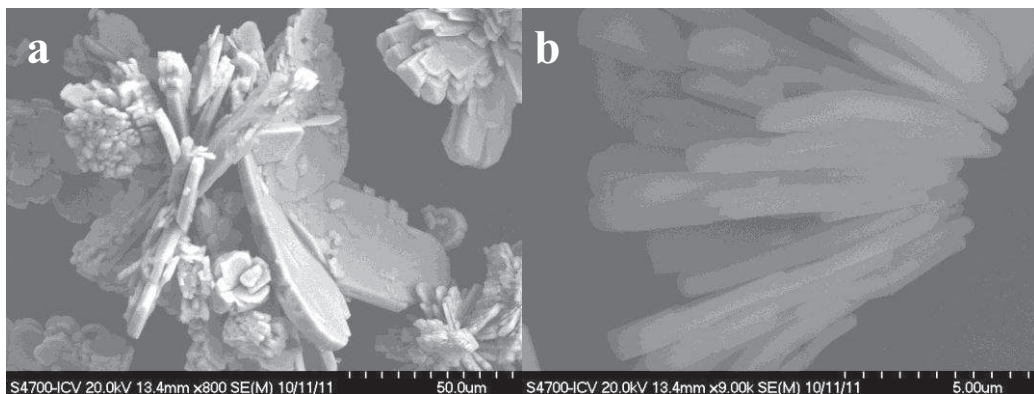
**Figura 4.12**–Micrografías de la muestra E2: a) aumento (5000x); b) aumento (9000x).

En la Figura 4.12.a se observa un grano pequeño de aproximadamente  $13\ \mu\text{m}$  de ancho y  $17\ \mu\text{m}$  de largo, en su parte central. Este cristal se encuentra conformado a su vez por partículas primarias en forma de placas con distribución de tamaño heterogéneo.



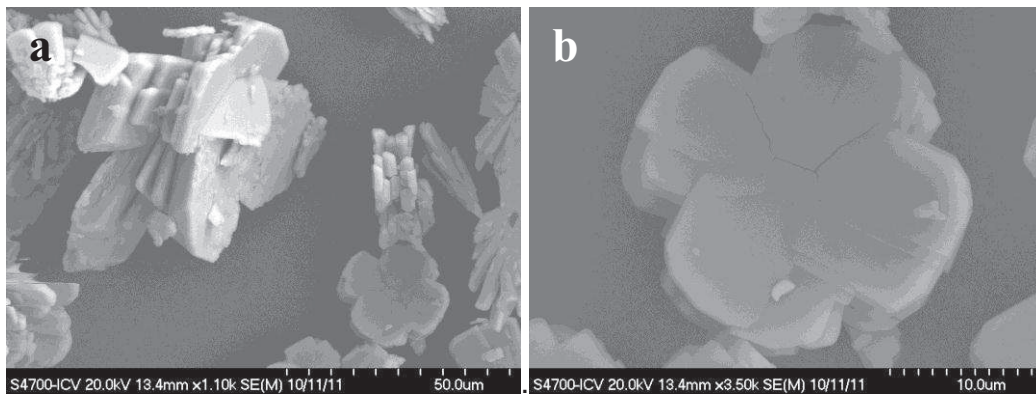
**Figura 4.13**—Micrografías de la muestra E2: a) aumento (20000x); b) aumento (3000x).

En la Figura 4.13.b, el cristal central tiene la forma de una flor de cuatro pétalos, que mide aproximadamente  $23\ \mu\text{m}$  de ancho y  $27.5\ \mu\text{m}$  de largo, y el pétalo de la izquierda mide aproximadamente  $8.5\ \mu\text{m}$  de ancho y  $9.5\ \mu\text{m}$  de largo.



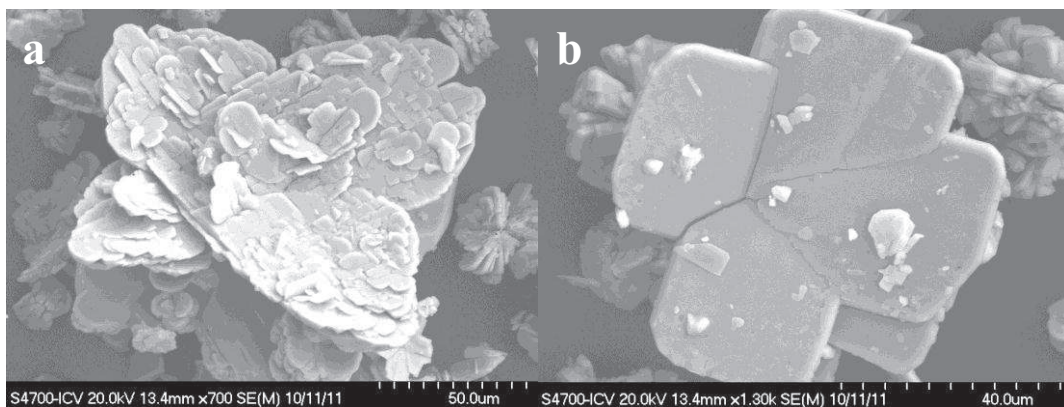
**Figura 4.14**—Micrografías de la muestra E2: a) aumento (800x); b) aumento (9000x).

En la Figura 4.14.a se observa un cristal grande formado por placas, y por granos pequeños, y en la Figura 4.14.b se observa a mayor escala partículas primarias en forma de placas.



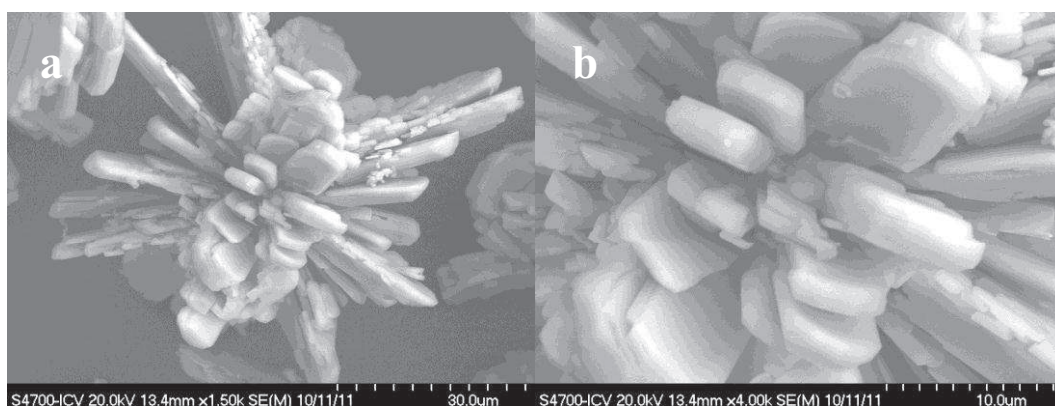
**Figura 4.15**–Micrografías de la muestra E2: a) aumento (11000x); b) aumento (3500x).

En la Figura4.15.a se observa que tanto en granos grandes como en granos pequeños, los cristales toman la forma de flores con cuatro pétalos. En la Figura4.15.b se observa a mayor escala el grano pequeño observado en la parte inferior derecha de la Figura 4.15.a. y se aprecia que está constituido por placas.



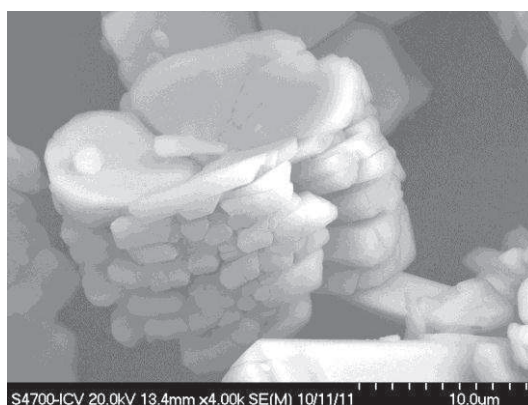
**Figura 4.16**–Micrografías de la muestra E2: a) aumento (700x); b) aumento (1300x).

En la Figura4.16.a se observa un grano grande en forma de flor, y en su superficie se observan granos pequeños de la misma forma que lo constituyen.



**Figura 4.17**–Micrografías de la muestra E2: a) aumento (1500x); b) aumento (4000x).

En la Figura 4.17.a se observa un grano grande de una forma diferente a los anteriores, en el cual se aprecia que está constituido de partículas primarias en forma de placas, que crecen de manera radial, las cuales se observan a mayor escala en la Figura 4.17.b.

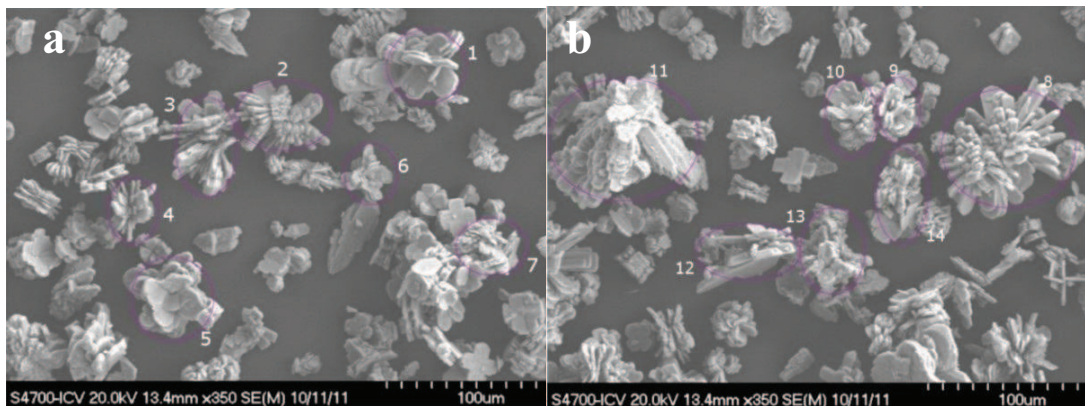


**Figura 4.18**–Micrografía de la muestra E2: aumento (4000x).

De manera que en la muestra E2 se observan cristales con distribución de tamaño heterogéneo y de morfología algo irregular, aunque cabe destacar que se observan cristales en forma de placas como partículas primarias, que conforman granos grandes y granos pequeños, los cuales tienen formas parecidas a flores de cuatro pétalos, y otras con una distribución radial de placas.

En la síntesis de E2 se observó cómo cambia y mejora la estructura cristalina respecto al primer ensayo. Al parecer, al añadir hidróxido de amonio en la síntesis se logra mejorar la estructura cristalina del fosfato de cinc, se observan estructuras más simétricas y placas mejor definidas.

Para realizar un análisis estadístico del tamaño de partícula se utilizaron las Figuras 4.19 a 4.23, en las cuales se han señalado las partículas de la muestra estadística seleccionada, numeradas y delimitadas por elipses de colores para facilitar el análisis.



**Figura 4.19**–Micrografías de la muestra E2: a) aumento (350x); b) aumento (350x).  
(Grano grande)

En las Figuras 4.19.a y 4.19.b se observan granos que se han denominado grandes con una morfología irregular y con distribución de tamaño heterogéneo, formados por la aglomeración de granos pequeños, o simplemente por la aglomeración de partículas primarias hasta formar un grano grande.

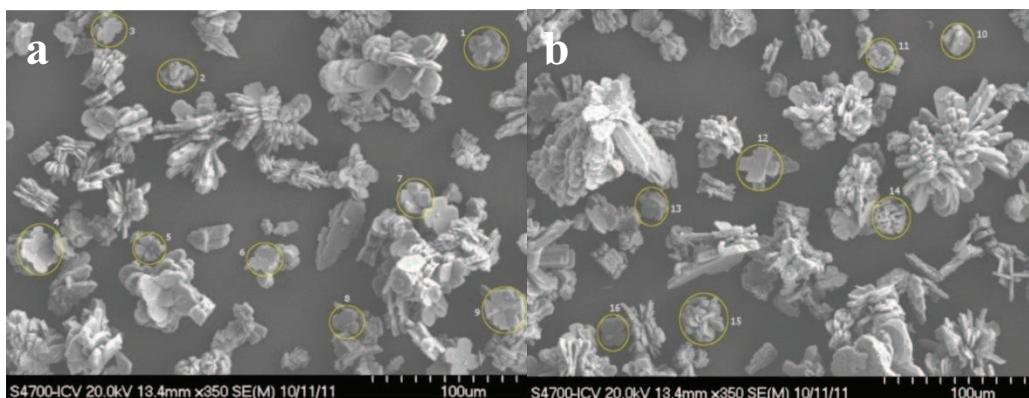
En la Tabla 4.6 se resumen los tamaños de partícula de grano grande para la muestra E2.



**Tabla 4.6-** Tamaño de partícula de grano grande E2

PARTÍCULA	ANCHO ( $\mu\text{m}$ )	LARGO ( $\mu\text{m}$ )
1	51	52
2	54	68
3	50	82
4	37	48
5	60	65
6	40	46
7	45	50
8	60	75
9	25	35
10	35	41
11	80	90
12	35	65
13	40	40
14	31	40
	$\mu = 45.93$ $\sigma = 14.45$	$\mu = 56.93$ $\sigma = 17.28$

Del análisis de los datos de tamaño de partícula, tanto en ancho como en largo, presentados en la Tabla 4.6, se obtiene que los granos grandes de la muestra E2 tienen un ancho medio de 45.93  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 14.45  $\mu\text{m}$ , y un largo medio de 56.93  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 17.28  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.20**–Micrografías de la muestra E2: a) aumento (350x); b) aumento (350x).  
(Grano pequeño)

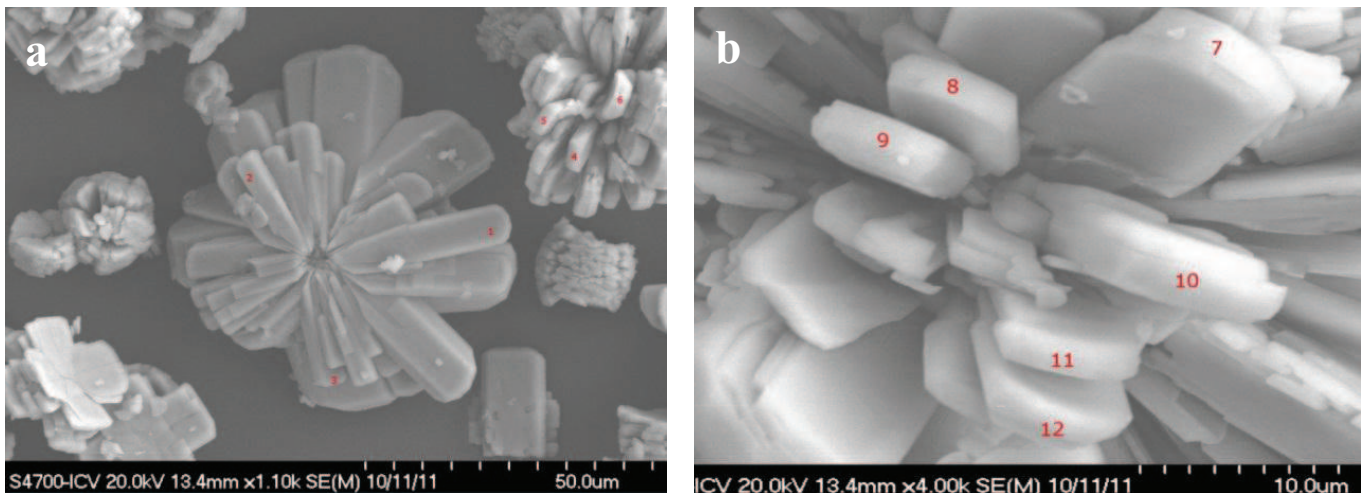
En las Figuras 4.20.a y 4.20.b se observan granos pequeños con una morfología irregular y con distribución de tamaño heterogéneo, formados por la aglomeración de partículas primarias, aunque se distingue la presencia de algunos granos parecidos a flores de cuatro pétalos, en ambas micrografías, y en la Figura 4.20.b se observan algunos granos similares a rosetones.

En la Tabla 4.7 se observan los tamaños de partícula de grano pequeño para la muestra E2, obtenidos de la Figura 4.20.

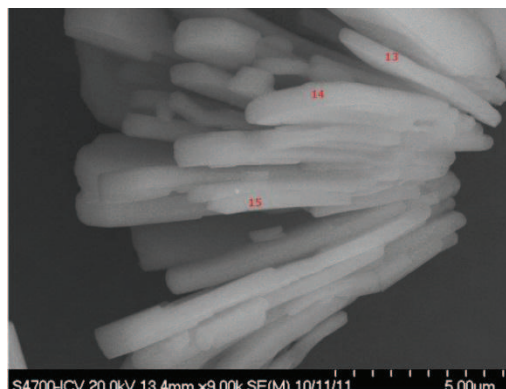
**Tabla 4.7-** Tamaño de partícula de grano pequeño E2

PARTÍCULA	ANCHO ( $\mu\text{m}$ )	LARGO ( $\mu\text{m}$ )
1	20	22
2	16	17
3	16	17
4	22	33
5	17	18
6	21	18
7	20	20
8	16	18
9	25	27
10	16	18
11	16	18
12	21	27
13	15	16
14	19	23
15	27	27
16	17	17
	$\mu = 19$ $\sigma = 3.54$	$\mu = 21$ $\sigma = 5$

Del análisis de los datos de tamaño de partícula, tanto en ancho como en largo, resumidos en la Tabla 4.7, se obtiene que los granos pequeños de la muestra E2 tienen un ancho medio de 19  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 3.54  $\mu\text{m}$ , y un largo medio de 21  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.21**–Micrografías de la muestra E2: a) aumento (1100x); b) aumento (4000x). (Partícula primaria mediana)



**Figura 4.22**–Micrografía de la muestra E2: aumento (9000x). (Partícula primaria mediana)

En la Figura 4.21.a, se observa en el centro un grano grande, el cual está conformado por partículas primarias medianas en forma de placas, que crecieron en forma radial, desde el centro. En las Figuras 4.21.b y 4.22 se observan partículas primarias en forma de placas, con distribución de tamaño más homogéneo.

En las Tablas 4.8 y 4.9 se muestran el ancho, largo y altura de los cristales, valores obtenidos de las Figuras 4.21 y 4.22. En las anteriores micrografías solo eran apreciables dos de las tres dimensiones, por ello en la primera tabla se especifica ancho y largo de las partículas primarias medianas y en la segunda tabla se especifica ancho y alto de las partículas primarias medianas.

**Tabla 4.8-** Tamaño de partícula primaria mediana E2 (ancho y largo)

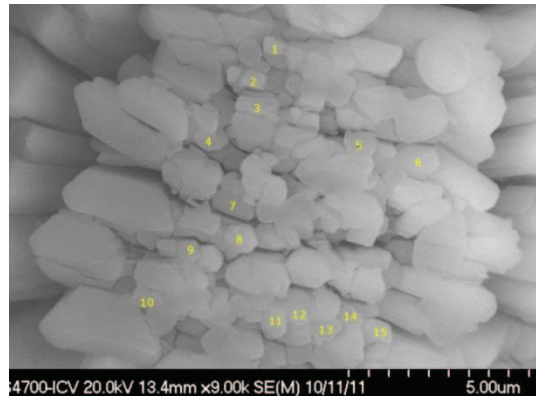
PARTÍCULA	ANCHO ( $\mu\text{m}$ )	LARGO ( $\mu\text{m}$ )
1	7.4	32.5
2	4.5	17.5
3	5	22

**Tabla 4.9-** Tamaño de partícula primaria mediana E2 (ancho y alto)

PARTÍCULA	ANCHO ( $\mu\text{m}$ )	ALTO ( $\mu\text{m}$ )
3	5	2
4	6	2.5
5	5.9	2.2
6	7.5	2.8
7	7	1.7
8	4.6	1.4
9	5	1.8
10	6	2.5
11	5.4	1.5
12	5.2	1.8
13	2.8	0.4
14	5	0.7
15	3.6	0.4
	$\mu = 5.39$ $\sigma = 1.3$	$\mu = 1.67$ $\sigma = 0.78$

Del análisis de los datos de tamaño de partícula, tanto en ancho como en alto, Tabla 4.9 se obtiene que las partículas primarias medianas de la muestra E2

tienen un ancho medio de  $5.39 \mu\text{m}$ , con una desviación estándar de  $1.3 \mu\text{m}$ , y un alto medio de  $1.67 \mu\text{m}$ , con una desviación estándar de  $0.78 \mu\text{m}$ .



**Figura 4.23**–Micrografía de la muestra E2: aumento (9000x). (Partícula primaria pequeña)

En la Figura 4.23 se observan algunas partículas primarias pequeñas en forma de placas, en las cuales es apreciable tan solo el ancho y el alto.

En la Tabla 4.10 se resumen los tamaños de partícula primaria pequeña para la muestra E2 obtenidos de la Figura 4.23.

Del análisis de los datos de tamaño de partícula, tanto en ancho como en alto, presentados en la Tabla 4.10, se obtiene que las partículas primarias pequeñas de la muestra E2 tienen un ancho medio de  $0.75 \mu\text{m}$ , con una desviación estándar de  $0.16 \mu\text{m}$ , y un alto medio de  $0.44 \mu\text{m}$ , con una desviación estándar de  $0.09 \mu\text{m}$ .

**Tabla 4.10**- Tamaño de partícula primaria pequeña E2

PARTÍCULA	ANCHO ( $\mu\text{m}$ )	ALTO ( $\mu\text{m}$ )
1	0.60	0.40
2	0.70	0.40
3	0.95	0.45
4	0.60	0.35
5	0.80	0.60
6	1	0.65
7	1	0.50
8	0.80	0.40
9	0.55	0.40
10	0.70	0.45
11	0.70	0.40
12	0.65	0.35
13	0.90	0.55
14	0.55	0.35
15	0.75	0.35
	$\mu = 0.75$ $\sigma = 0.16$	$\mu = 0.44$ $\sigma = 0.09$

### 4.3.3 MUESTRA E3

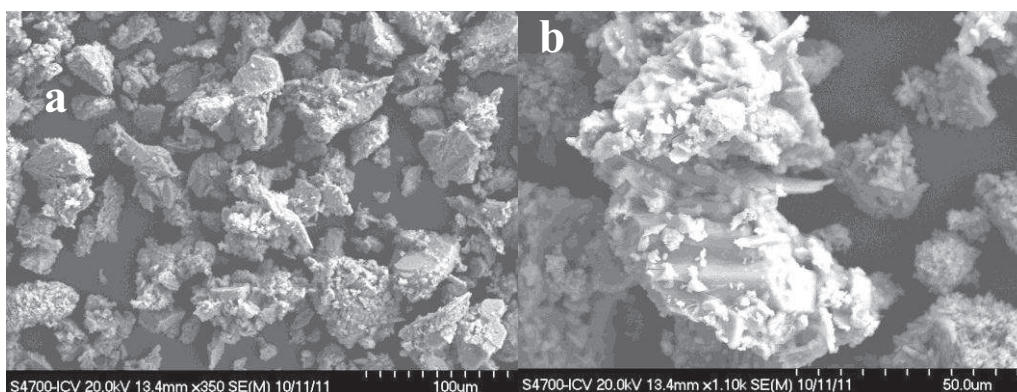
Para realizar el estudio del grado de aglomeración de las partículas del polvo cerámico de la muestra E3, se clasifican las uniones entre partículas de dicha muestra de acuerdo con la Tabla 4.11.

**Tabla 4.11-** Clasificación del polvo cerámico E3 según las uniones existentes entre sus partículas

UNIÓN ENTRE PARTICULAS	DESIGNACIÓN	TAMAÑO
------------------------	-------------	--------

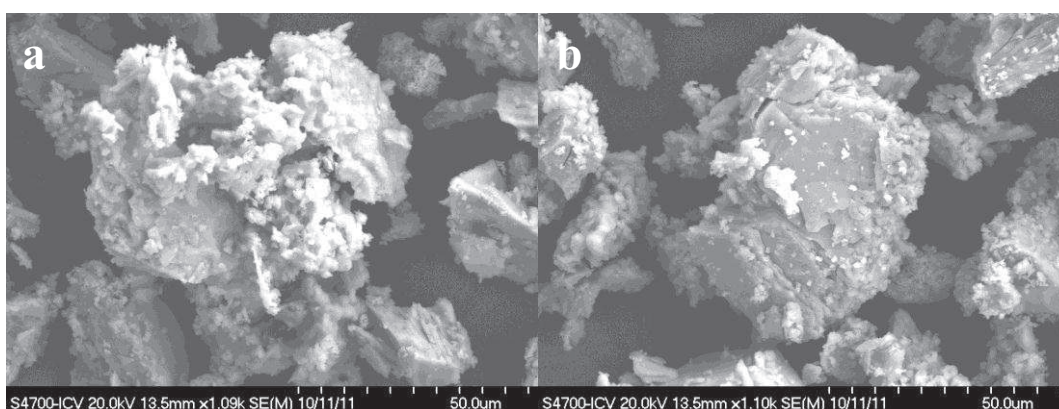
	Partícula primaria	$\leq 1 \mu\text{m}$ (en alguna dimensión)
Agregación de partículas primarias	Grano pequeño	$< 40 \mu\text{m}$ (en las dos dimensiones)
Agregación de granos pequeños	Grano grande	$> 40 \mu\text{m}$ (en alguna dimensión)

En las Figuras 4.24 a 4.28 se observan micrografías obtenidas por MEB a distintos aumentos de la muestra E3.

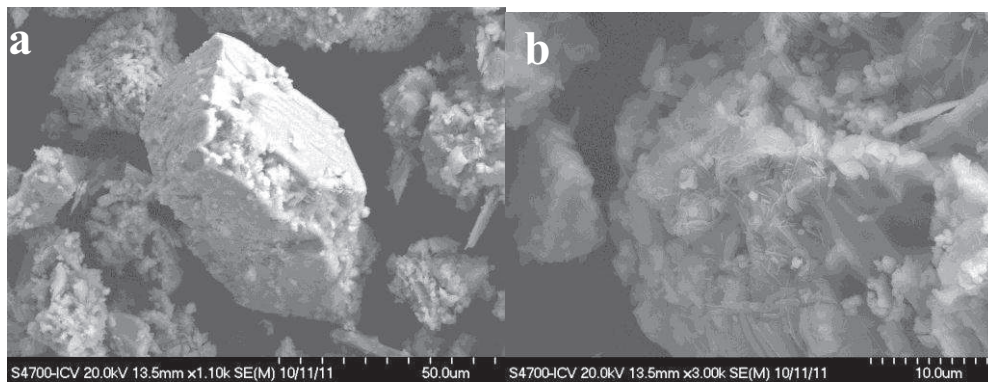


**Figura 4.24**–Micrografías de la muestra E3: a) aumento (350x); b) aumento (1100x).

En la Figura 4.24.a se pueden observar granos grandes y pequeños de morfología irregular, con superficies planas, aunque con partículas muy pequeñas de forma irregular sobre su superficie, lo cual se aprecia mejor en la Figura 4.24.b.

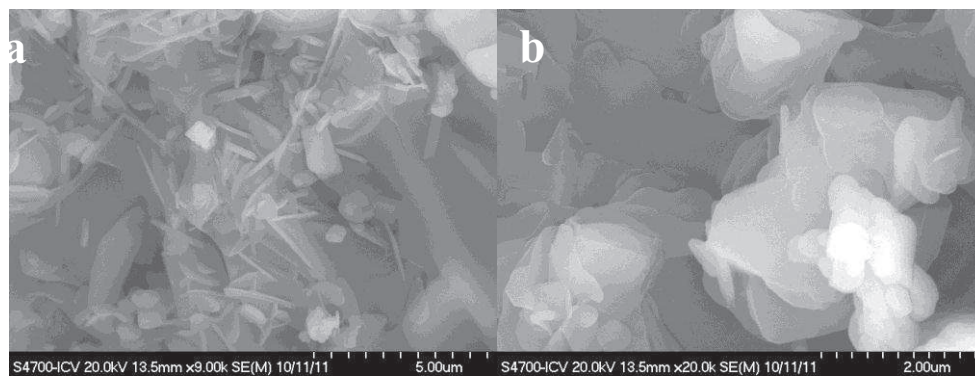


**Figura 4.25**–Micrografías de la muestra E3: a) aumento (1090x); b) aumento (1100x).



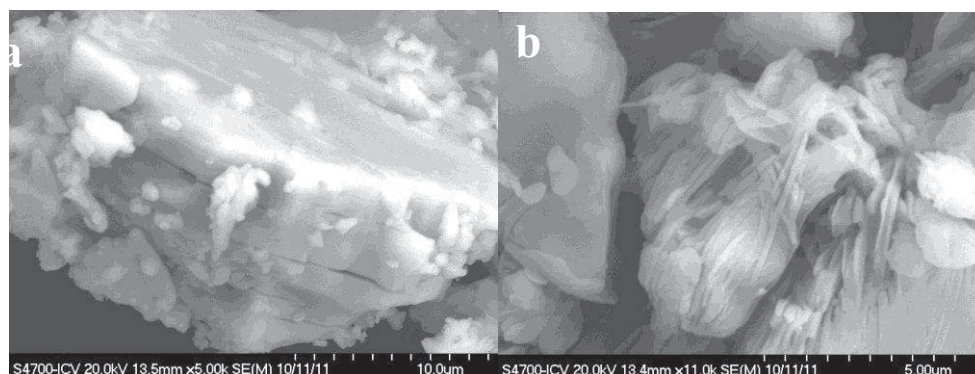
**Figura 4.26**–Micrografías de la muestra E3: a) aumento (1100x); b) aumento (3000x).

En las anteriores micrografías 4.25 y 4.26.a se aprecian granos grandes y pequeños, todos con partículas pequeñas irregulares en su superficie, las mismas que se observan a mayor escala en la Figura 4.26.b.



**Figura 4.27**–Micrografías de la muestra E3: a) aumento (9000x); b) aumento (20000x).

En las Figuras 4.27.a y 4.27.b se pueden observar partículas primarias en forma de hojuelas muy delgadas que se encuentran sobre la superficie de un grano.

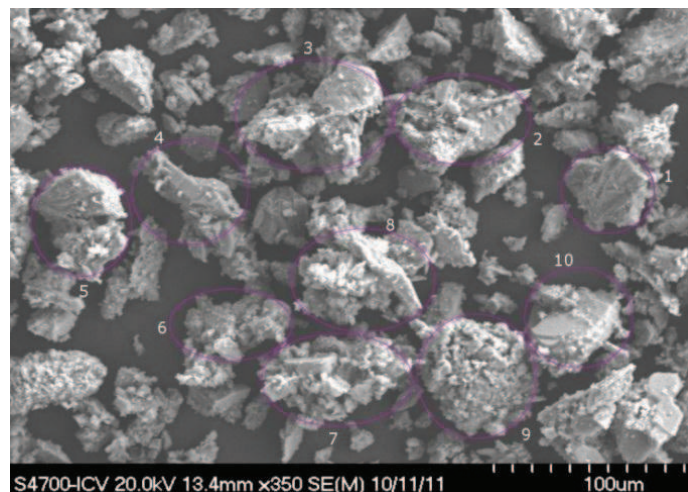




**Figura 4.28** –Micrografías de la muestra E3: a) aumento (5000x); b) aumento (11000x).

En la muestra E3 no se observan, como en E2, partículas de formas características, definidas, pero se observan superficies planas, es decir cristales de forma irregular, y se pueden observar también partículas primarias muy pequeñas en forma de hojuelas.

Para realizar un análisis estadístico del tamaño de partícula se utilizaron las Figuras 4.29, 4.30 y 4.31, en las cuales se señalan las partículas de la muestra estadística seleccionada, numeradas y delimitadas por elipses de colores para facilitar el análisis.



**Figura 4.29**–Micrografía de la muestra E3: aumento (350x). (Grano grande)

En la Figura 4.29, se observan granos grandes con una morfología irregular y con distribución de tamaño heterogéneo, los cuales parecen tener superficies planas, pero en su superficie se encuentran partículas muy pequeñas de forma irregular.

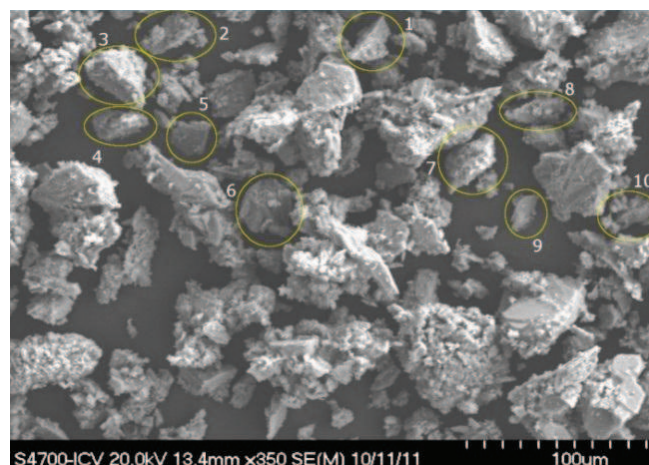
En la Tabla 4.12 se observan los tamaños de partícula de grano grande para la muestra E3, obtenidos de la Figura 4.29.

**Tabla 4.12-** Tamaño de partícula de grano grande E3

PARTÍCULA	ANCHO ( $\mu\text{m}$ )	LARGO ( $\mu\text{m}$ )
-----------	-------------------------	-------------------------

1	37	46
2	42	67
3	45	72
4	41	57
5	43	58
6	47	57
7	50	80
8	56	67
9	63	66
10	43	46
	$\mu = 46.7$ $\sigma = 7.76$	$\mu = 61.6$ $\sigma = 10.89$

Del análisis de los datos de tamaño de partícula, tanto en ancho como en largo, presentados en la Tabla 4.12, se obtiene que los granos grandes de la muestra E3 tienen un ancho medio de 46.7  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 7.76  $\mu\text{m}$ , y un largo medio de 61.6  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 10.89  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.30**–Micrografía de la muestra E3: aumento (350x). (Grano pequeño)

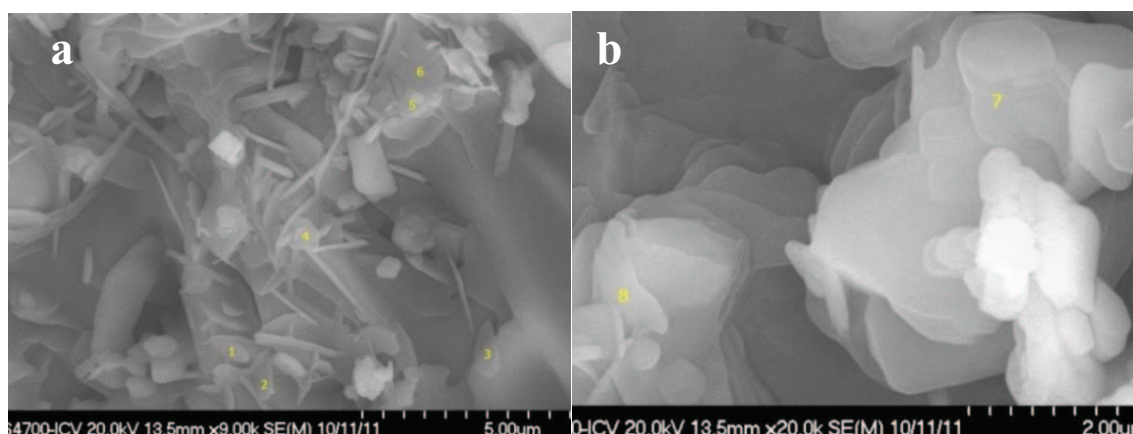
En la Figura 4.30, se observan granos pequeños con una morfología irregular y con distribución de tamaño heterogéneo, los cuales parecen tener superficies planas, pero en su superficie se encuentran partículas muy pequeñas de forma irregular.

En la Tabla 4.13 se observan los tamaños de partícula de grano pequeño para la muestra E1, obtenidos de la Figura 4.30.

**Tabla 4.13-** Tamaño de partícula de grano pequeño E3

PARTÍCULA	ANCHO ( $\mu\text{m}$ )	LARGO ( $\mu\text{m}$ )
1	15	23
2	18	33
3	28	30
4	18	31
5	20	23
6	29	33
7	24	26
8	15	34
9	15	21
10	17	24
	$\mu = 19.8$ $\sigma = 5.3$	$\mu = 27.8$ $\sigma = 4.91$

Del análisis de los datos de tamaño de partícula, tanto en ancho como en largo, presentados en la Tabla 4.13, se obtiene que los granos pequeños de la muestra E3 tienen un ancho medio de 19.8  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 5.3  $\mu\text{m}$ , y un largo medio de 27.8  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 4.91  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.31**–Micrografías de la muestra E3: a) aumento (9000x); b) aumento (20000x).  
(Partícula primaria)

En las Figuras 4.31.a y 4.31.b se observan partículas primarias en forma de hojuelas delgadas de morfología irregular. En la Figura 4.31.a, se observan muchas hojuelas en las que sólo se pueden apreciar el ancho y el alto.

En la Tabla 4.14 se observan los tamaños de partícula primaria para la muestra E3, obtenidos de la Figura 4.31.

Del análisis de los datos de tamaño de partícula, tanto en ancho como en largo, recogidos en la Tabla 4.14, se obtiene que las partículas primarias de la muestra E3 tienen un ancho medio de 0.72  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 0.21  $\mu\text{m}$ , y un largo medio de 0.95  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 0.26  $\mu\text{m}$ , además se puede apreciar que el alto de las hojuelas va desde 0.02  $\mu\text{m}$  hasta 0.13  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 4.14**- Tamaño de partícula primaria E3

PARTÍCULA	ANCHO ( $\mu\text{m}$ )	LARGO ( $\mu\text{m}$ )
1	0.5	0.77
2	0.4	0.85
3	0.65	1.3
4	0.75	0.55
5	0.65	0.8
6	1	1.25
7	0.85	1.1
8	0.95	1
	$\mu = 0.72$ $\sigma = 0.21$	$\mu = 0.95$ $\sigma = 0.26$

Las condiciones en las que ocurre la reacción de precipitación, como temperatura, tiempo, pH, concentración y presencia de aditivos pueden inducir un cambio morfológico energéticamente favorable en las estructuras cristalinas. Se ha reportado que la presencia de moléculas orgánicas puede desencadenar la acumulación de cristales en núcleos poliédricos; esta estructura de núcleos poliédricos minimiza la energía libre del sistema. La reducción en la energía de superficie es la principal fuerza impulsora para el crecimiento cristalino y la morfología es controlada por la reducción adicional de energía debido a la minimización del área de las caras con alta energía de superficie. Entonces para minimizar la energía libre del sistema los núcleos cristalinos pueden tender a acumularse en una configuración de múltiples núcleos en los cuales pueden crecer otras estructuras hasta adquirir formas esféricas o similares a una flor. (Peiteado et al., 2010)

En la segunda síntesis se observa precisamente esto, que los cristales tienen formas parecidas a flores de cuatro pétalos, y otras con una distribución radial de placas. Esta morfología característica se debe entonces a la minimización de energía de superficie. En la muestra E2 se observa mucho mejor la microestructura de las partículas que en las otras síntesis.

En la primera síntesis se observa estructuras con una distribución aún más heterogénea e irregular que en la segunda síntesis. En la tercera síntesis se observan, en cambio, placas muy delgadas a manera de hojuelas y se mantiene una distribución irregular.

La Tabla 4.15 es una tabla comparativa de tamaño de partícula para los tres métodos utilizados en la síntesis de fosfato de cinc.

**Tabla 4.15-** Tabla comparativa de tamaño de partícula

ENSAYO	PARTÍCULA PRIMARIA		GRANO PEQUEÑO		GRANO GRANDE	
	Ancho( $\mu\text{m}$ )	Largo( $\mu\text{m}$ )	Ancho( $\mu\text{m}$ )	Largo( $\mu\text{m}$ )	Ancho( $\mu\text{m}$ )	Largo( $\mu\text{m}$ )
E1	2	5,38	18,6	24,28	38,46	49,23

E2	Mediana	5,39	--	19	21	45,93	56,93
	Pequeña	0,75	--				
E3		0,72	0,95	19,8	27,8	46,7	61,6

Además, cabe mencionar que el alto promedio de las partículas primarias medianas de la muestra E2 es de 1.67  $\mu\text{m}$ , de las partículas primarias pequeñas de la muestra E2 es de 0.44  $\mu\text{m}$  y que las partículas primarias de la muestra E3 tienen un alto de las hojuelas que va desde 0.02  $\mu\text{m}$  hasta 0.13  $\mu\text{m}$ . Siendo el alto la dimensión más pequeña apreciable en estos dos ensayos, E2 y E3.

Del análisis comparativo de tamaño de partícula, Tabla 4.15 se concluye que las partículas primarias más pequeñas se obtienen en el tercer ensayo, E3, ya que en sus tres dimensiones, ancho medio, largo medio y alto medio, no sobrepasan 1  $\mu\text{m}$ . En E2 también se obtuvieron partículas primarias pequeñas con un alto medio y ancho medio menor que 1  $\mu\text{m}$ . El tamaño de grano pequeño no difiere en gran medida para ninguno de los tres ensayos, aunque el largo medio de las partículas en E3 es un poco mayor.

El tamaño de grano grande tampoco difiere en gran medida para E1, E2 y E3, aunque en E3 el largo medio de las partículas sí es mayor.

En los dos primeros ensayos se parte de los mismos precursores: ácido fosfórico y acetato de cinc. En E2 se añade agente precipitante, hidróxido de amonio, y se observa una reducción en tamaño de partícula de grano pequeño y de partícula primaria, sobre todo para las partículas primarias de E2, ensayo en el cual se incluyó el proceso de lavado.

En el tercer ensayo se parte de acetona, óxido de cinc y ácido fosfórico, obteniéndose partículas primarias, hojuelas muy delgadas, con dimensiones menores que 1  $\mu\text{m}$ . Pero aumentan las dimensiones de grano grande respecto a los otros métodos. En este ensayo también se realizó un lavado del sólido precipitado.

#### 4.4 ANÁLISIS QUÍMICO SEMICUANTITATIVO

Con el análisis químico cuantitativo de una muestra se determina en qué relaciones cuantitativas se encuentran los componentes de la sustancia. (Kreshkov, 1985-2)

En esta sección se realiza un análisis de composición porcentual en peso para los elementos constituyentes del fosfato de cinc tetrahidratado,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , a partir de los datos obtenidos de los espectros EDS para las muestras de todos los ensayos, indicados en las Figuras 4.32 hasta 4.40.

En la Tabla 4.16 se indica la masa molar para los elementos constituyentes de la hopeita, así como su masa molar.

**Tabla 4.16-**Masa molecular de elementos y compuestos utilizados para el análisis semicuantitativo.

ELEMENTO/ COMPUESTO	MASA MOLAR (g/mol)
H	1.008
P	30.97
O	15.99
Zn	65.37
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	458.1

A partir de los datos de la Tabla 4.16 se calcula la composición porcentual de P, Zn, O e H para la hopeita, según la ecuación [1.32]. Los resultados se muestran en la Tabla 4.17.

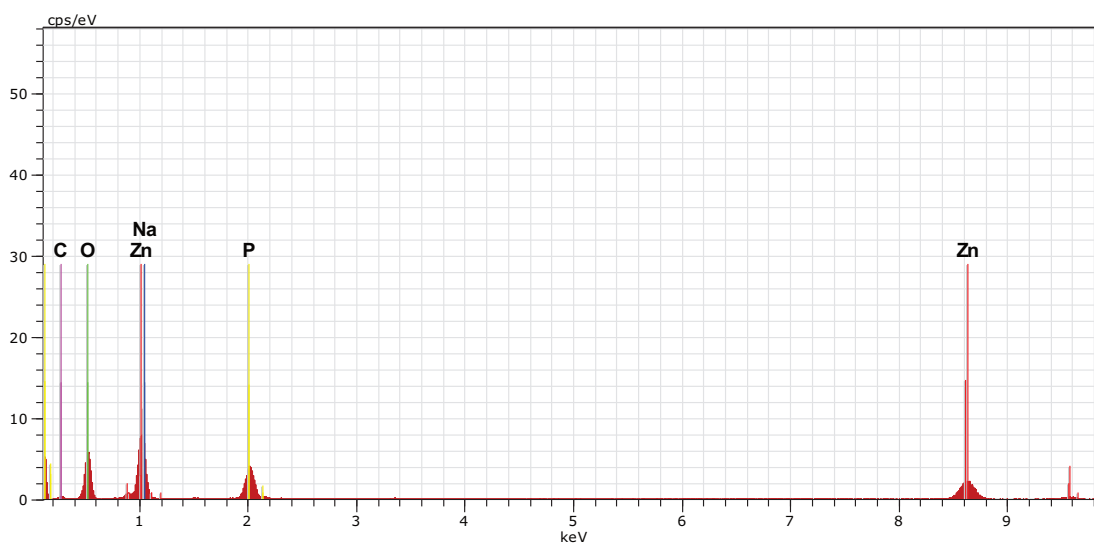
**Tabla 4.17-**Composición porcentual de la hopeita.

COMPUESTO	%O	%P	%Zn	%H
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	41.91	13.52	42.81	1.76

Para los tres ensayos se normalizó la composición porcentual de las muestras y de la hopeita como se indica en el Anexo 2.

#### 4.4.1 MUESTRA E1

Para el análisis químico de la muestra E1 se utilizaron los datos de la Tabla 4.18.



**Figura 4.32**–Espectro EDS de la muestra sólida E1.

A partir del espectro EDS se obtienen resultados semicuantitativos de E1, los cuales se observan en la Tabla 4.18

**Tabla 4.18** - Resultados cuantitativos obtenidos del espectro de EDS de la muestra E1.

E1	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
O	8	K-series	33.55	41.25	59.03	4.1
Zn	30	L-series	29.25	35.96	12.59	2
P	15	K-series	8.55	10.51	7.77	0.4
C	6	K-series	7.49	9.2	17.54	1.4
Na	11	K-series	2.5	3.07	3.06	0.2
Total:			81.34	100	100	



En la Tabla 4.19 se presentan los resultados.

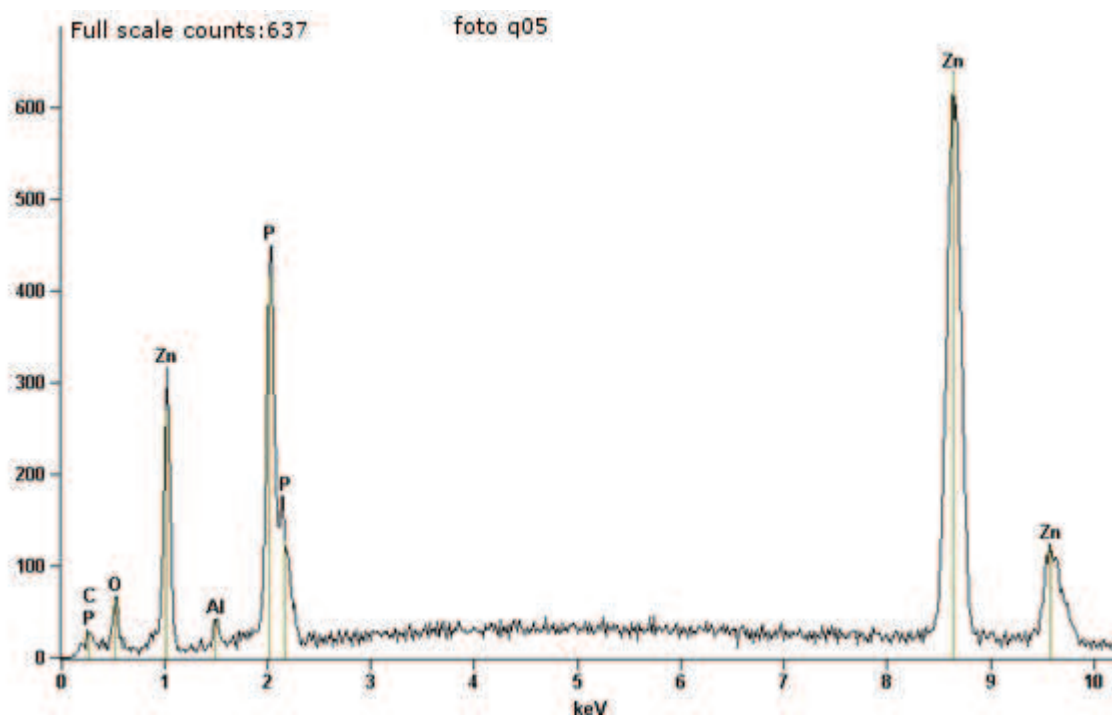
**Tabla 4.19-**Composición porcentual de la muestra E1, y error respecto a la hopeita.

ELEMENTO	%E	ERROR
O	47.02	0.1023
P	11.98	0.0592
Zn	40.99	0.1296

En la primera síntesis se puede ver una gran concordancia entre su composición porcentual y la composición porcentual de la hopeita, Tabla 4.17 por lo que se tiene un error relativamente pequeño.

#### 4.4.2 MUESTRA E2

Para el análisis químico de la muestra E2 se utilizaron los datos de las Tablas 4.20 a 4.25, indicadas a continuación. Se normalizó la composición porcentual de E2 de cada una de las fotos y se promediaron estos valores.

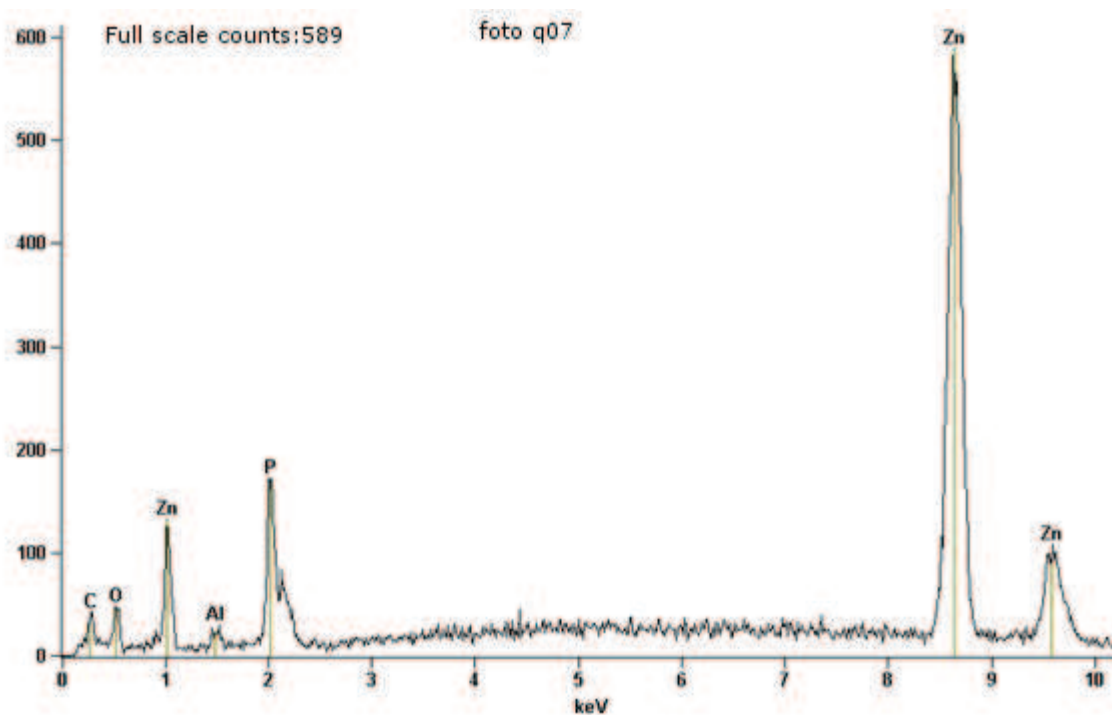


**Figura 4.33**—Espectro EDS de la muestra sólida E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.12.b).

A partir del espectro EDS se obtienen resultados semicuantitativos de E2, los cuales se observan en la Tabla 4.20.

**Tabla 4.20** - Resultados cuantitativos obtenidos del espectro de EDS de la muestra E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.12.b).

ELEMENT LINE	NET COUNTS	WEIGHT %	ATOM %	COMPND %
O K	319	29.92	59.38	--
P K	3304	12.21	12.51	27.97
Zn K	10892	57.87	28.1	72.03
Total		100	100	100

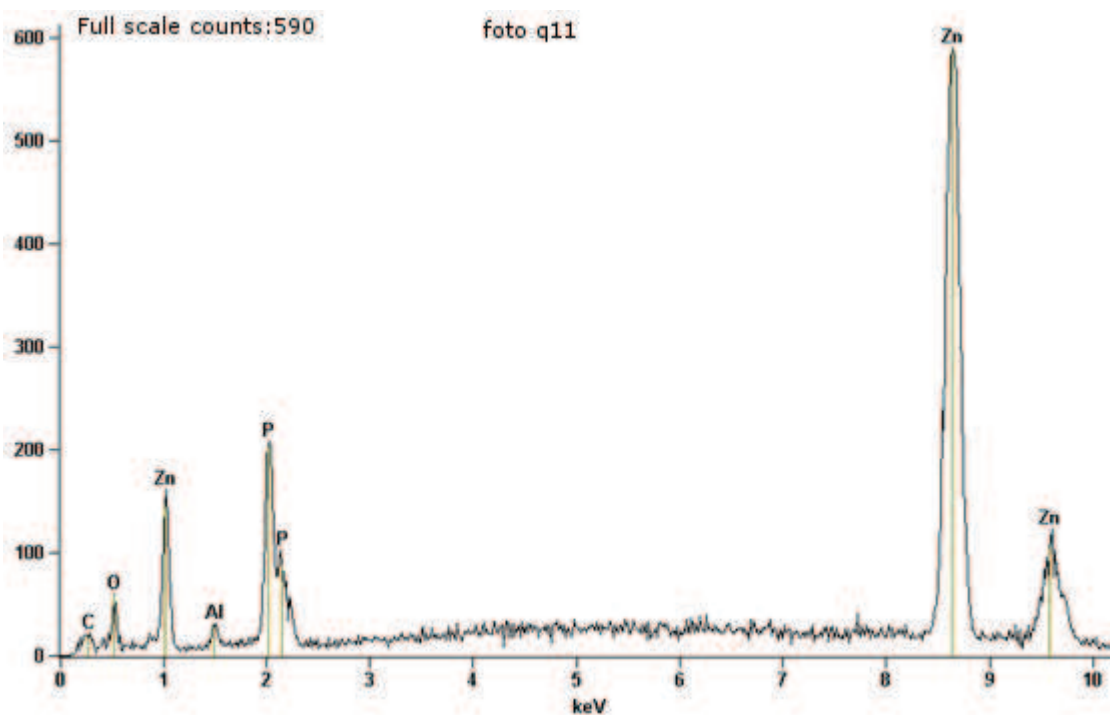


**Figura 4.34**–Espectro EDS de la muestra sólida E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.13.b).

A partir del espectro EDS se obtienen resultados semicuantitativos de E2, los cuales se observan en la Tabla 4.21.

**Tabla 4.21**- Resultados cuantitativos obtenidos del espectro de EDS de la muestra E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.13.b).

ELEMENT LINE	NET COUNTS	WEIGHT %	ATOM %	COMPND %
O K	199	24.92	55.39	--
P K	1165	6.26	7.18	14.34
Zn K	10076	68.82	37.43	85.66
Total		100	100	100

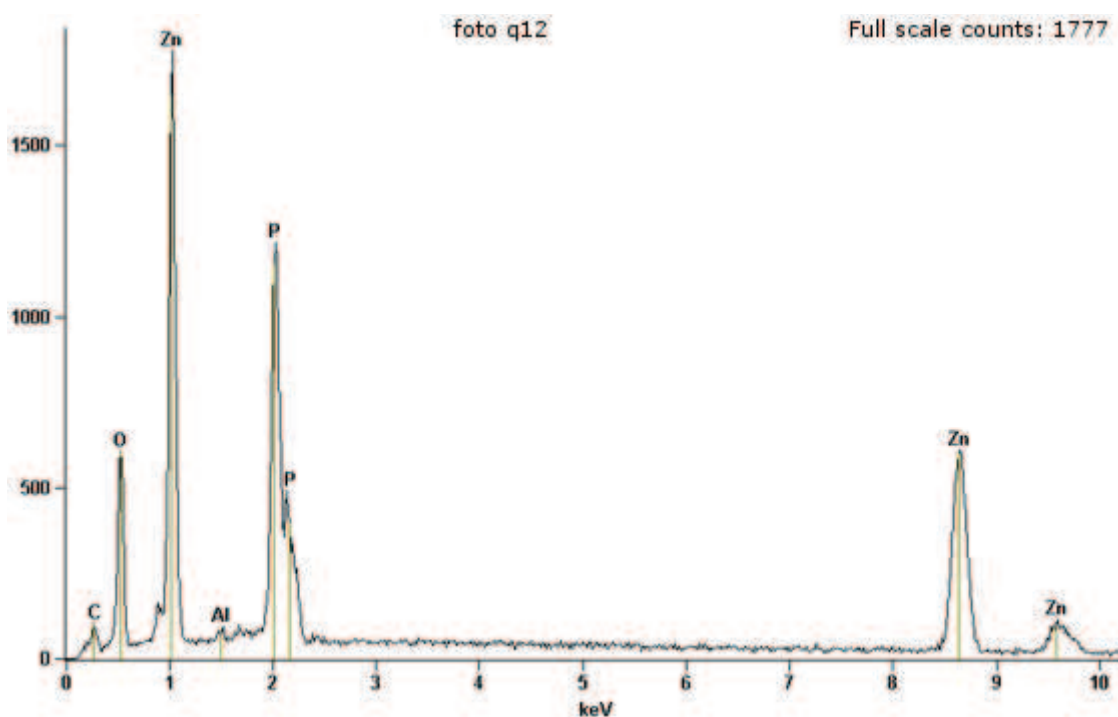


**Figura 4.35**–Espectro EDS de la muestra sólida E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.15.b).

A partir del espectro EDS se obtienen resultados semicuantitativos de E2, los cuales se observan en la Tabla 4.22.

**Tabla 4.22** Resultados cuantitativos obtenidos del espectro de EDS de la muestra E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.15.b).

ELEMENT LINE	NET COUNTS	WEIGHT %	ATOM %	COMPND %
O K	203	26.54	56.41	--
Al K	175	1.7	2.15	3.22
P K	1545	7.14	7.84	16.35
Zn K	10719	64.61	33.6	80.43
Total		100	100	100

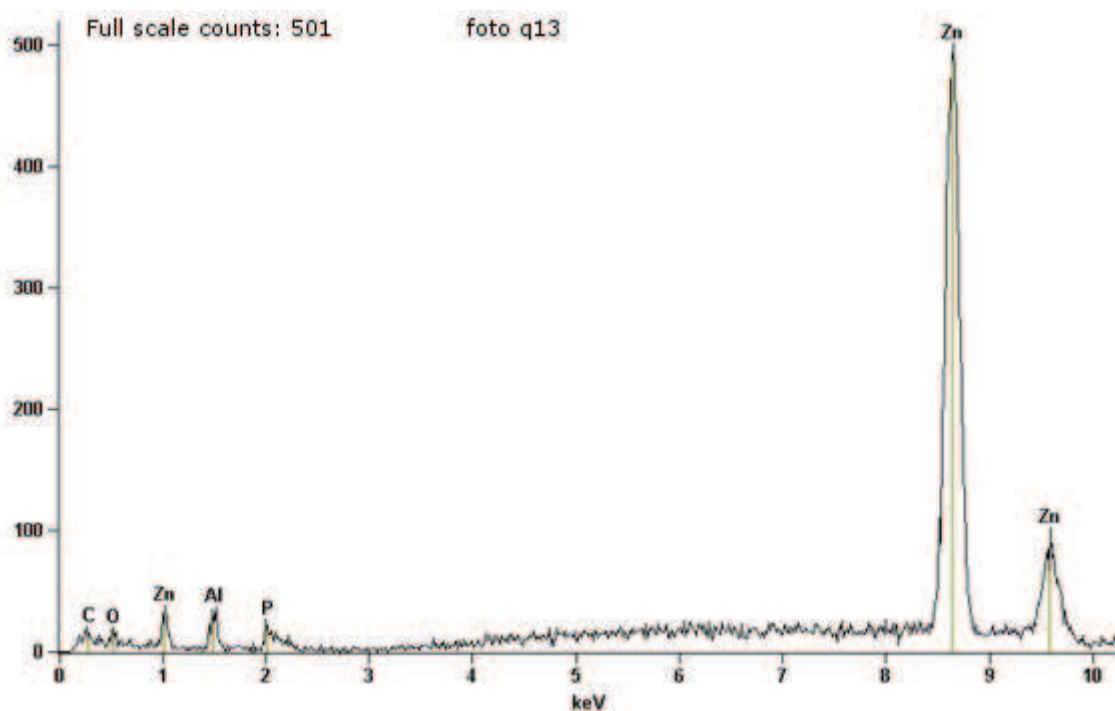


**Figura 4.36**–Espectro EDS de la muestra sólida E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.16.a).

A partir del espectro EDS se obtienen resultados semicuantitativos de E2, los cuales se observan en la Tabla 4.23.

**Tabla 4.23**- Resultados cuantitativos obtenidos del espectro de EDS de la muestra E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.16.a).

ELEMENT LINE	NET COUNTS	WEIGHT %	ATOM %	COMPND %
O K	3494	37.15	63.73	--
Al K	123	0.59	0.6	1.12
P K	9095	20.43	1811	46.82
Zn K	10590	41.82	17.56	52.06
Total		100	100	100

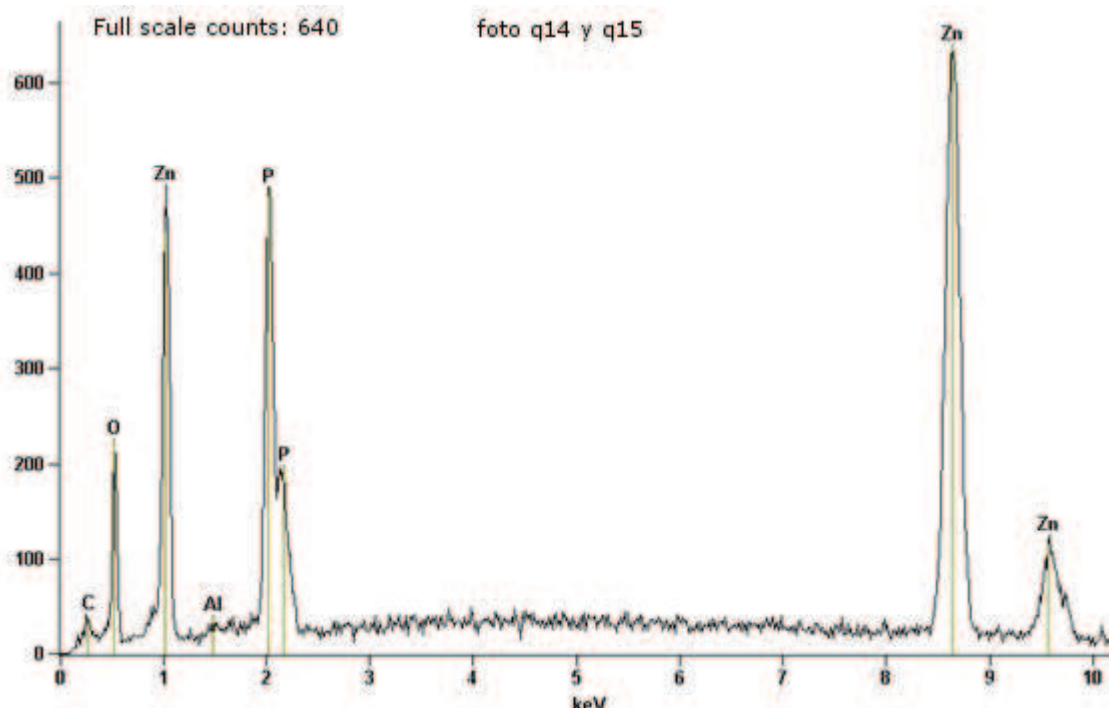


**Figura 4.37**–Espectro EDS de la muestra sólida E2, de la zona que se presenta en laFigura 4.16.b).

A partir del espectro EDS se obtienen resultados semicuantitativos de E2, los cuales se observan en la Tabla 4.24.

**Tabla 4.24** - Resultados cuantitativos obtenidos del espectro de EDS de la muestra E2,de la zona que se presenta en la Figura4.16.b).

ELEMENT LINE	NET COUNTS	WEIGHT %	ATOM %	COMPND %
O K	55	22.1	51.95	--
Al K	221	3.25	4.53	6.14
P K	127	0.9	1.09	2.06
Zn K	8875	73.75	42.43	91.8
Total		100	100	100



**Figura 4.38**–Espectro EDS de la muestra sólida E2, de la zona que se presenta en laFigura4.17 a) y b).

A partir del espectro EDS se obtienen resultados semicuantitativos de E2, los cuales se observan en la Tabla 4.25.

**Tabla 4.25** - Resultados cuantitativos obtenidos del espectro de EDS de la muestra E2, de la zona que se presenta en la Figura 4.17 a) y b).

ELEMENT LINE	NET COUNTS	WEIGHT %	ATOM %	COMPND %
O K	989	30.34	59.6	--
Al K	50	0.37	0.43	0.7
P K	3656	12.47	12.65	28.57
Zn K	11501	56.83	27.32	70.73
Total		100	100	100

En la Tabla 4.26 se presentan los resultados.

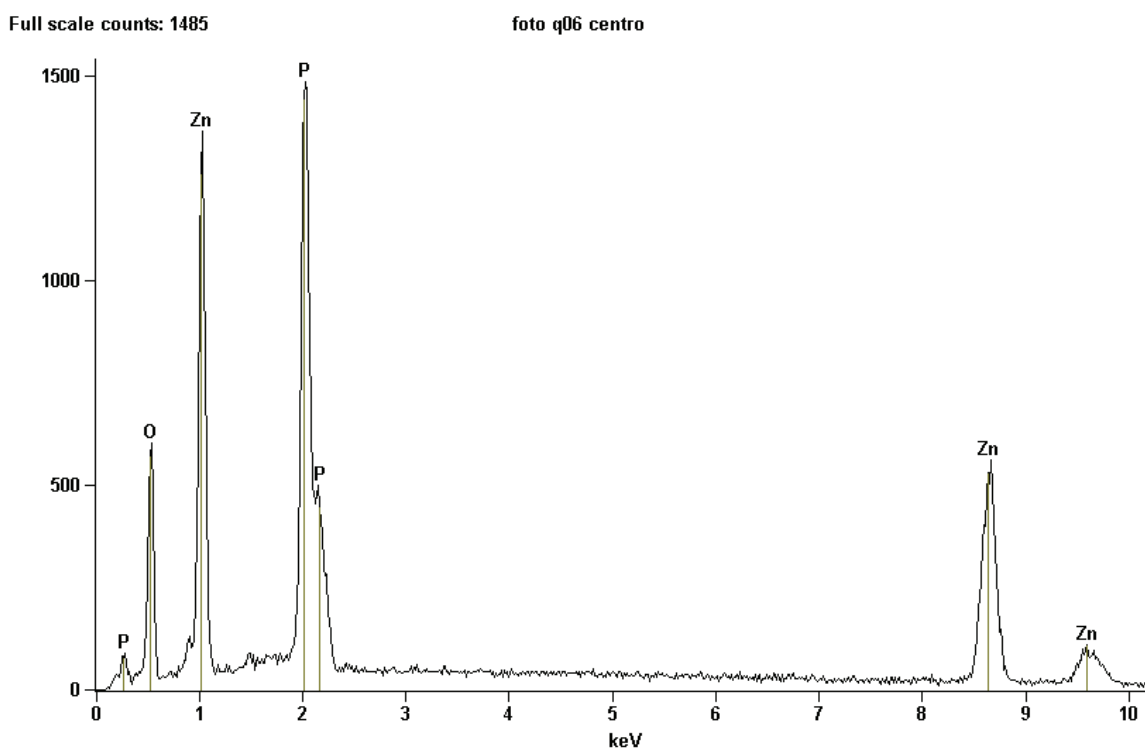
**Tabla 4.26**-Composición porcentual de la muestra E2, y error respecto a la hopeita.

ELEMENTO	%E	ERROR
O	28.75	0.3260
P	9.955	0.2767
Zn	61.29	0.4066

Se puede ver poca concordancia entre su composición porcentual y la composición porcentual de la hopeita, en este caso se tiene un error mayor que para la muestra E1.

#### 4.4.3 MUESTRA E3

Para el análisis químico de la muestra E3 se utilizaron los datos de las Tablas 4.27 y 4.28, indicadas a continuación. Se normalizó la composición porcentual de E3 de cada una de las fotos y se promediaron estos valores.



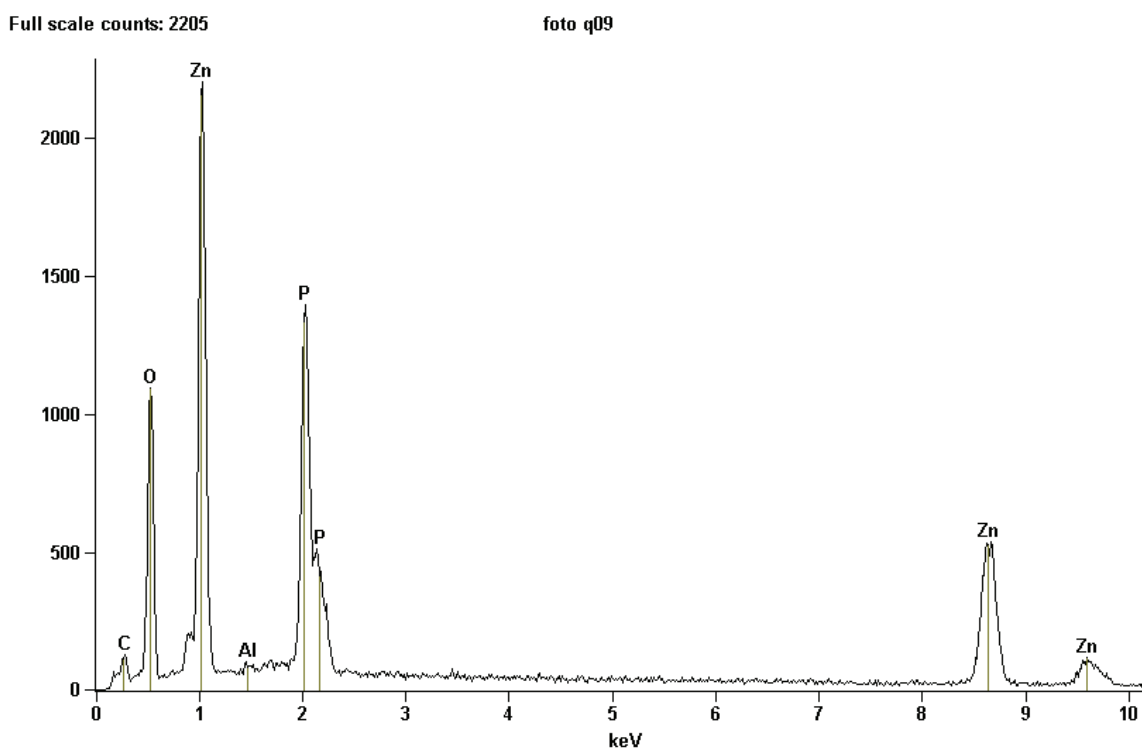
**Figura 4.39**– Espectro EDS de la muestra sólida E3, de la zona que se presenta en laFigura4.27.a).

A partir del espectro EDS se obtienen resultados semicuantitativos de E3, los cuales se observan en la Tabla 4.27.

**Tabla 4.27**- Resultados cuantitativos obtenidos del espectro de EDS de la muestra E3,de la zona que se presenta en la Figura4.27.a).

ELEMENT LINE	NET COUNTS	WEIGHT %	ATOM %	COMPND %
P K	12079	44.18	62.56	44.18
Zn K	9053	55.82	37.44	55.82
Total		100	100	100





**Figura 4.40**–Espectro EDS de la muestra sólida E3, de la zona que se presenta en laFigura4.28.b).

A partir del espectro EDS se obtienen resultados semicuantitativos de E3, los cuales se observan en la Tabla 4.28.

**Tabla 4.28** - Resultados cuantitativos obtenidos del espectro de EDS de la muestra E3, de la zona que se presenta en la Figura4.28.b).

ELEMENT LINE	NET COUNTS	WEIGHT %	ATOM %	COMPND %
O K	6289	38.69	64.65	--
P K	10539	22.64	19.54	51.87
Zn K	9601	38.67	15.81	48.13
Total		100	100	100

En la Tabla 4.29 se presentan los resultados.

**Tabla 4.29-**Composición porcentual de la muestra E3, y error respecto a la hopeita.

ELEMENTO	%E	ERROR
O	38.69	0.0931
P	22.64	0.6448
Zn	38.67	0.1126

Se puede ver cierta concordancia entre su composición porcentual y la composición porcentual de la hopeita, en este caso se tiene un error pequeño para el O y Zn, pero grande para el P.

De la comparación del análisis químico semicuantitativo para los tres ensayos se puede concluir que el ensayo en el que se presenta un error menor en la composición porcentual es el primer ensayo. Aunque se aprecian errores relativamente pequeños en la composición porcentual de las muestras respecto a la composición porcentual teórica de O, P y Zn para E1 y para el O y Zn en E3. Mientras que en E2 se observan errores mayores en la composición porcentual. Cabe mencionar que estos errores pueden deberse a las fotografías que fueron tomadas de cada ensayo, pueden no ser muestras representativas, pero como se contaba solamente con pocas fotografías no se puede hacer un análisis estadístico ni una afirmación definitiva acerca de la composición porcentual. La técnica EDS se utiliza para identificar los elementos presentes en la muestra, es común obtener resultados dispersos respecto a composición porcentual. Del análisis de los datos disponibles se puede mencionar que al parecer en la precipitación simple así como en el método de precipitación controlada se obtiene una mayor concordancia en la composición porcentual respecto al ensayo a partir de óxido de cinc y ácido fosfórico.

## 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 CONCLUSIONES

- Se sintetizó polvo cerámico de fosfato de cinc tetrahidratado a partir de acetato de cinc y ácido fosfórico, utilizando tanto el método de precipitación simple como el método de precipitación controlada (MPC).
- Se sintetizó polvo cerámico de fosfato de cinc tetrahidratado a partir de óxido de cinc y ácido fosfórico también por precipitación simple.
- Debido a la baja solubilidad del fosfato de cinc en agua, al mezclar las soluciones de los compuestos precursores ocurre la reacción de precipitación rápidamente. Incluso cuando se trabaja con concentraciones muy bajas de los precursores.
- Se encontró una disminución en el tamaño de partícula entre el método de precipitación controlada y el primer método, precipitación simple.
- Se determinó que en el segundo método, (MPC) que con una alta concentración de hidróxido de amonio mejora el tamaño de partícula y la estructura cristalina respecto al método de precipitación simple. Esto también puede deberse a que el fosfato de cinc tiene cierto grado de solubilidad en hidróxido de amonio, lo cual pudo haber influido en el proceso de crecimiento cristalino, haciendo que las partículas obtenidas sean más pequeñas.
- Se encontró que el tamaño medio de partícula primaria para la síntesis a través de precipitación simple de los compuestos precursores metal-orgánicos fue de 2  $\mu\text{m}$  de ancho y 5.38  $\mu\text{m}$  de largo.
- Se encontró que el tamaño medio de partícula primaria pequeña para la síntesis a través del método de precipitación controlada utilizando precursores metal-orgánicos fue de 0.75  $\mu\text{m}$  de ancho y 0.44  $\mu\text{m}$  de alto.
- Se encontró que el tamaño medio de partícula primaria para la síntesis usando como uno de los precursores óxido de cinc fue de 0.72  $\mu\text{m}$  de ancho, 0.95  $\mu\text{m}$  de largo. 0.02  $\mu\text{m}$  de alto.

## 5.2 RECOMENDACIONES

- Realizar un ensayo utilizando el método de precipitación controlada pero usando un agente precipitante distinto al hidróxido de amonio, para analizar la influencia del mismo en la síntesis de hopeita.
- Incluir un análisis de conductividad de los ensayos realizados por MPC para así poder realizar un mejor análisis de la presencia de sales en la solución.
- Para el análisis semicuantitativo de las muestras solicitar una mayor cantidad de fotografías que puedan constituir una muestra representativa.
- Analizar la influencia del número de lavados y tiempo de envejecimiento en futuros ensayos para la obtención de fosfato de cinc por distintos métodos químicos.

## REFERENCIAS

- Avila, H., Cruz, A., Villegas, M., Caballero, A., Rodriguez J. (2004). Estudio comparativo de dos métodos de síntesis para La obtención de polvos cerámicos de ZnO-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO . Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43 (4), 740-744.
- Ararat, C., Varela, J., Rodriguez, J. (2005). Uso de métodos químicos para obtener polvos cerámicos del sistema (Sn, Ti)O<sub>2</sub>. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44 (4), 215-222.
- Boonchom, B., Baitahe, R., Kongtaweelert, S., Vittayakorn, N. (2010). Kinetics and Thermodynamics of Zinc Phosphate Hydrate Synthesized by a Simple Route in Aqueous and Acetone Media. Ind. Eng. Chem. Res. 49, 3571-3576.
- Callister, W. Materials Science and Engineering. An introduction. (2007). John Wiley & Sons, Inc. United States of America.
- Corrosion Testing Laboratories, Inc, Introduction. (2011). <http://www.corrosionlab.com/facilities/eds.htm>. (Noviembre 2011)
- Chang, R. (2002). Química. Séptima Edición. Mc Graw Hill. Colombia.
- Cobo, J., Villaquiran, C., Scian, A., Rodríguez, J. (2006). Síntesis de Nanopartículas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O: Estudio de los mecanismos de formación de las partículas. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 26 (2), 95-106.
- Daniels, F., Alberty. R. (1989). Físicoquímica. Compañía Editorial Continental. S.A. México. D.F.
- Flaschka, H., Barnard, A., Sturrock, P. F. (1980). Química Analítica Cuantitativa. Vol I. México. D.F.

Fokin, V., Zanotto, E., Yuritsyn, N., Schmelzer, J. (2006). Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 2681–2714

Grzmil, B., Lubkowski, Kic and K. (2007). Studies on obtaining of Zinc Phosphate nanomaterials. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 14, 46-48

Guozhong, C. (2007). *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College Press. London.

Guzmán, J., Pérez, H., Trejo, J., Viveros, T. (2002). Efecto del método de preparación en las propiedades de los óxidos mixtos de Zr-Ti. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 1, 29-36.

Herrera, E. (2009) 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 de Titulación previo a la obtención del Título de Ingeniera Química, EPN, Quito, Ecuador.

Herguth Laboratories, Inc. “Applications of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) to Practical Tribology Problems” <http://www.herguth.com/technical/sem.pdf>. (Noviembre 2011)

Jenkins, D., Snoeyink, L. (1990). *Química del agua*. Editorial Limusa. México.

Jung, S.H., Oh, E., Shim, D., Park, D.H., Cho, S., Lee, B. R., Jeong, Y.U. Lee, K.H., Jeong, S.H. (2009) Sonochemical Synthesis of Amorphous Zinc Phosphate Nanospheres. *Bull. Korean. Chem. Soc.* 30, 10, 2280-2282.

Kim, S.J, Yoon, H.H, Park, S.J, Park, Y.S, Choi, H.W. (2008) Synthesis of Nanocrystalline  $ZnGa_2O_4$  Phosphor with Different Concentrations via a Precipitation Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 1, 784-786

Kimura, T., Miura, Y., Fuse, K. (2005). Texture Development in Barium Titanate and PMN-PT using Hexabarium 17-Titanate Heterotemplates. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2, (1), 15-53

Kreshkov, A., Yaroslávsev, A. (1985)(1). *Curso de Química Analítica. Análisis Cualitativo.* Editorial Mir. Moscú.

Kreshkov, A., Yaroslávsev, A. (1985)(2). *Curso de Química Analítica. Análisis Cuantitativo.* Editorial Mir. Moscú.

Kwon, Y.J., Kim. K.H., Lim, C.S., Shim, K.B. (2002). Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route. a Precipitation Method. *Journal of Ceramic Processing Research*, 3, 3, 146-149

León-Téllez, J, Rodríguez J.E, Moure, C, Fernandez, J.F. (2000). Determinación de la morfología y el tamaño de polvos cerámicos de óxido de cinc.

León-Villalba, C. (1985). *Química Analítica Cualitativa.* Escuela Politécnica Nacional. Quito.

Madras. G., McCoy. B. (2004). Temperature effects on the transition from nucleation and growth to Ostwald ripening. *Chemical Engineering Science* 59, 2753 – 2765

Mindat.org. The mineral and locality database. Ralph J., Chau I. (1993-2013) [www.mindat.org](http://www.mindat.org) (Septiembre, 2012)

Montenegro, A., Castro, M., Rodríguez, J. (2006)(1). Nanopartículas de SnO<sub>2</sub> obtenidas por el método de precipitación controlada. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 26(2), 51-60.

Montenegro, A., Ponce, M., Castro, M., Rodriguez, J. (2006)(2). Uso de métodos químicos para la obtención de sensores de gas del sistema Sn-Sb. Dyna, 74, 151, 97-105.

Muñoz, J., Rodriguez, J. (2006). Síntesis de polvos cerámicos de cinc-bismuto-aluminio-antimonio-lantano y su uso en la fabricación de varistores. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 30 (115), 259-269.

Pawlig, O., Trettin, R. (2000). Synthesis and characterization of  $\alpha$ -Hopeite,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Materials Research Bulletin, 34, 12/13, 1959-1966.

Peiteado, M., Jardiel, T., Rubio, F., Caballero, A. (2010). Multipod structures of ZnO hydrothermally grown in the presence of  $Zn_3P_2$ . Materials Research Bulletin. 45, 1586-1592.

Perry, R., Chilton, C. (1986). Manual del Ingeniero Químico. Mc Graw Hill.

PubChem. Compound. National Center for Biotechnology Information. Zinc phosphate. 2011.  
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=24519> (Noviembre, 2011)

Roderick, H., Jones, J. (1976). The crystal structure of hopeite. American Mineralogist. 61, 987-995.

Science Education Resource Center at Carleton College. (SERC) Montana State University. Integrating Research and Education. "Geochemical Instrumentation and Analysis, Electron Microbeam, EDS"  
[http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/eds.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html). (Noviembre 2011)



Servais, G., Cartz, L. (1971). Structure of Zinc Phosphate Dental Cement. *J. Dent. Res.* 50(3), 613-620.

Skoog, D., West, D. *Fundamentals of Analytical Chemistry.* (2003) Eighth Edition. CBS College Publishing. United States of America.

Vogel, A. (1991). *Química Analítica Cuantitativa. Volumen I.* Editorial Kapelusz. Buenos Aires.

Weast, R. *Handbook of Chemistry and Physics. A ready reference book of chemical and physical data.* (1977) 57<sup>th</sup> Edition. CRC Press. United States of America.

Williams, B., Wilson, K. *Principios y Técnicas de Bioquímica Experimental.* (1981). Ediciones Omega. Barcelona.

Wilson, M., Kannangara, K., Smith, G., Simmons, M., Raguse, B. *Nanotechnology: basic science and emerging technologies.* (2002). Chapman & Hall/CRC. United States of America.

Wolfram Alpha Computational Knowledge Engine. Zinc phosphate. 2011. [http://www.wolframalpha.com/entities/chemicals/zinc\\_phosphate/m6/dh/dx/](http://www.wolframalpha.com/entities/chemicals/zinc_phosphate/m6/dh/dx/). (Noviembre, 2011)

Zanetti, S. M, Pereira, M.G.S, Nono, M.C.A. (2007). Soft-chemical derived Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanopowder and ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3647-3650.

## ANEXOS

### ANEXO 1–Ejemplo de cálculo para determinar la composición porcentual de las muestras.

A continuación se indica el proceso para realizar el análisis de los resultados semicuantitativos obtenidos de los espectros EDS de la muestra E1. A partir de los datos de la Tabla 4.18(A1.1). No se indica el porcentaje de hidrógeno porque en el espectro EDS no constan datos de este elemento para ninguno de los análisis. Se trabaja con los datos de la composición porcentual en peso normalizada, de los elementos representados en la Figura 4.32(A1.1).

**Tabla A1.1**–Resultados cuantitativos para O, Zn y P de la muestra E1.

ELEMENTO	norm. C [wt.%]
O	41.25
Zn	35.96
P	10.51
Total	87.72

Se normaliza estos datos, es decir se toma los datos de los elementos constitutivos de la hopeita encontrados en la Tabla A2.1, se obtiene un total de 87.72, el cual será nuestro 100%, en base a esto se obtiene la composición porcentual normalizada que se indica en la Tabla A2.2.

**Tabla A1.2** - Composición porcentual normalizada de la muestra E1.

ELEMENTO	%E (norm)
O	47.02
P	11.98
Zn	40.99
Total	100

De la misma manera se normaliza los datos de la composición porcentual del fosfato de cinc tetrahidratado, para el O, P y Zn, indicados en la Tabla 4.20.

**Tabla A1.3** - Composición porcentual de la hopeita.

ELEMENTO	%E
O	41.91
P	13.52
Zn	42.81
Total	98.24

Se normaliza estos datos, es decir se toma los datos de los elementos constitutivos de la hopeita encontrados en la Tabla A2.3, se obtiene un total de 98.24, el cual será nuestro 100%, en base a esto se obtiene la composición porcentual normalizada que se indica en la Tabla A2.4.

**Tabla A1.4** - Composición porcentual normalizada de la hopeita.

ELEMENTO	%E (norm)
O	42.66
P	13.76
Zn	43.58
Total	100

Se realiza la comparación entre los datos de las Tablas A2.2 y A2.4 para encontrar el error relativo, que se indica en la sección 4.4.1.