

**DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS INTERMEDIARIOS EN EL SISTEMA
Zn(CH₃COO)₂ - NH₄OH - H₂O DURANTE LA SÍNTESIS DE ÓXIDO DE CINC
POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA (MPC)**

KUBLER ALEXIS VIDAL PINILLA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2003**

**DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS INTERMEDIARIOS EN EL SISTEMA
Zn(CH₃COO)₂ - NH₄OH - H₂O DURANTE LA SÍNTESIS DE ÓXIDO DE CINC
POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA (MPC)**

KUBLER ALEXIS VIDAL PINILLA

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Químico**

**Director
Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ
Asesora
Dra. OLGA LUCIA HOYOS SAAVEDRA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2003**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Director _____
JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ, Dr

Jurado _____
ALBERTO BOLAÑOS, Ph.D.
Universidad del Valle

Jurado _____
JHONNY VILARD GUTIÉRREZ, M.Sc
Universidad del Cauca

Fecha de sustentación: Popayán, 03 de octubre de 2003

NOTA DE AGRADECIMIENTO

Al término de esta etapa de formación, deseo agradecer de manera especial a:

Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez, Director de la investigación y docente de la Universidad del Cauca, por sus valiosas orientaciones y apoyo incondicional.

Dra. Olga Lucia Hoyos, Asesora del proyecto de investigación y docente de la Universidad del Cauca, por sus valiosos aportes y su constante motivación para con este trabajo.

Al Ph.D. Alberto Bolaños y al M.Sc Jhonny Vilard Gutiérrez, jurados evaluadores de este proyecto, por aceptar esta responsabilidad y dedicarle su tiempo, sus conocimientos y puntos de vista, en el mejoramiento y adecuación de este trabajo.

Grupo de investigación CYTEMAC, por la colaboración de sus integrantes, en la realización de este trabajo.

A COLCIENCIAS por la financiación de este trabajo mediante la aprobación del proyecto número 1103-05-11507.

A mi familia, por su paciencia y constante colaboración en la realización de este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

Pag.

RESUMEN	8
2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	9
3. JUSTIFICACIÓN	10
4. OBJETIVOS	11
4.1. General	11
4.2. Específicos.	11
5. IMPACTO ESPERADO	12
6. MARCO TEÓRICO	13
6.1. Características fisicoquímicas del cinc y el óxido de cinc	13
6.2. Aplicaciones del óxido de cinc.	17
6.3. Métodos de obtención del óxido de cinc.	18
6.3.1. Métodos convencionales.	18
6.3.2. Métodos no convencionales.	19
6.3.3. Método de precipitación controlada	20
6.4. Obtención de una fase sólida en el interior de un líquido.	22
6.4.1. Hidrólisis.	22
6.4.2. Condensación.	25
6.5. Referencias Bibliográficas	32
7. METODOLOGÍA	34
7.1. Valoración Potenciométrica	34

7.2. Valoración Conductimétrica.....	34
7.3. Obtención de las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica	35
7.4. Filtrado lavado y redispersión de muestras en etanol.....	37
7.5. Toma de muestras para caracterizar	37
7.6. Caracterización de las muestras obtenidas.....	37
7.6.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	37
7.6.2. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	38
7.6.3. Análisis térmico diferencial (ATD)	39
7.6.4. Microscopía Electrónica de transmisión (MET).....	40
7.7. Referencias bibliográficas.....	41
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
8.1. Valoración potenciométrica y conductimétrica.....	42
8.1.1. Reacciones que ocurren en la disolución $Zn(CH_3COO)_2$ durante la adición de NH_4OH	46
8.1.2. Reacciones que ocurren en la disolución ácida de acetato de cinc.	51
8.1.3. Formación de especies polinucleares	52
8.2. Valoración Potenciométrica “go-back” con NH_4OH y HNO_3	55
8.3. Envejecimiento del sistema con y sin ácido Nítrico	56
8.4. Difracción de rayos X (DRX).....	57
8.4.1. Difractogramas de rayos X para diferentes valores de pH.....	57
8.4.2. Efecto del etanol sobre la fase sólida presente en el sistema.....	60
8.4.3. Difractogramas de rayos X en las diferentes etapas del lavado.	62
8.5. Análisis Térmico Diferencial (ATD)	67
8.6. Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier.	69
8.7. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	74
8.8. Referencias bibliográficas.....	75
9. CONCLUSIONES.....	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Datos físico-químicos de cinc	14
Tabla 2. Estereoquímica de los compuestos de Zn(II)	15
Tabla 3. Tipos diferentes de puentes “ol”	27
Tabla 4. Masa (g) de acetato de cinc utilizado para la obtención de 200 ml de solución	36
Tabla 5. Volumen (mL) de ácido nítrico aforados con 500 ml agua para obtener las concentraciones indicadas.....	36
Tabla 6. Muestras sólidas caracterizadas con DRX.....	38
Tabla 7. Muestras que se caracterizaron utilizando espectroscopía infrarroja (FTIR) 39	
Tabla 8. Muestras analizadas utilizando análisis térmico diferencial (ATD).....	40
Tabla 9. Muestras analizadas con microscopía electrónica de barrido (MET)...	41
Tabla 10. Datos necesarios para los cálculos de carga parcial	53
Tabla 11. Valores calculados de carga parcial para los diferentes grupos funcionales en los complejos propuestos	53
Tabla 12. Identificación de las fases presentes en el sistema (figura 11)	59
Tabla 13. Identificación de las fases presentes en el sistema (figura 12)	63
Tabla 14. Identificación de las fases presentes en la figura 13.....	64
Tabla 15. Identificación de las fases presentes en la figura 14.....	65
Tabla 16. Resumen de los difractogramas de las fases presentes a pH 7.70 y 8.10 para muestras tratadas térmicamente.	66
Tabla 17. Identificación de los principales grupos funcionales presentes en la suspensión obtenida a pH 7.70	70

Tabla 18. identificación de los principales grupos funcionales presentes en la suspensión coloidal obtenida a pH 8.10	71
Tabla 19. Identificación de los principales grupos funcionales presentes en la suspensión coloidal obtenida a pH 8.90	71
Tabla 20. Principales grupos funcionales presentes en las muestras sólidas obtenidas, a valores de pH, del sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Especies de cinc presentes de acuerdo al valor de pH.....	15
Figura 2.	MET ZnO nanopartículas.....	16
Figura 3.	Esquema del proceso de precipitación controlada.....	21
Figura 4.	Solvatación de un catión por parte de moléculas de agua.....	22
Figura 5.	Esquema de las diferentes etapas del proceso de síntesis.....	36
Figura 6.	(a) Valoración potenciométrica. (b) Valoración conductimétrica de acetato de cinc 0.34 M en solución acuosa.....	42
Figura 7.	(a) Valoración potenciométrica. (b) Valoración conductimétrica. Para diferentes concentraciones de acetato de cinc en solución acuosa.....	43
Figura 8.	Curvas de valoración potenciométrica con NH_4OH . (a) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.34 M en solución de HNO_3 0.25 M. (b) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.34 M en solución de HNO_3 a diferentes concentraciones de ácido nítrico.....	45
Figura 9.	Curvas de valoración potenciométrica de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.34 M) disuelto en HNO_3 (0.25 M). Adición de NH_4OH a la solución (línea azul). Valoración de “retroceso” con HNO_3 al 10% (línea roja).....	56
Figura 10.	Envejecimiento del sistema en horas y días, para valores de pH correspondientes a puntos previos a, en y después del punto de equivalencia.....	57
Figura 11.	Difractogramas de rayos X, para el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - HNO_3 - NH_4OH , correspondientes a muestras obtenidas a los pH 7.70, 8.10, 9.00 sin tratamiento previo.....	58
Figura 12.	Difractogramas de rayos X, para el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - HNO_3 - NH_4OH , correspondientes a una muestra obtenida a pH 7.70 que fue sometida a procesos de redispersión, lavado y envejecimiento en etanol.....	62

Figura 13. Difractogramas de rayos X, para el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{OH}$, correspondientes a una muestra obtenida a pH 8.10 que fue sometida a procesos de redispersión, lavado y envejecimiento en etanol.....	64
Figura 14. Difractogramas de rayos X, para el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{OH}$, correspondientes a una muestra obtenida a pH 9.00 que fue sometida a procesos de redispersión, lavado y envejecimiento en etanol.....	65
Figura 15. Análisis térmico diferencial, para el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{OH}$. (a) pH 7.70 y (b) pH 8.10.....	67
Figura 16. Espectros infrarrojos de suspensiones coloidales a diferentes valores de pH del sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{OH}$	70
Figura 17. Espectros infrarrojos para muestras sólidas a diferentes valores de pH.....	72
Figura 18. Partículas de óxido de cinc obtenida a través de, (a) tratamiento térmico a 375 °C y (b) tercer lavado con etanol.....	74

ÍNDICE DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

(C ₆ H ₅) ₄	ϕ
2,6 – diacetilpiridina	dapp
Acetiacetonato	acac
Adición nucleofílica	A _N
Carga formal	z
Carga parcial	δ
Coeficiente de actividad	γ
Coeficiente de difusión	D
Concentración mínima	C _{min}
Concentración molar	M
Conductividad del medio	K
Diferencia de potencial eléctrico inducido por ΔP	ΔV_{st}
Electronegatividad	χ
Energía calórica	Δ
Energía libre	G
Entalpía	H
Entropía	S
Fuerza iónica	μ
Gradiente de presión aplicada durante la agitación	ΔP
Grados centígrados	°C
Gramos	g
Kilojulios	kJ
Kilovoltios	Kv
Metales unidos a través de puentes “ol	μ
Metros	m
Micrómetros	μm

Mililitros	mL
Nanometros	nm
Número de coordinación del catión	N
Partes por millón	ppm
Picómetros	pm
Potencial zeta	ζ
Razón de hidrólisis	h
Sustitución nucleofílica bimolecular	S _N 2
Sustitución nucleofílica unimolecular	S _N 1
Tamaño del ión hidratado	α
Viscosidad	η

RESUMEN

El objetivo de este proyecto se centró en determinar la naturaleza, composición y transformación de los compuestos intermediarios de cinc presentes en el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, durante la síntesis de óxido de cinc por el método de precipitación controlada (MPC). Utilizando los ensayos de valoraciones potenciométricas y conductimétricas se identificaron las diferentes etapas que ocurren durante adición del hidróxido de amonio (NH_4OH) a la solución acuosa, acidificada o no, de acetato de cinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Durante este proceso se formaron complejos y compuestos intermediarios de cinc, cuya naturaleza química se determinó utilizando diversas técnicas de caracterización. Suspensiones coloidales obtenidas a diferentes valores de pH se analizaron utilizando espectroscopía infrarroja (FTIR) para conocer los grupos funcionales presentes en el sistema. Posteriormente, suspensiones coloidales obtenidas de manera similar a las anteriores, se filtraron al vacío para separar la fase sólida del líquido. La fase sólida seca se caracterizó utilizando difracción de rayos X (DRX), para determinar las fases cristalinas presentes en la muestra, y con FTIR, los grupos funcionales existentes. El líquido se analizó utilizando espectroscopía FTIR. La evolución de las especies durante el tratamiento térmico, hasta la formación del óxido de cinc, se analizó mediante análisis térmico diferencial ATD y DRX. La morfología y tamaño de partícula se determinó mediante microscopía electrónica. Con base en la información obtenida a través de los análisis mencionados, se propone una cinética para el proceso, y la transformación de los compuestos intermediarios de cinc, y se identificaron los fenómenos más importantes durante las etapas de la síntesis del ZnO .

2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

El óxido de cinc, ZnO, es un compuesto de mucho interés industrial. Es utilizado en el proceso de vulcanización, en la industria de los pigmentos, como sensor de gas, y dadas sus propiedades eléctricas, como supresor de sobretensiones y material piezoeléctrico. Estas aplicaciones requieren que las partículas de ZnO presenten determinadas características: pureza química, tamaño, distribución de tamaño y morfología de las partículas. ¿De qué manera se logran éstas características?. Con el fin de lograr estas características se han utilizado una gran variedad de métodos de síntesis, entre ellas el método de precipitación controlada (MPC) que es el que se utiliza en el presente trabajo. ¿Cuál es la importancia del MPC para este trabajo?. La primera etapa del MPC lleva a la formación de compuestos metaestables de cinc, que se constituyen en precursores intermedios para las siguientes etapas del proceso. ¿Cómo se forman y evolucionan los compuestos metaestables de cinc?. En este trabajo de grado se realiza el estudio de la naturaleza de estos compuestos intermedios debido a que ellos conllevan a la formación de ZnO, con las características ya mencionadas. ¿Qué ensayos y métodos de caracterización se utilizaron para determinar tanto las diferentes etapas del proceso como la naturaleza de los compuestos intermedios?. Los ensayos de valoración potenciométrica¹ y conductimétrica permitieron determinar las diferentes etapas que ocurren durante la adición del NH₄OH a las disoluciones acuosas de cinc, y por lo tanto la evolución del sistema durante el desarrollo del proceso. Estos ensayos de valoración, y las curvas obtenidas, permiten garantizar la reproducibilidad del método. La naturaleza de los compuestos se determinó analizando la suspensión presente en el sistema con FTIR y el sólido con difracción de rayos X, ATD y espectroscopía infrarroja.

3. JUSTIFICACIÓN

Este proyecto es de interés desde el punto de vista de la ciencia básica, porque se estudiaron y analizaron los diferentes fenómenos que ocurren al adicionar NH_4OH , a una solución acuosa de acetato de cinc, durante la síntesis de polvos de óxido de cinc. Estos fenómenos se justifican utilizando principios básicos de la física y la química. Aunque existen diferentes métodos de síntesis para obtener polvos cerámicos, el método de precipitación controlada garantiza uniformidad de las partículas en forma y tamaño, lo que tiene gran importancia industrial. Para poder generalizar este método de síntesis es necesario estudiar las etapas que en él ocurren, utilizando para ello principios físico-químicos relacionados con fenómenos que ocurren en la intercara sólido-solvente, interacción soluto-solvente y reacciones que tienen lugar tanto en el seno del sistema como en la intercara. Esta información es de utilidad para plantear un mecanismo aproximado de formación de partículas en el seno de la solución. Esto permitirá conocer más, y poder actuar, sobre los procesos de nucleación y crecimiento que ocurren durante la síntesis, para optimizar la generación de partículas en un rango de tamaño y con una morfología determinada. Además, al conocer la naturaleza de los compuestos intermediarios de cinc, y al seguir su transformación durante el proceso, se puede determinar su grado de participación en la nucleación de la fase sólida.

A nivel tecnológico, el control de la morfología y el tamaño de las partículas del polvo cerámico, facilita la sinterización de las piezas que se conforman a partir de él permitiendo optimizar las propiedades finales del producto. Estos resultados tienen como base la relación íntima que existe entre las características de la materia prima, el procesamiento cerámico de la misma y las propiedades del producto final.

4. OBJETIVOS

4.1. General

Determinar la naturaleza, composición y transformación de los compuestos intermediarios de cinc presentes en el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, durante la obtención de óxido de cinc por el método de precipitación controlada.

4.2. Específicos.

- Identificar las diferentes etapas de reacción que ocurren durante la adición de hidróxido de amonio a una solución acuosa de acetato de cinc, acidificada o no, utilizando valoraciones potenciométricas y conductimétricas.
- Caracterizar los compuestos intermediarios de cinc formados durante este proceso, utilizando, difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (ATD), espectroscopia infrarroja (FTIR) y microscopía electrónica.
- Establecer un mecanismo aproximado de la cinética de formación y transformación de estos compuestos intermediarios de cinc con base en los resultados de caracterización del sistema.
- Determinar el efecto de los compuestos intermediarios de cinc presentes en el sistema, y que se constituyen en precursores intermedios para la obtención del óxido de cinc, sobre las características finales del polvo cerámico obtenido.

5. IMPACTO ESPERADO

Los resultados de este trabajo permitirán avanzar en el desarrollo de un método de síntesis confiable para obtener un óxido de cinc con tamaño, distribución de tamaño y morfología determinada.

Desde el punto de vista de la ciencia básica, se obtendrá información y conocimiento sobre la naturaleza, composición y transformación de los compuestos intermediarios de cinc, que permitirá una aproximación muy importante para establecer la cinética del proceso.

La divulgación de los resultados de este proyecto permitirá brindar un conocimiento importante a las empresas que trabajan en la síntesis y obtención del óxido de cinc, y para aquellas que trabajan en procesos de vulcanización y en fabricación de electrocerámicos que hacen uso de este óxido. Este conocimiento conllevará a optimizar los procesos, por lo tanto, aumentar su eficiencia y rentabilidad, y pensar en métodos alternativos de síntesis considerando el uso del ZnO, como varistor, sensor, catalizador, piezo eléctrico o material de refuerzo.

6. MARCO TEÓRICO

6.1. Características fisicoquímicas del cinc y el óxido de cinc.

El cinc, de símbolo Zn, es un elemento metálico blanco azulado, su número atómico es 30 y su peso atómico 65,38¹. Los minerales de cinc se conocen desde la edad media en Europa pero fue descubierto en Asia con bastante anterioridad. En el siglo tercero los babilonios produjeron ya aleaciones de cinc. En China, alrededor del siglo sexto, el cinc era utilizado para fabricar monedas y espejos. Los griegos y los romanos utilizaron intensivamente el cinc para producir latón. Al parecer, los metalúrgicos hindúes aislaron el cinc metálico en el siglo tercero. Se cree que Paracelso, en el siglo XVI, fue el primer europeo que reconoció el cinc como metal y le dio el nombre de "cinckum"². Pero el cinc no fue considerado como elemento hasta 1746, cuando el químico alemán Andreas Sigismund Marggraf aisló el metal puro calentando calamina (silicato hidratado de cinc nativo) y carbón de leña¹. Sin embargo su producción industrial ya había empezado ocho años antes, en 1738, cuando el inglés William Champion construyó una pequeña fábrica cerca de Bristol (Inglaterra)³. En 1871, cerca de 60.000 toneladas de cinc se producían anualmente. Actualmente, más de siete millones de toneladas de cinc se consumen al año⁴.

El cinc (76 ppm de la corteza terrestre) es tan abundante como el rubidio (78 ppm) pero menos que el cobre (98 ppm). Ocupa el lugar 24 con respecto al orden de abundancia de los elementos. No existe libre en la naturaleza, se encuentra como: silicato de cinc, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ hemimorfita (silicato hidratado de cinc que cristaliza en cristales ortorrómbicos), carbonato de cinc, $ZnCO_3$ esmitsonita, óxido mixto de hierro y cinc, $(Zn,Fe)O \cdot Fe_2O_3$ franklinita, y sulfuro de cinc, ZnS esfalerita o blenda de cinc. Las menas utilizadas como fuente de cinc, son la esmitsonita y la esfalerita¹.

Se conocen 13 isótopos de cinc con masas atómicas de 64, 66, 67, 68 y 70, de los cuales sólo cinco son estables. Aproximadamente el 50 % del cinc natural se presenta en la forma del isótopo de masa atómica 64².

El cinc puro es un metal cristalino insoluble en agua caliente, y fría, y soluble en alcohol, ácidos y en álcalis¹. Es extremadamente frágil a temperaturas ordinarias, pero se vuelve maleable entre los 120 – 150 °C, y se lamina fácilmente al pasarlo entre rodillos calientes, pero si contiene pequeñas cantidades de otros metales, como impurezas, se vuelve quebradizo¹. En la tabla 1 se indican los datos fisicoquímicos más importantes del cinc.

Tabla 1. Datos físico-químicos de cinc²

Punto de fusión	420 °C
Punto de ebullición	907 °C
Densidad relativa	7.14 g/mL
Electronegatividad	1.6
Energía de ionización	906 kJ/mol
Afinidad electrónica	9 kJ/mol
Radio atómico	137 pm
Radio iónico (+2)	83 pm
Entalpía de vaporización	115.3 kJ/mol
Entalpía de fusión	6.67 kJ/mol

El cinc pertenece a los elementos de post-transición, presenta una configuración $(n-1)d^{10} ns^2$. Esto no lo restringe a que presente como único estado de oxidación +2 pero sí a que sea el más estable puesto que los niveles $(n-1)d$ están llenos². El cinc puede formar óxido, carbonato, sulfato, nitrato, perclorato y haluros de manera estable; el carbonato, el sulfato y el nitrato se descomponen por calentamiento para formar el óxido. Los percloratos, sulfatos y nitratos son muy solubles en agua formando hidratos.

En vista de la capacidad de la capa "d" llena, el cinc presenta pocas de las propiedades características de los metales de transición. El cinc muestra similitudes con el magnesio metálico, muchos de sus compuestos son isomorfos, y muestra la misma característica acomplejante con los ligandos donores tipo O. Por otro lado el cinc tiene mucha más tendencia que el magnesio a formar compuestos covalentes.

El Zn^{2+} es un catión ácido que requiere un medio ácido para permanecer como catión libre. Reduciendo la acidez se hidroliza precipitando sales básicas del catión $ZnOH^+$, coexistiendo con el Zn^{2+} . El catión Zn^{2+} es incoloro y tiene ciertas semejanzas de comportamiento analítico con el Cd^{2+} .

El estado de coordinación del cinc es principalmente tetraédrico y forma complejos tetraédricos con una variedad de ligandos que contienen al oxígeno como donador, pero los complejos más estables los forma con especies que contienen nitrógeno, NH_3 y aminas, así como con el CN^- ^{2,5}, aunque éstos presentan menos estabilidad que los formados con el sulfuro. La tabla 2 muestra los principales ambientes coordinativos del cinc.

El cinc, también puede formar complejos de alto número de coordinación (tabla 2) que pueden ser aislados incrementando la concentración del ligando: con el acetilacetonato se logran coordinaciones de 5 y 6 por trimerización del

$[\text{Zn}(\text{acac})_2]^{2,6}$. El $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ es probablemente la especie predominante en soluciones acuosas de sales de Zn^{+2} . Las sales más solubles en el agua son el acetato, nitrato, sulfato, bromuro, cloruro, yoduro y tiocianato. Las más insolubles son el sulfuro, el ferrocianuro de cinc y potasio, el fosfato de amonio y el carbonato. Otras especies hidrolizadas que pueden estar presentes son $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ y $[\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^{+3}$ y puede precipitar sales básicas como $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabla 2. Estereoquímica de los compuestos de $\text{Zn}(\text{II})^2$

Número de coordinación	Geometría	Ejemplos
2	Lineal	$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$
4	Tetraédrica	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}, \text{ZnCl}_2, \text{ZnO}$
5	Plana	Bis(glicinil)Zn TerpyZnCl ₂
6	Octaédrica	$\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
7	Bipirámide pentagonal	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{dapp})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$
8	Dodecaédrica	$(\phi_4\text{As})_2\text{Zn}(\text{NO}_3)_4$

acac = acetiacetonato

$\phi = (\text{C}_6\text{H}_5)_4$

dapp = 2,6 - diacetilpiridina

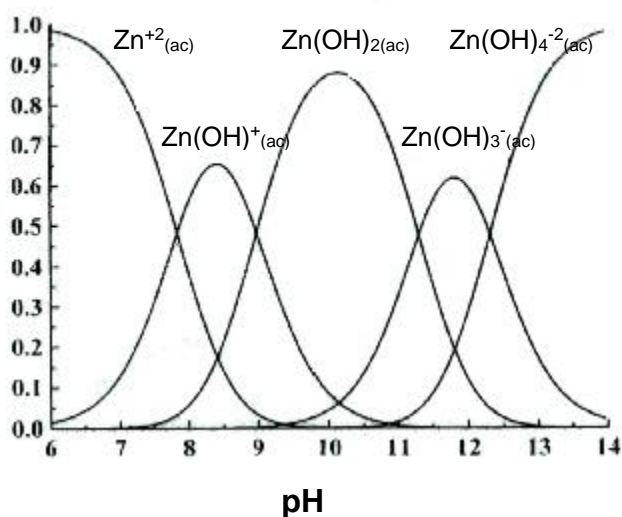
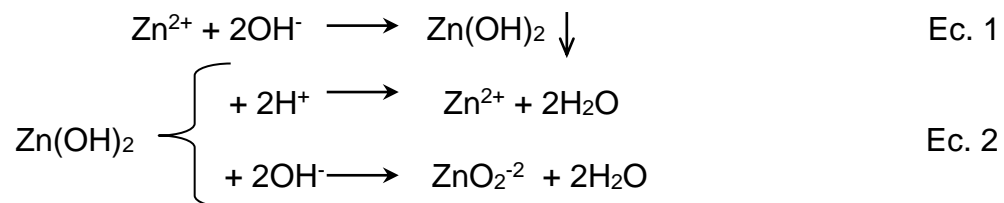
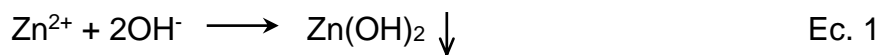


Figura 1. Especies de cinc presentes de acuerdo al valor de pH

En la figura 1 se muestran las principales especies de cinc en solución para diferentes valores de pH⁶.

Las sales de cinc, en presencia de hidróxidos alcalinos fuertes, precipitan hidróxido de cinc, blanco, tipo gel y anfótero soluble tanto en ácidos como en exceso de reactivo²:



En medio neutro, y en ausencia de sales amónicas, no se presenta precipitación del hidróxido de cinc, pero si se adiciona un exceso de NH_3 se forma directamente el complejo aminado⁷.

El óxido de cinc es un polvo blanco de masa molecular 81,40 g, casi insoluble y ligeramente alcalino en agua; se vuelve amarillo a 500 °C y recobra su color blanco al enfriarse. Por calentamiento el color del ZnO cambia debido a la evaporación de oxígeno de la red cristalina, dando origen a un compuesto no estequiométrico Zn_{1+x}O ($x \leq 70$ ppm). La mayor cantidad de átomos de cinc produce defectos reticulares, del tipo intersticial, que se constituyen en trampas para los electrones, los cuales por la absorción de luz visible pueden excitarse. Si el ZnO es dopado con 0.02 – 0.03 % de Zn, se puede obtener una amplia gama de colores: amarillo, verde, marrón y rojo. La figura 2 muestra nanopartículas de ZnO obtenidos por métodos químicos de síntesis.

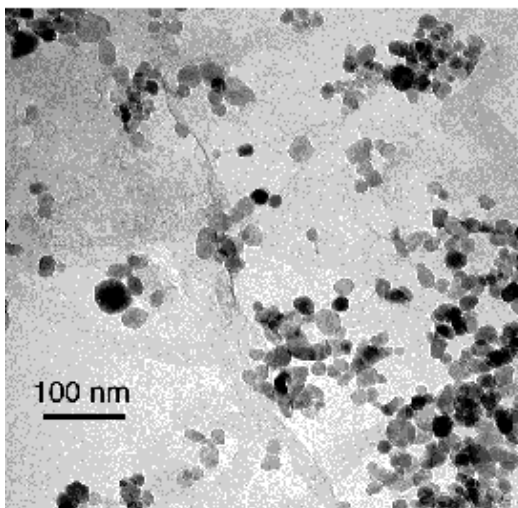


Figura 2. MET ZnO nanopartículas

El punto de fusión del ZnO es 1975 °C; su densidad relativa (agua = 1 g/mL) 5.6; no es tóxico ni irritante y es un compuesto anfótero disolviéndose tanto en ácidos, formando sales, como en bases, produciendo cincatos como el $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ y el $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ¹. Presenta PELIGROS QUÍMICOS al reaccionar violentamente con aluminio, polvos de magnesio y con el caucho clorado bajo calor intenso, originando peligro de incendio y explosión⁸.

6.2. Aplicaciones del óxido de cinc.

Los usos más importantes del cinc metálico están relacionados con la galvanización de acero, la fabricación de piezas de latón y el fundido de piezas, entre otros⁷. Por otro lado, los compuestos de cinc se usan para fabricar componentes electrónicos e ingredientes para productos de cosmética. Debido a que el cinc pierde su par electrónico con facilidad, juega un papel muy importante en las baterías para la acumulación de energía. Los electrodos negativos, la chapa externa de algunas celdas secas (pilas), se hacen de cinc. El ánodo de las pilas alcalinas del tipo MnO_2/Zn se fabrica con polvo de cinc o sus aleaciones. En el futuro es posible que aparezcan unos vehículos eléctricos que utilicen acumuladores recargables, los cuales muy posiblemente contendrán polvos de cinc^{3,9}

El óxido de cinc (ZnO) es uno de los más importantes compuestos de cinc. Debido a su alta capacidad térmica, y conductividad del calor, el óxido de cinc se incorpora a menudo como reforzador y activador en la vulcanización en los cauchos actuando como disipador de calor⁹. La combinación del óxido de cinc con otros metales se utiliza para producir materiales eléctricos, fotoeléctricos y catalizadores. Por ejemplo, el óxido de cinc en combinación con otros materiales se usa como semiconductor en lámparas fluorescentes y tubos catódicos. Es usado como catalizador para la fabricación de cauchos sintéticos y en la síntesis de metanol. Este compuesto es también empleado en pinturas, cosméticos, plásticos, y tintas sintéticas, etc⁹. Como pigmento se utiliza en la producción de pinturas, presentando ventajas sobre el “plomo blanco” (carbonato básico de plomo) por su baja toxicidad y a que no es decolorado por compuestos sulfurados; tiene la desventaja de presentar un bajo índice de refracción reduciendo su poder “hiding” (amortiguamiento de la luz solar). Bajo la influencia de la luz, la conductividad del óxido de cinc se incrementa varios órdenes de magnitud y por eso, es utilizado en ciertos procesos de fotocopiado. También se usa en la fabricación de pomadas antisépticas y para la elaboración de cementos dentales debido a su reacción con el eugenol, produciendo cementos biocompatibles⁸. En la elaboración del vidrio, el ZnO se utiliza para mejorar su durabilidad química y para obtener vidriados especiales, esmaltes y vidrio cerámicos. En la industria química es utilizado como materia prima para obtener otros compuestos de cinc que se utilizan en los jabones, por ejemplo sales de ácidos grasos como el

estearato de cinc, como secadores de pinturas, estabilizadores en la industria de los plásticos y como funguicidas¹.

En la industria electrónica es utilizado principalmente en la fabricación de ferritas y varistores. Las ferritas son espinelas del tipo $Zn_x^{II}M_{1-x}^{III}Fe_2^{III}O_4$ que involucra un segundo catión divalente, Mn^{II} o Ni^{II} principalmente. Dependiendo del contenido de cinc, dado por x , la estructura del compuesto puede variar de espinela inversa, $x = 0$, a espinela normal, $x = 1$, con el correspondiente cambio es sus propiedades magnéticas. Los varistores son desviadores de sobretensión ampliamente utilizados en las redes de alta potencia, los electrodomésticos y en los automóviles. Se obtienen mezclando el ZnO con otros óxidos para favorecer el comportamiento no óhmico del dispositivo. Los óxidos de bismuto, praseodimio o bario favorecen el efecto varistor relacionado con el borde de grano, el óxido de antimonio incrementa la no-linealidad corriente-voltaje y la estabilidad del dispositivo, y la presencia de óxido de cobalto incrementa la conductividad en los granos de ZnO.

El cinc es uno de los metales que más se recicla. El reciclado del cinc representa cerca del 40 % de su consumo mundial. La proporción de cinc recuperado, a partir de polvos de hornos eléctricos (EAFD), está creciendo rápidamente. En Colombia el cinc, y algunos de sus compuestos, son reciclados y para ello existen varias industrias entre las que se destaca Metalox (Bogotá – D.C.).

El cinc es el cuarto metal más usado en el mundo y su producción alcanzó más de 7,5 millones de toneladas en 1997. Los mayores productores de cinc son la Unión Europea, China, Canadá, y Japón, mientras que España es el productor más importante de Europa, con una producción de 364.000 toneladas en 1997⁴. Como ya se indicó, el cinc es un elemento utilizado para una multitud de aplicaciones, cada una más útil que la otra, en nuestra vida cotidiana.

El precio del cinc esta cerca de los 55 centavos de dólar por libra, como lo indica el London Market Exchange. Con una producción que se incrementa rápidamente y una capacidad de exportación cada vez más importante, China ha vuelto a ser uno de los países que más efecto tiene sobre el factor económico, en relación con el precio del cinc³.

6.3. Métodos de obtención del óxido de cinc.

6.3.1. Métodos convencionales.

Los métodos que industrialmente se utilizan para la obtención del ZnO son¹⁰:

- 1- El proceso Francés en el cual el cinc metálico es inicialmente evaporado en un gran depósito y el vapor conducido a una cámara de combustión donde se oxida al aire formándose un número n de partículas finas de óxido de cinc².
- 2- En el proceso Americano el mineral de sulfuro de cinc, concentrado, se oxida, quemándolo. Para ello se mezcla con carbón de antracita y “smelted” (el sulfuro fundido) y se trata en un horno de lecho plano. El carbón y los productos de la combustión parcial, particularmente el monóxido de carbono, reduce el mineral a cinc metálico el cual en forma de vapor, y bajo condiciones controladas, es quemado utilizando los gases que provienen del carbón. El producto resultante es llevado a una cámara donde el óxido de cinc es almacenado⁴.

6.3.2. Métodos no convencionales.

Debido a las exigencias tecnológicas actuales, con relación a la pureza química, tamaño y distribución de tamaño y morfología de las partículas de ZnO, se han desarrollado una gran diversidad de métodos de síntesis. Así, por ejemplo, el ZnO con morfología acicular ofrece una mejor retención del color y mayor durabilidad de la película de pintura. Por otro lado, un óxido de cinc con tamaño de partícula pequeño es requerido para la fabricación de desviadores de sobretensión o varistores. Aunque se han desarrollado una gran cantidad de métodos de síntesis solo se describirán algunos de ellos con el fin de ilustrar las metodologías que actualmente se investigan.

Haile y colaboradores⁹ desarrollaron una reacción en dos pasos. Durante el primer paso se obtiene una sal básica de cinc, como precursor intermedio, a través de una de estas reacciones:



En ambas situaciones, inicialmente se disuelve la sal de cinc en agua pura y se comienza a adicionar el NH₄OH hasta que se forma la sal básica. Este precipitado se lava y se seca a 100 °C. Posteriormente, durante el segundo paso del proceso, el precursor intermedio se disuelve en una cantidad limitada de NH₄OH, la solución se evapora a una temperatura por encima de los 55 °C para favorecer la precipitación de hidróxido de cinc y luego se transforma el hidróxido en ZnO.

Costa y Baptista¹¹ estudiaron el efecto de solventes orgánicos sobre la morfología del ZnO obtenido por métodos químicos. En este proceso se dispersaron

soluciones acuosas acidificadas de $ZnCl_2$ en una solución de NaOH que contenía además, etanolamina o trietanolamina. El pH de la solución precipitante se mantuvo constante en 12, adicionando NaOH cuando disminuía este parámetro. Trabajando tanto con agua como con etanol se produjeron plaquetas irregulares de tamaño entre 19 y 25 nm y una superficie específica de 18 a 45 m^2/g . Por otro lado, utilizando etanolamina, se obtuvieron prismas hexagonales elongados y utilizando trietanolamina se conformaron partículas con forma de coliflor, de tamaño nanométrico, y con baja superficie específica (1 a ~ 19 m^2/g).

Zhong y Matijevic¹² utilizaron reacciones de hidrólisis forzada para sintetizar partículas coloidales cristalinas de ZnO usando soluciones acuosas de nitrato de cinc y trietanolamina. Las dos soluciones se introdujeron simultáneamente a flujo constante, en un reactor que contenía agua a 90 °C bajo agitación. El tamaño de las partículas varió desde los submicrones hasta más que 1 μm cambiando el flujo de los reactivos.

Dependiendo de las condiciones de síntesis, los polvos de ZnO obtenidos pueden presentar diversas morfologías. Fujita y colaboradores¹³ y Sakka y colaboradores¹⁴ utilizaron soluciones acuosas de nitrato, o cloruro de cinc, con hexametileno tetramina (HMT), para favorecer la precipitación homogénea de ZnO (solución con pH 1 a 3). Estos investigadores encontraron que la morfología de las partículas cambiaba drásticamente, de globular a acicular, al incrementar la concentración de HMT y las formas de los cristales (glóbulos, agujas y barras) dependían completamente de los diferentes parámetros químicos del proceso. El envejecimiento de la solución, y el calentamiento de la misma, también afectaban la morfología final de las partículas.

También se han utilizado precursores alcóxidos en la síntesis de ZnO. Vogel y colaboradores¹⁵ obtuvieron ZnO en polvo a partir de la hidrólisis de una solución diluida (0,2 M) de etóxido de cinc, en etanol seco, al entrar en contacto con una mezcla de etanol y agua. La precipitación ocurre de manera inmediata y el producto seco, después de haber pasado por varios ciclos de re-dispersión y sedimentación en etanol, presentó un tamaño de partícula de 0.04 μm . Otro precursor de alcóxido que se ha utilizado es el etilcinc-t-butóxido, con el que se han obtenido partículas de cinc submicrónicas y equiaxiadas.

6.3.3. Método de precipitación controlada^{16,17}

El método que se utilizó en este trabajo, para sintetizar el ZnO, fue el método de precipitación controlada (MPC) cuyas etapas se indican en la figura 3.

En el método de precipitación controlada se parte de una solución de una sal soluble en un medio acuoso, ya sea una solución ácida o simplemente agua

desionizada. Después de alcanzar una solución homogénea se procede a la adición del agente precipitante de una forma controlada, con el sistema en continua agitación. Durante la adición del agente precipitante (en este caso la base débil NH_4OH) se registran los cambios de pH, conductividad, temperatura y las modificaciones del sistema que el experimentador observa¹⁷.

A ciertos valores de pH, definidos a partir de las curvas de valoración obtenidas, se toma el precipitado y se le realiza un proceso de lavado, filtrado y redispersión con el objeto de afectar favorablemente las características de las partículas coloidales presentes en la suspensión. El proceso de lavado se realiza con un solvente determinado, agua o etanol por ejemplo, y se determina el efecto del mismo sobre las características del producto final.

Simultáneamente, se hace un estudio de las fases cristalinas presentes en la fase sólida que existe en el sistema, con el fin de determinar la evolución de las mismas a medida que se avanza en el proceso de lavado. Al precipitado obtenido, al final del procedimiento, se le realiza un tratamiento térmico con el objetivo de que el único compuesto presente en el sólido sea el de interés, en este caso el óxido del catión (cinc).

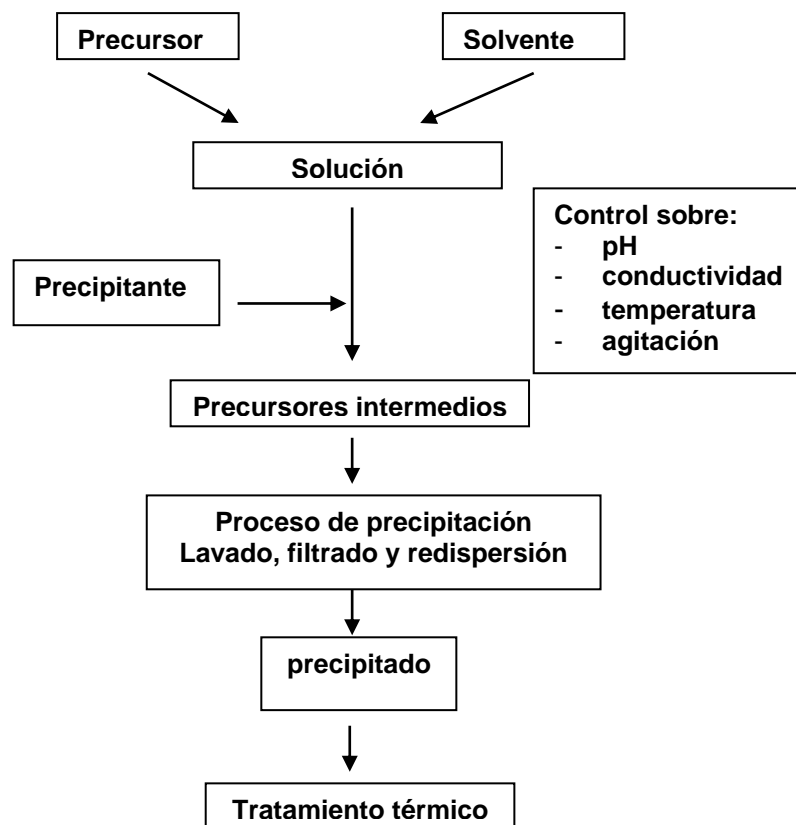


Figura 3. Esquema del proceso de precipitación controlada

Indudablemente, dentro de todas las etapas del MPC, la formación de los complejos intermediarios metaestables de cinc es una de las más importantes.

Aunque ya se han realizado trabajos para determinar la naturaleza de estos compuestos^{18,19,20}, su completa determinación y la búsqueda de mayor información sobre su evolución y conformación es muy importante. Parámetros esenciales que es necesario considerar en este método de síntesis son: la naturaleza del anión que conforma el precursor de cinc^{18,19}, y el pH del sistema²⁰, entre otros.

Durante el desarrollo del proceso MPC, las reacciones de hidrólisis y policondensación de los cationes son muy importantes y juegan un papel determinante en la formación de la fase sólida.

6.4. Obtención de una fase sólida en el interior de un líquido.

6.4.1. Hidrólisis.

El agua, es el llamado solvente universal debido a que es el líquido de dispersión más ampliamente usado en la química inorgánica. La causa por la que el agua tiene esta excepcional habilidad para disolver sales inorgánicas es:

- a. La polaridad de la molécula de agua (1,84 debye) le da un gran poder de solvatación²¹ (Figura 4).

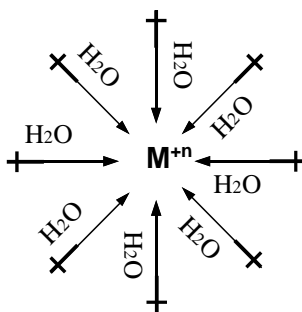


Figura 4. Solvatación de un catión por parte de moléculas de agua.

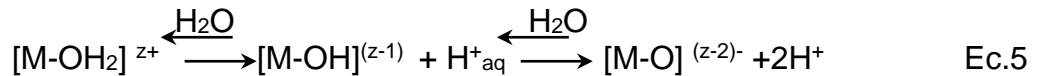
Como consecuencia de esta propiedad, el agua es un líquido ionizante capaz de polarizar un enlace covalente. Debido a su comportamiento como base de Lewis (donador de electrones), se puede coordinar con ácidos de Lewis presentando propiedades de acomplexante.

- b. Tiene una constante dieléctrica alta lo que hace que sea un medio disociador. El agua disminuye la intensidad de las interacciones electrostáticas entre los cationes y aniones solvatados, permitiendo su fácil dispersión en ella²¹.

Las moléculas de agua son ligandos verdaderos debido a las interacciones dipolares entre el agua y el catión. En cada catión, las moléculas de solvatación del agua pueden ser más o menos estables dependiendo de la carga y tamaño del catión y de la acidez del medio. Algunas moléculas de agua pierden protones espontáneamente transformándose en ligandos hidroxilo (OH⁻) u oxo (O²⁻).

El carácter ácido-base de los cationes en el agua determina del intercambio de protones entre los complejos solvatados y el agua. El grado de deprotonación de los ligandos, determinado por el equilibrio de hidrólisis, afecta de manera directa la reactividad de los cationes metálicos y por lo tanto, la policondensación de los mismos. Por lo anterior, es importante conocer el pH de la solución, la concentración de los precursores, la temperatura, etc., para determinar la naturaleza de la esfera de coordinación del catión en los diferentes complejos que se forman en la solución²¹.

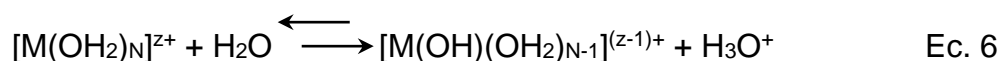
Las moléculas de agua coordinadas al catión pueden presentar un carácter más ácido que las moléculas en el solvente, esto ocasiona que ellas tiendan a deprotonarse de acuerdo a la siguiente reacción²²:



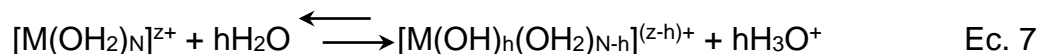
La acidez del ión acuoso está determinada por la magnitud de la transferencia de carga y el catión puede estar coordinado a tres tipos de ligandos: acuoso (H₂O), hidroxilo (OH⁻) u oxo (O²⁻). Los complejos que se forman en la solución dependen fuertemente de la carga formal del catión.

La ecuación 5 representa el equilibrio de hidrólisis del catión y depende de las características intrínsecas del catión (tamaño, carga formal y naturaleza del elemento). Estas reacciones pueden ser desplazadas por la acidez del medio. De acuerdo a lo mencionado es posible modificar la esfera de coordinación del catión²¹.

Cuando el catión solvatado actúa como un ácido de Lewis, y el agua como una base de Lewis, se forma un ligando hidroxilo a través de la siguiente reacción²¹:

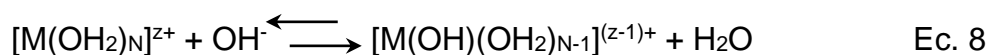


El complejo formado puede experimentar otras sucesivas deprotonaciones de tal manera que la reacción global, considerando un desprendimiento consecutivo de protones, se puede expresar así²¹:



donde “h” representa la razón de hidrólisis del elemento M. La naturaleza ácida de un catión esta determinada principalmente por tres parámetros: la carga z, su tamaño (número de coordinación) y el valor de electronegatividad del elemento. De los tres factores, el más importante es la carga formal del catión. En general, cationes con carga formal z menor que 4 forman complejos “acuohidroxo” $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$, en un medio ácido o neutro, y complejos “hidroxo” $[M(OH)_h]^{(z-h)}$ en un medio básico. Elementos con mayor carga formal, $z > 4$, forman complejos aniónicos “oxo – hidroxo” $[MO_{h-N}(OH)_{2N-h}]^{(h-z)-}$. Por lo tanto el complejo $[M(OH_2)_N]^{z+}$, donde todos los ligandos son moléculas de agua, es la forma más ácida y el $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ la forma más básica del metal.

Si el metal tiene un oxígeno ácido es posible formar ligandos hidroxo adicionando una base a la solución²¹:



En este mecanismo el ión nucleofílico OH^- ataca a uno de los átomos de hidrógeno de una de las moléculas de agua ligadas al metal M en su primera esfera de solvatación. Como el hidrógeno posee una carga parcial positiva se presenta una transferencia de carga electrónica entre el ión OH^- y el complejo metálico original y la carga parcial del H_2O , constituido por el OH^- y el H atacado, se debe incrementar hasta que llega a ser igual a cero; en ese momento esta molécula de agua sale del complejo metálico.

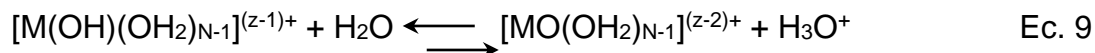
Debido a la fuerte labilidad observada en las moléculas de agua que conforma los complejos acuohidroxo, la hidroxilación a través de la neutralización, adición de una base, se puede tratar como una reacción de intercambio de ligandos por sustitución. Estrictamente hablando, la hidrólisis es una neutralización realizada por moléculas de agua a través de la reacción de la ecuación 7, a la que se asocian las siguientes expresiones para los potenciales termodinámicos²²:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (75.2 - 9.6z) \text{ kJ.mol}^{-1}; \\ \Delta S^\circ &= (-148.4 + 73.1z) \text{ J.mol}^{-1}; \\ \Delta G^\circ_{298} &= (119.5 - 31.35z) \text{ kJ.mol}^{-1}. \end{aligned}$$

La reacción es espontánea ($\Delta G^\circ < 0$) para elementos con carga igual o mayor que 4. Cuando los elementos tienen una carga menor que 4 es necesario calentar la solución para que $\Delta G^\circ < 0$ y solo así se logra la hidrólisis del catión (a este procedimiento se lo denomina hidrólisis forzada o termohidrólisis). El otro

procedimiento utilizado para hidrolizar el catión con carga formal menor que 4, o sea para favorecer la formación de enlaces hidroxilo, es el que se presenta en la ecuación 8 (adición de una base).

Hasta el momento sólo se ha considerado la formación de ligandos hidroxilo en el complejo metálico pero también es posible la formación de ligandos oxo por la deprotonación de los hidroxilo a través de la siguiente reacción²²:



En realidad, el complejo obtenido es un complejo acuo – oxo, ya que contienen tanto ligandos “acuo” como “oxo”. También existen los complejos “oxo – hidroxilo” y los “oxo – hidroxilo – acuo” $[MO_x(OH)_y(OH_2)_{N-x-y}]^{(z-y-2x)+}$.

6.4.2. Condensación.

Después de que la hidrólisis ha tenido lugar se puede llevar a cabo la condensación de complejos metálicos en solución, de una manera similar, en algunos pasos, a la polimerización orgánica²¹.

Los complejos polinucleares, más de un átomo metálico en el complejo, se forman a través de reacciones de polimerización de los complejos mononucleares, aquellos que contienen un solo átomo metálico. A esta reacción se le denomina condensación y depende de la naturaleza del metal así como de que tengan las condiciones adecuadas para el proceso de conformar especies polinucleares grandes²².

La polimerización ocurre generalmente si al menos un ligando hidroxilo (OH) está enlazado al catión M. Este ligando hidroxilo puede pertenecer a un complejo acuo – hidroxilo del tipo $[M(OH)(OH_2)_{N-1}]^{(z-1)+}$ o a un complejo $[M(OH)(O)_{N-1}]^{(z-2N-1)+}$ del tipo oxo – hidroxilo.

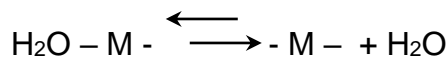
El ligando OH se puede obtener adicionando un ácido a una especie oxo (un complejo metálico con un ligante oxo), o una base a una especie acuo^{21,22}.



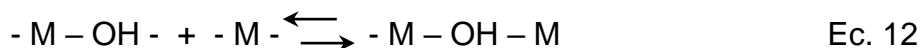
Los complejos anteriores se escriben simplemente como M–OH para simplificar. El primer paso en una reacción de condensación siempre incluye la conformación de un “puente ol”, a través de un ligando hidroxilo entre dos átomos metálicos²¹. Con base en lo anterior, y considerando la ecuación 10, para que ocurra la condensación deben existir tanto especies nucleófilas (ligandos oxo e hidroxilo ó sólo hidroxilo) como ligandos acuo (grupo saliente), tal que:



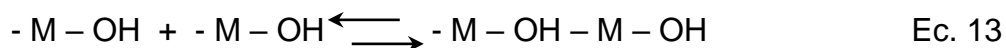
La reacción anterior se denomina de olación debido a que se forma un puente hidrógeno. Para cationes que tienen una carga eléctrica baja, esta reacción se desarrolla a través de un mecanismo disociativo $\text{S}_{\text{N}}1^{21}$:



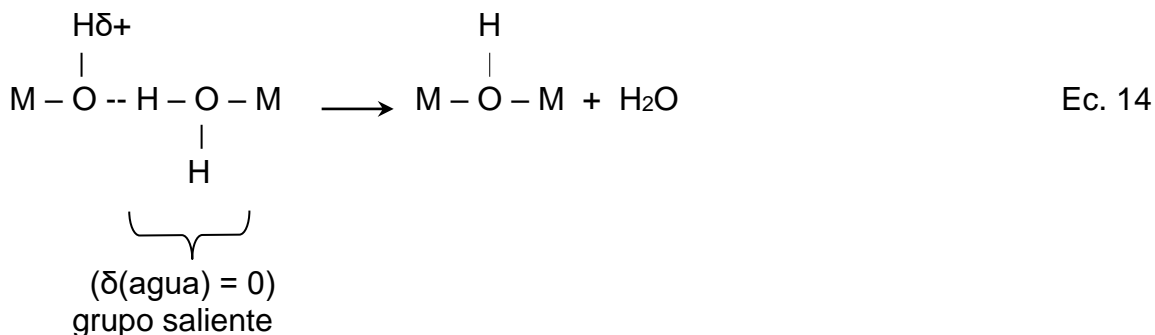
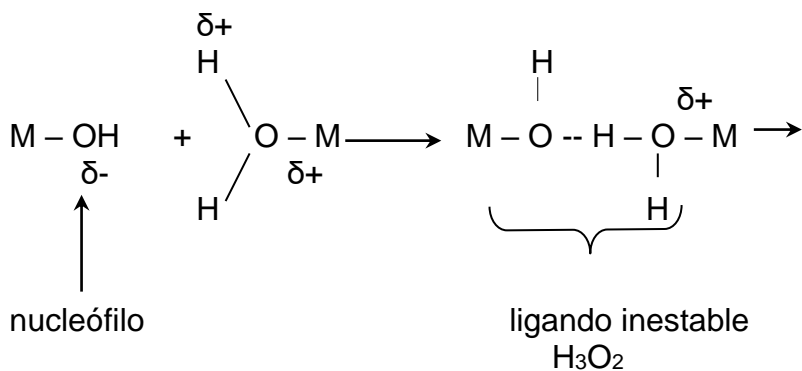
entonces:



o puede ocurrir a través de una reacción de adición nucleofílica (A_{N}) cuando el número de coordinación del metal se puede incrementar, en este caso²²:



Para el caso de los elementos de transición, la formación del puente "ol" puede ocurrir a través de una reacción asociativa $\text{S}_{\text{N}}2^{22}$:



la reacción de condensación continúa hasta que un complejo $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$, con $h < z$, no experimenta ninguna otra condensación o hasta que se genera una polimerización ilimitada del $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ conformándose un precipitado. En la tabla 3 se indican los diferentes tipos de puentes "ol" que se puede formar, y se indican algunos ejemplos. A los puentes OH se les denomina puentes "ol" para diferenciarlos de los ligandos hidroxilo terminales.

Cuando no existen ligandos acuo en la esfera de coordinación del catión, el ligando hidroxilo puede actuar como grupo saliente sí a través de la transferencia de un protón es posible la formación de un ligando acuo. En el proceso se forma un puente oxo y el proceso se denomina oxolación.

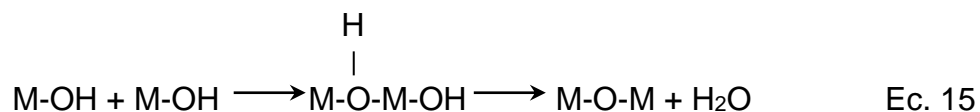
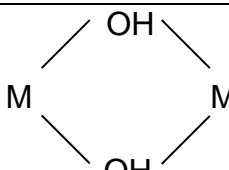
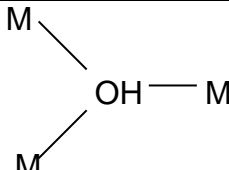
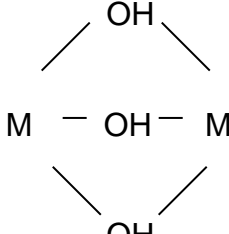
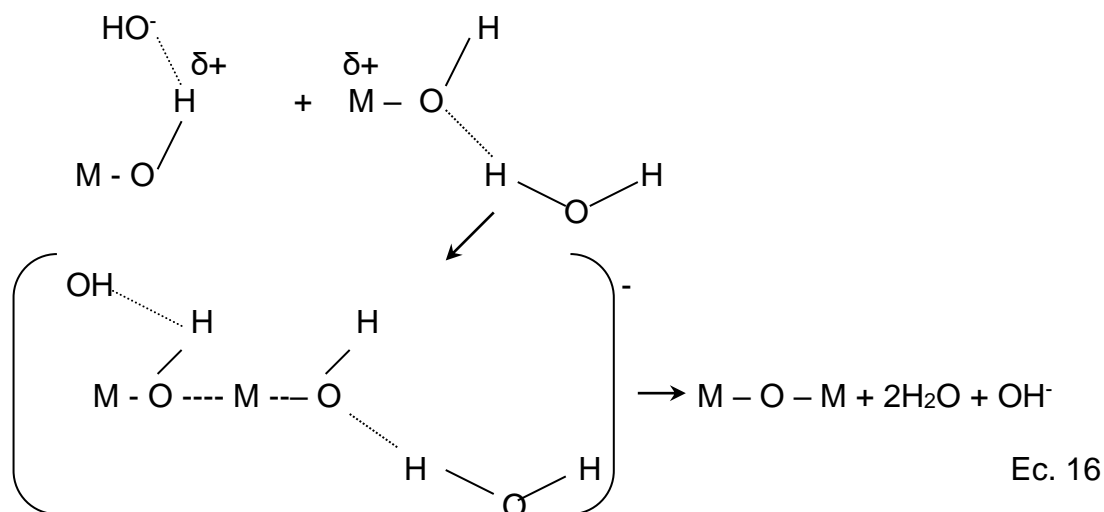


Tabla 3. Tipos diferentes de puentes "ol"²²

Tipos de puentes "ol"	Formula general	Ejemplos
$\mu_2 - OH$	$M - (OH) - M$	$[M_2(OH)(OH_2)_x]^{3+}$ con $M^{2+} = Mn, Co, Ni, Zn, Cd,$ Be ó Pb
$2\mu_2 - OH$		$[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ $[M_4(OH)_6(NH_3)_{12}]^{6+}$ con $M^{3+} = Cr, Co$
$\mu_3 - OH$		$[M_4(OH)_4(OH_2)_4]^{4+}$ con $M^{2+} = Pb, Co, Ni, Cd$ $[M_3(OH)_4(OH_2)_N]^{2+}$ con $M^{2+} = Sn, Pb$ $[M_2(OH)_5(OH_2)_N]^{4+}$
$3\mu_2 - OH$		$[Co_2(OH)_3(NH_3)_6]^{3+}$

Esto ocurre debido a que el protón en el puente "ol", en el estado de transición, es más ácido que el protón del OH terminal y por lo tanto, puede migrar para formar el ligando acuo. Este ligando acuo puede ser eliminado si su carga parcial es positiva. En este caso la condensación ocurre por la formación de un puente oxo²¹

La reacción de condensación a través de oxolación, ecuación 15, puede ser catalizada por ácido o por una base. Durante la catálisis con una base, para favorecer la formación de puentes oxo, un OH⁻ ataca el átomo de hidrógeno cargado parcialmente, H^{δ+}, del ligando hidroxilo del complejo metálico. Esto ocasiona el incremento de la carga parcial negativa del átomo de oxígeno de este ligando, incrementando su naturaleza nucleofílica, y llevándolo a enlazar a otro grupo hidroxil solvatado. Esto se indica en la reacción siguiente donde dos moléculas de agua, junto con un OH⁻, se separan del complejo formado^{21,22}.



Experimentalmente la oxolación es mucho más lenta que la olación. Es posible que la diferencia de mecanismos haga que la olación sea intrínsecamente más rápida que la oxolación; una comparación es difícil debido a que se requeriría un estudio de la cinética de cada reacción, bajo las mismas condiciones, con los mismos elementos químicos^{21,22}.

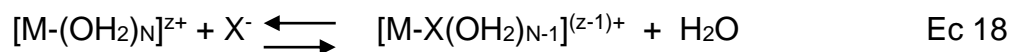
De acuerdo con lo anterior, para que ocurran las reacciones de condensación es necesario que esté presente un ligando hidroxilo con carga eléctrica negativa, especie nucleofílica, y que el carácter electrofílico del catión sea alto. Muchos ejemplos muestran que si la carga parcial sobre el catión, en el precursor, es igual o mayor que 0.3 ocurrirán las reacciones de condensación^{22,23}. Por lo tanto, el criterio para que ocurra la reacción de condensación en la solución estará dada por la doble condición^{21,22}:

$$\delta(\text{OH}) < 0 \quad ; \quad \delta(\text{M}) \geq +0.3$$

Ec. 17

Otro aspecto importante a considerar, durante la conformación de una fase sólida en el seno de la solución, es el comportamiento de los aniones presentes en el sistema y que se originan por la disociación de la sal metálica, precursor, o de otros constituyentes reactivos, que son bases de Lewis igual que el agua o por la adición de otros aditivos orgánicos. Los aniones entran a competir con los ligandos acuo, hidroxilo u oxo en la conformación de complejos. La estabilidad de estos complejos, y su tiempo de vida, dependen de la intensidad nucleofílica del anión: el rango de estabilidad se extiende desde los muy estables, en los que el anión se enlaza con el metal, hasta aquellos que existen temporalmente y no se puede determinar su estructura por su corto tiempo de vida.

La reacción de acomplejamiento de un catión solvatado, $[M(OH_2)_N]^{z+}$, con un grupo aniónico monodentado (X) se puede representar así²¹:



y este complejo metálico, que contiene el anión X, se forma sólo si la carga parcial de X cumple la siguiente desigualdad algebraica²⁴:

$$\delta(x) > -1$$

en otras condiciones el anión X^- se separa del complejo.

Por otro lado, si lo que se tiene es un grupo molecular HX, la reacción para la formación del complejo es diferente¹⁷:



y el producto se formará sólo si:

$$\delta(HX) < 0$$

de lo contrario el grupo molecular HX saldrá del complejo.

Generalizando, la formación de complejos metálicos será realmente específica cuando el anión X^{n-} reemplace α moléculas de agua durante su reacción con un catión metálico solvatado. Si esto ocurre, la fórmula del complejo metálico final estaría dada por $[MX(OH)_h(OH_2)_{N-\alpha-h}]^{(z-\alpha-h)+}$. Matijevic reportó²⁴ que algunos aniones como el SO_4^{2-} y el PO_4^{3-} favorecen la formación de complejos metálicos poliméricos, y por lo tanto, materiales amorfos, por otro lado el Cl^- , NO_3^- y ClO_4^- favorecen la formación de polímeros pequeños y por lo tanto la conformación de estructuras cristalinas.

En el caso específico del anión acetato (base débil)²², si este es protonado cuando se encuentra en la esfera de solvatación, la molécula de ácido acético que se

forma puede ser eliminada de la esfera de coordinación siempre que la carga parcial del CH_3COOH sea mayor que cero, $\delta(\text{CH}_3\text{COOH}) > 0$. El valor pequeño de la electronegatividad del ión acetato, $\chi(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2.24$, lo hace muy susceptible a protonación, mientras que los iones sulfato, fosfato y carbonato son resistentes a la protonación y por lo tanto capaces de formar complejos estables.

Por último, para entender la formación de pequeñas partículas de fase sólida en el seno de una solución, es necesario considerar los aspectos cinéticos de los mecanismos de condensación. La precipitación de un sólido debe involucrar cuatro pasos cinéticos^{21,22,23}.

1. Formación de precursor de carga cero $[\text{M}(\text{OH})_z(\text{OH}_2)_{\text{N}-z}]^0$. Este complejo se obtiene por condensación y forma la fase sólida. Aunque la hidroxilación del catión es rápida, y ocurre a través de reacciones ácido – base, la formación del precursor de carga cero dependerá del tipo de reacción que se desarrolle entre los complejos catiónicos y estará determinado por si ésta tiene lugar a través de la adición de una base, por termohidrólisis o por la descomposición térmica de una base como la urea²¹.
2. Conformación de los núcleos. Los núcleos se conformarán a través de reacciones de condensación (olación u oxolación) del precursor de carga cero. La velocidad de estas reacciones de condensación dependerá de la concentración del precursor por lo que será casi cero durante la hidroxilación del catión. Cuando el sistema alcance una concentración crítica, C_{min} , la velocidad de la condensación se incrementará abruptamente y los núcleos, entidades polinucleares, se formarán de una manera “explosiva” en el seno de la solución. Debido a que la velocidad de generación del precursor de carga cero es muy pequeña, frente a la velocidad de condensación, la nucleación reducirá abruptamente la concentración de precursor y la velocidad de condensación decrecerá igualmente de manera rápida. Cuando se alcance de nuevo el valor C_{min} no será posible formar nuevos núcleos.
3. Crecimiento de los núcleos. La adición de materia a los núcleos permitirá la obtención de las partículas primarias. Los mecanismos químicos que permiten el desarrollo de esta etapa del proceso son la olación o la oxolación. Si la concentración es cercana a C_{min} , la velocidad de nucleación es prácticamente cero y el precursor se condensará preferencialmente sobre los núcleos existentes (nucleación heterogénea), lo que ocasionará el crecimiento de los mismos. Estos crecerán hasta que se alcance el límite de solubilidad de la fase sólida. De acuerdo a esto, la nucleación y el crecimiento deberían ser procesos consecutivos, o solaparse y ocurrir simultáneamente, dependiendo de la concentración de precursor de carga cero y su relación con el valor de C_{min} . Las velocidades relativas de la

nucleación y el crecimiento determinarán el número, y por lo tanto el tamaño, de las partículas primarias. Si la velocidad de nucleación es mucho mayor que la velocidad a la que se genera el precursor se obtendrá un tamaño de partícula homogéneo debido a que los pasos de nucleación y crecimiento ocurrirán separadamente. De otra manera, si la velocidad de nucleación no es tan rápida, comparada con la velocidad de generación del precursor, la concentración de este último siempre estará por encima de la concentración mínima (C_{min}) y la nucleación y el crecimiento ocurrirán de manera simultánea obteniéndose una distribución amplia de tamaño de partícula.

4. Envejecimiento de las partículas en suspensión. Durante esta etapa es posible que se presenten modificaciones de las características de las partículas primarias después de su crecimiento. El proceso determinado de "Ostwald Ripening", crecimiento de las partículas grandes a expensas de las pequeñas, ocasionará que el tamaño promedio de partícula se incremente y que se presente agregación. Otro efecto que puede ocasionar el envejecimiento del sistema es el cambio de morfología y de estructura cristalina de la fase precipitada (es posible que ocurra cristalización de las partículas amorfas).

Por todo esto, el envejecimiento es un fenómeno importante que se debe considerar debido a que éste determina las características de las partículas después de la precipitación.

6.5. Referencias Bibliográficas

1. RAYMOND, K, OTHOMER *Enciclopedia de tecnología química*. Tomo iv. Edit. Uthea. (1987). p 8-10
2. GREENWOOD, N. and EARNSHOW, A. *Chemistry of the elements*. Cambridge, Gran Bretaña : Butterworth-Heinemann, 1984. p.1395-1403
3. COCKS E. J. and. WALTERS, B *A History of the zinc smelting industry in Britain*, 7-8, George G. Harrap and Co., Ltd., London (1968)
4. **USGS. Mineral Industry Surveys, "Zinc"**, 1997 Annual Review, Reston, VA, USA, (09/1998)
5. COTTON, F. A. y WILKINSON, G. *Química inorgánica avanzada*. México : Limusa, 1986. p. 715-717
6. DEGEN A., KOSEC M., Effect of pH impurities of the surface charge of zinc oxide in aqueous solution, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 667-673
7. BURRIEL MARTI, F. et al. *Química analítica cualitativa*, Editorial Paraninfo S.A. Decimoquinta edición, 1994. p. 691-694
8. ALLAIN, E University of Missouri-Rolla, *School of Mines and Metallurgy*. Center of Pyrometallurgy. 210 Fulton Hall, 65409, MO, Estados Unidos
9. HAILE M., JOHNSON D., WISEMAN G., BOWEN K., Aqueous precipitation of spherical zinc oxide powders for varistor applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 72, No 10 (1989), p. 2004-2008
10. PERL A. S, Zinc Oxide, *Am Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 72, No. 6, (1993). p 122-123
11. COSTA, M. E., DIZ, H. M. and BATISTA, J. L. The influence of defloculants on the precipitation, conformation and sintering behavior of zinc oxide powders. *Science of ceramics*. Vol 14, (1987), p. 299-304.
12. ZHONG, Q. MATIJEVIC, E. Preparation of uniform zinc oxide colloids by controlled double - jet precipitation, *J. Mater. Chem.*, Vol 6, (1996), p. 443-447.
13. FUJITA, K et al, Crystal shapes of zinc oxide prepared by the homogeneous precipitation method, *Yogyo – Kyokai – Shi*, Vol. 92, (1984), p. 227-230

14. SAKKA, Y., HALADA, K and E. OZAWA, Synthesis of ZnO particles by the homogeneous precipitation method, pp 31-38 in Ceramic Transactions 1, Ceramic Powder Science II. Edited by G. L. Messing, E. R. Fuller, H. Hausner, **Amer. Ceram. Soc**, Westerville OH, (1988).
15. VOGEL, E. M. et al, Materials for display devices based on metallo - organic precursors, pp 131-137 in Advanced Ceramic 21, Ceramic Powder Science. Edited by G. L. Messing, K. S. Mazdiyasn, J. W. McCauley, R. A. Haber, **Amer. Ceram. Soc**, Westerville OH, (1987)
16. RODRÍGUEZ PÁEZ, J.E. Synthesis of nanoparticles of ZnO powders by controlled precipitation, in **Ceramic processing science : ceramic transactions**. Vol. 83 (1998); 19 –25.
17. RODRÍGUEZ- PÁEZ, J. E. **Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional obtenidas por el método de precipitación controlada**, Tesis Doctoral Universidad Autonoma de Madrid. 1999.
18. KIRAKOSYAN A. K. , Precipitation of basic zinc chlorides with ammonia, **Russ. J. Inorg. Chem.** , Vol. 6 No 7, (1961), p. 876-879.
19. KIRAKOSYAN A. K., Reaction of zinc sulphate with ammonia in aqueous solution, **Russ, J. Inorg. Chem.**, Vol. 5 No 4, (1960), p. 457 – 460.
20. TAKADA T., KIYAMA M., TORII H., ASAI T., TACAÑO M., NAKANISHI N., Effect of pH values on the formation and solubility of zinc compounds, Bull. **Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.**, Vol. 56 No, (1978), p. 242 –246
21. JOLIVET J. P., HENRY M., LIVAGE J., **Metal Oxide Chemistry and Synthesis**, John Wiley and Sons. LTDA., England, 2000
22. LIVAGE J., HENRY M., SANCHEZ C., “Sol - gel Chemistry of transition metal oxides, **prog. Solid St. chem.**, vol.18 (1988), p. 259-341
23. PIERRE A. C., **Introduction to Sol - Gel Processing**, Kluwer Academic Publishers, 1998
24. MATIJEVIC, E. Preparation and properties of uniform size colloids. En : **Chem. Mater.** Vol. 5, No. 4 (1993), p. 412-426.

7. METODOLOGÍA

7.1. Valoración Potenciométrica^{1,2}

La valoración potenciométrica consiste en medir la variación del potencial de un electrodo indicador, en comparación con el de un electrodo de referencia, a medida que se agrega un volumen determinado de una solución ácida ó básica. El potencial del electrodo indicador cambia con la variación en la concentración de la especie para la cual se ha diseñado (en este caso cambios en la concentración de H^+). El electrodo de referencia se mantiene a un potencial conocido y constante, siendo inerte a los cambios de concentración. El electrodo indicador, utilizado para determinar pH, está clasificado dentro de los electrodos de membrana no cristalina, en este caso vidrio de silicato, especial para determinar H^+ de una manera rápida y selectiva. Mediante esta técnica se determina principalmente el punto de equivalencia de la reacción, además se puede obtener información acerca de la muestra y sus reacciones a través del comportamiento de la curva de titulación.

Con esta técnica se puede estudiar reacciones ácido-base, precipitación, oxidación-reducción y formación de complejos. En este proyecto, las curvas de valoración potenciométrica que se obtuvieron durante su desarrollo, se han utilizado para determinar las diferentes etapas del proceso, durante la adición del precipitante, y como un medio de control para garantizar la reproducibilidad del proceso.

7.2. Valoración Conductimétrica¹

La conducción eléctrica en una disolución, se presenta cuando dos electrodos separados por una distancia "d" y de área "A", sumergidos en una disolución iónica, se les aplica una diferencia de potencial. Esto genera un movimiento neto de los iones hacia los electrodos, favoreciéndose por lo tanto, la conducción de la corriente eléctrica a través de la disolución. En la disolución, los cationes se mueven hacia el electrodo cargado negativamente mientras los aniones lo hacen hacia el positivo. Esta migración es un proceso de transporte iónico influenciado por una diferencia de potencial en un disolvente. En la valoración conductimétrica se mide el cambio de la resistencia eléctrica de la solución mediante un puente de Wheatstone a medida que se agrega un compuesto que afecte dicho transporte iónico. Con esta técnica se pueden determinar las constantes de equilibrio y se pueden estudiar las velocidades de reacciones que implican iones.

En este trabajo, las curvas de valoración conductimétrica se utilizaron para determinar las etapas que ocurren durante la adición, de precipitante y para establecer un registro que permita controlar el proceso y por lo tanto, garantizar la reproducibilidad del mismo.

7.3. Obtención de las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica

Se tomaron concentraciones de acetato de cinc 0.05, 0.10, 0.20 y 0.34 M (tabla 1) disolviendo la cantidad correspondiente de precursor en una solución acuosa sin y con ácido (ácido nítrico 0.25 M). El acetato de cinc 0.34 M se disolvió, además, en soluciones acuosas de ácido nítrico 0.10 y 0.50 M (tabla 2.). No se trabajó con una concentración mayor de acetato de cinc ya que la disolución completa de la sal en agua a temperatura ambiente se hacía difícil por arriba de ésta. A cada 200 mL de las soluciones anteriores se les agregó regularmente volúmenes iguales de 0.300 mL de hidróxido de amonio, NH_4OH al 28 %, cada 15 segundos; durante la adición el sistema se mantuvo en continua agitación a una velocidad constante de 200 rpm. Durante la adición del NH_4OH , se registraron simultáneamente el valor del pH del sistema, mediante un pH-metro Metrohm 744, y la conductividad, mediante un conductimetro Metrohm 722, previa calibración de los equipos (figura 4). Posteriormente se graficó el pH y la conductividad en función del volumen de NH_4OH adicionado. A partir de éstas gráficas se determinaron las diferentes etapas del proceso y se obtuvo un registro de su desarrollo, durante la adición controlada del precipitante, generándose un medio de control del mismo y una garantía para la reproducibilidad de esta metodología de síntesis.

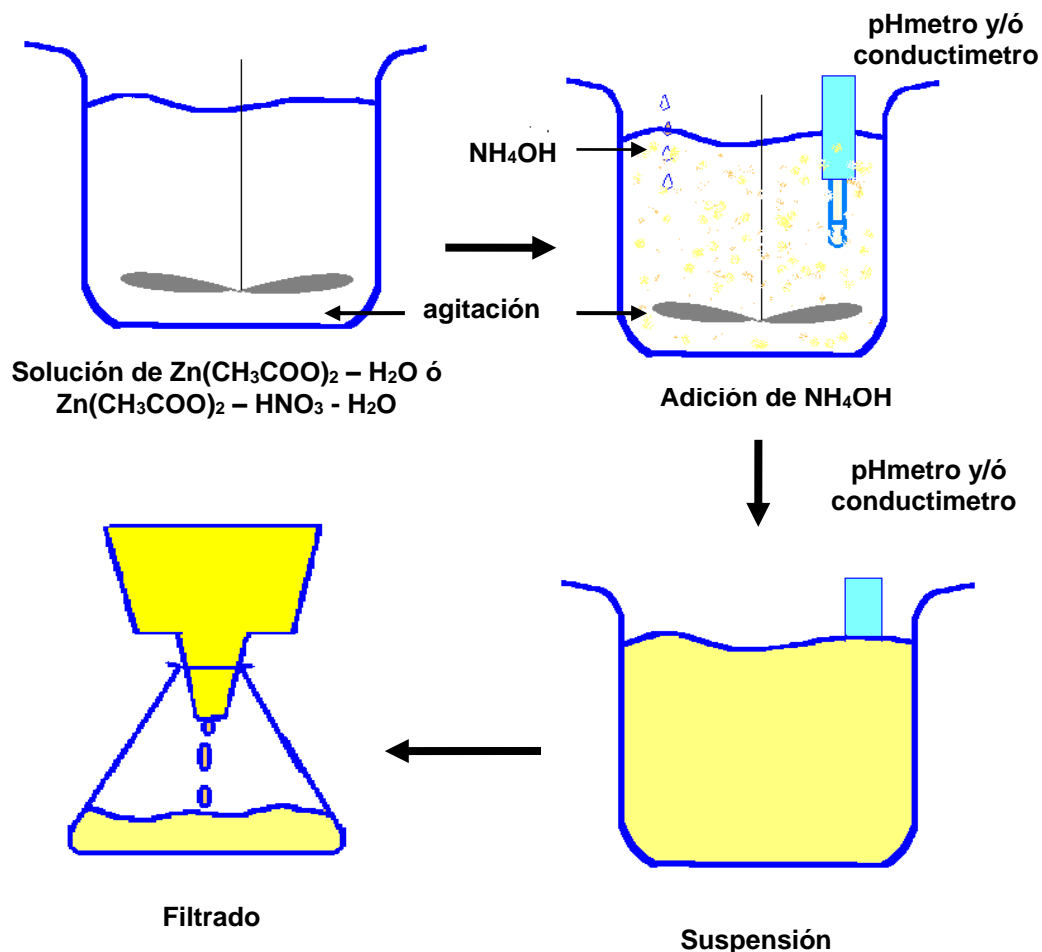


Figura 5. Esquema de las diferentes etapas del proceso de síntesis

Tabla 4. Masa (g) de acetato de cinc utilizado para la obtención de 200 ml de solución

Concentración / Molar	0.05	0.10	0.20	0.34
Acetato de cinc /g	2.2171	4.4341	8.8683	15.0761

Tabla 5. Volumen (mL) de ácido nítrico aforados con 500 ml agua para obtener las concentraciones indicadas

Concentración / molar	0.10	0.25	0.50
HNO ₃ /mL	3.46	8.65	17.31

7.4. Filtrado lavado y redispersión de muestras en etanol

De las soluciones de acetato de cinc 0.34 M, disueltas en ácido nítrico 0.25 N y mediante la adición controlada de NH_4OH , se tomaron las soluciones coloidales obtenidas a pH 7.70, 8.10 y 8.90; valores que corresponden a condiciones del sistema previas al punto de equivalencia, en el punto y después de éste, respectivamente. Estas muestras una vez alcanzado el pH requerido, se filtraron al vacío, y luego el sólido húmedo obtenido se redispersó en 100 mL de etanol absoluto. Este sistema se dejó en reposo durante 24 horas (envejecimiento) manteniéndolo a una temperatura entre 16 y 22°C. Se repitió dos veces el mismo procedimiento. Después de un día de envejecimiento las muestras se secaron utilizando un horno a una temperatura de 80°C durante 3 días. Se tomaron muestras después de cada lavado y se secaron de manera similar.

7.5. Toma de muestras para caracterizar

Se tomaron muestras de las suspensiones coloidales de acetato cinc 0.34 M disueltas en 0.25N de ácido nítrico, con adición controlada de hidróxido de amonio hasta conseguir los pH 7.7, 8.1, 8.5 y 8.9, las cuales se filtraron y secaron utilizando un horno a 80°C durante 5 días (muestras sin lavados), después del cual se maceraron utilizando para ello un mortero y un pistilo de ágata hasta la obtención de un polvo fino y se empacaron en envases plásticos previamente lavados con ácido nítrico. Muestras correspondientes a cada una de las etapas de filtrado, lavado y redispersión, una vez secadas, se maceraron y posteriormente se empacaron de manera similar a las muestras anteriores. También fueron tomadas muestras líquidas provenientes del filtrado a los pH 7.7, 8.1 y 8.9.

7.6. Caracterización de las muestras obtenidas

Las muestras obtenidas se caracterizaron por las técnicas: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), ATD y Microscopia Electrónica de Barrido de Electrones (MET).

7.6.1. Difracción de Rayos X (DRX)²

Los rayos X son una radiación electromagnética con longitud de onda $\sim 1 \text{ \AA}$ que ocurre entre los rayos gama y los ultravioleta. Los rayos X se originan cuando una partícula de alta energía (por ejemplo electrones acelerados a través de un

potencial de 30 KV) colisionan con un blanco metálico, normalmente Cu. Los electrones son retardados, o parados, por la colisión produciendo transiciones electrónicas de los electrones más internos de los orbitales atómicos. La relajación del sistema produce una radiación electromagnética de baja longitud de onda (alta energía) que puede ser utilizada en diferentes campos científicos y/o tecnológicos.

Cuando el haz de rayos X incide sobre el material cristalino, la interacción de esta radiación con los centros dispersores, electrones y núcleos del material, genera patrones de interferencia, tanto destructiva como constructiva, debido a que la distancia entre los centros dispersores en el material tiene el mismo orden de magnitud que la longitud de onda del haz incidente.

Cada compuesto sólido presenta una estructura interna muy propia con relación a la disposición de los átomos, moléculas o iones en su interior, amorfa o cristalina. Debido a esto, la interacción entre los rayos-X y el material, genera un patrón de difracción característico de cada compuesto. Esto ha generado una base de datos que contiene todos los difractogramas patrón de una gran cantidad de materiales sólidos (cartas). Esta base permite determinar en una muestra desconocida las fases cristalinas que existen en ella. Es por esto que la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), se ha constituido en un método importante para conocer el grado de cristalinidad del sólido y para determinar la naturaleza de las fases cristalinas presentes en el material.

En el presente trabajo se utilizó DRX para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras sólidas tomadas durante las diferentes etapas del proceso. En la tabla 3 se enumeran las muestras caracterizadas.

Tabla 6. Muestras sólidas caracterizadas con DRX

Descripción de las Muestras	pH		
	7.7	8.1	8.9
Sin lavados	Si	Si	Si
Primer lavado	Si	Si	Si
Segundo lavado	Si	No	No
Tercer lavado	Si	Si	Si

7.6.2. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)²

El término espectroscopia infrarroja se refiere a la descomposición óptica, en sus diferentes longitudes de onda, de la radiación infrarroja. La radiación infrarroja es un tipo de radiación electromagnética que abarca el intervalo de longitudes de

onda que va desde 0.78 hasta 300 μm . Si se hace incidir radiación infrarroja sobre una muestra parte de esta radiación es absorbida por el material y parte se transmite. Debido a que la radiación infrarroja no es lo suficientemente energética para producir las transiciones electrónicas, que sí ocurren en el visible y el ultravioleta, la interacción de la radiación infrarroja absorbida ocurre, en gran parte, con especies moleculares que presentan pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados rotacionales y vibracionales. Si un grupo funcional, unión de átomos que presentan una carga formal y una estructura, posee un momento dipolar, este grupo interactuará fuertemente con la radiación infrarroja.

De acuerdo a lo anterior cada grupo funcional presenta, por las simetrías que tiene su estructura interna, un grupo de modos vibracionales a frecuencias muy características. Esto permite caracterizar, con bastante precisión, los grupos funcionales presentes en una muestra sólida, líquida o gaseosa.

La técnica espectroscópica infrarroja con transformada de Fourier, presenta entre otras muchas ventajas, que al tratar los datos con transformada de Fourier se aumenta el cociente señal/ruido, con lo cual se obtienen espectros con buena resolución en pocos minutos. En la tabla 7 se describen las muestras caracterizadas por (FTIR).

En el presente trabajo de grado se utilizó la espectroscopia infrarroja para determinar los grupos funcionales presentes en muestras sólidas y líquidas, obtenidas a diferentes valores de pH del sistema durante la adición del precipitante.

Tabla 7. Muestras que se caracterizaron utilizando espectroscopía infrarroja (FTIR)

Descripción de las Muestras	PH		
	7.7	8.1	8.9
Suspensión	X	X	X
Sólido sin tratamiento	X	X	X

7.6.3. Análisis térmico diferencial (ATD)³

A través del análisis térmico se puede medir y determinar la variación de ciertas propiedades físicas y químicas del material en función de la temperatura. La técnica de análisis térmico diferencial, ATD, permite medir la diferencia de temperatura (ΔT), entre la muestra en estudio y una muestra de referencia inerte a medida que se incrementa la temperatura del sistema: la temperatura de la

muestra es comparada con la del material de referencia inerte, durante cambios programados de temperatura. Se espera que tanto la temperatura de la muestra como la de la referencia permanezcan iguales durante el incremento de la temperatura hasta que la temperatura de la muestra disminuya (si ocurre una reacción endotérmica) o aumente (si la reacción es exotérmica). La temperatura de la muestra puede cambiar si ocurren cambios en ella tales como: descomposición del compuesto, cambio en la estructura cristalina, fundición, desprendimiento de agua, etc. Debido a que esta técnica presenta insensibilidad a cambios de temperatura muy pequeños, su uso se ha limitado históricamente al método de curvas de enfriamiento, que permite determinar el diagrama de fase de un cierto sistema. En este trabajo se utilizó el ensayo de ATD para determinar las diversas reacciones, endotérmicas y exotérmicas, que ocurren en las muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH. En la tabla 5 se indican cuales muestras fueron analizadas con ATD.

Tabla 8. Muestras analizadas utilizando análisis térmico diferencial (ATD)

Tratamiento Térmico /°C	pH	
		7.7
200		
280		
375		

7.6.4. Microscopía Electrónica de transmisión (MET)²

Esta técnica consiste en realizar un barrido de la superficie de la muestra, utilizando un haz muy fino de electrones provenientes de un cañón de electrones de energía elevada. Al realizar este barrido se producen varios tipos de señales como resultado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra, entre las que se destacan la información que transportan los electrones retrodispersados y secundarios; esta información es la base para el microscopio electrónico de barrido (MET).

Con esta técnica se puede obtener un buen conocimiento sobre la naturaleza física y composición química de los sólidos o de la superficie de los mismos, cuando se realiza la densificación de los polvos cerámicos. Se puede determinar tanto el tamaño y la morfología de las partículas de polvo como el tamaño y la forma del grano en materiales densificados. La composición química de los mismos se puede determinar en regiones muy localizadas, haciendo uso de los rayos X que emite la muestra cuando incide sobre ella el haz de electrones altamente energéticos.

En este trabajo se utilizó MET para determinar el tamaño y la morfología de las partículas de ZnO obtenidas en el proceso. La tabla 9 indica cuales muestras fueron analizadas utilizando MET.

Tabla 9. Muestras analizadas con microscopía electrónica de barrido (MET).

Descripción de Las muestras	pH
	7.70
375°C	X
Tercer lavado	X

7.7. Referencias bibliográficas

1. HARRIS D., *Análisis Químico Cualitativo*, Ed. Iberoamericana, 1992, p. 385-394
2. SKOOG D., LEARY J., *Análisis Instrumental*, Ed. McGraw-Hill, 1994, p 297-339, 418-449, 600-601.
3. MACKENZIE R. C. *Differential Thermal Analysis*, ed., Academic Press, 1970.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1. Valoración potenciométrica y conductimétrica.

Con el objeto de determinar los cambios de pH y conductividad de los sistemas $Zn(OCOCH_3)_2 - H_2O$ y $Zn(OCOCH_3)_2 - HNO_3 - H_2O$, durante la adición de NH_4OH , se realizaron valoraciones potenciométricas y conductimétricas a diferentes concentraciones de acetato de cinc disuelto en agua. Con las curvas se determina el comportamiento del sistema durante la adición del precipitante, NH_4OH , proceso que favorece las reacciones de hidrólisis y policondensación de las especies y complejos de cinc existentes en el sistema. Además, estas curvas dan información sobre los fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante el proceso y sirven como medio de control para garantizar la reproducibilidad de esta etapa del método de síntesis.

En la curva de valoración potenciométrica (figura 6a) se observan cuatro regiones claramente definidas. En la primera la variación del pH del sistema presenta un "salto" desde pH 6.34 (volumen = 0 mL) hasta un pH 6.57 (volumen = 0.392 mL). Desde ese punto se presenta un leve incremento del pH (región II) a medida que se adiciona el hidróxido y se extiende desde el pH final de la región uno hasta un pH 7.18 (volumen = 7.73 mL). La región III presenta un incremento considerable del pH hasta el valor de pH 8.64 (volumen = 13.48 mL).

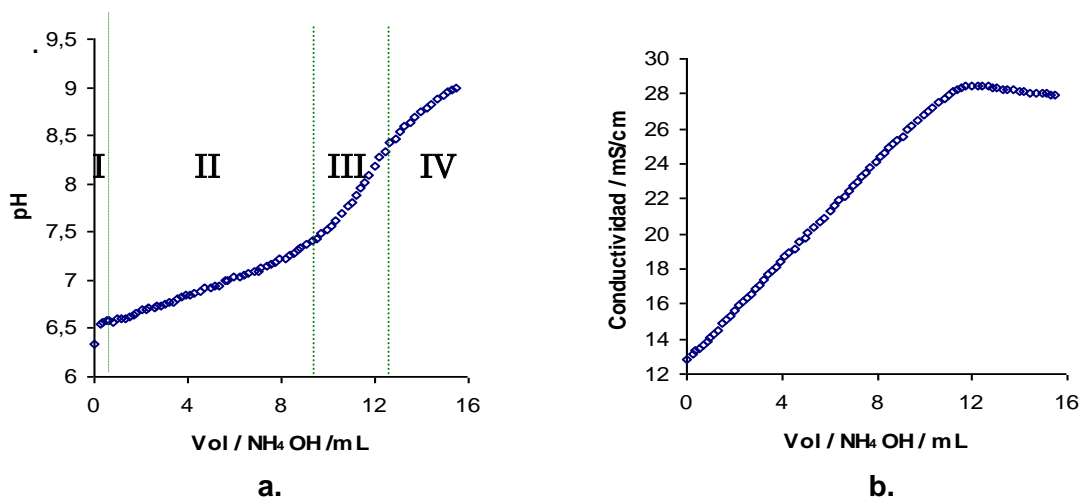


Figura 6. (a) Valoración Potenciométrica. (b) Valoración Conductimétrica de acetato de cinc 0.34 M en solución acuosa

El punto de equivalencia, o estequiométrico, se encuentra en este intervalo de pH y corresponde al valor 8.10 (volumen = 11.99 mL). En la última región se observa un incremento moderado del pH, en comparación con la región III, indicando la saturación del sistema.

Con relación a la curva de valoración conductimétrica (figura 6b) se observan dos regiones prácticamente lineales y el lugar donde se presenta la variación de la pendiente correspondería al punto de equivalencia del sistema (volumen = 11.99 mL). La linealidad de los tramos de la curva se justifica considerando la alta concentración de NH_4OH utilizado^{1,2}. La forma de la curva indica que ocurre una valoración de complejos de naturaleza ácido débil con una base débil (NH_4OH)².

Durante la adición de hidróxido de amonio la temperatura del sistema experimenta un constante y leve aumento ($\pm 0,10$ °C), esto lleva a concluir que las reacciones que ocurren en el interior del sistema, principalmente la formación de complejos de cinc, son exotérmicas.

En la figura 7 se muestra la variación de las curvas de valoración potenciométrica, y conductimétrica, cuando se modifican las concentraciones iniciales de acetato de cinc. Independiente de la concentración, las curvas de valoración potenciométrica presentan las cuatro regiones, y el mismo comportamiento, indicadas en la figura 6a, conservando valores próximos a los rangos de pH de esta.

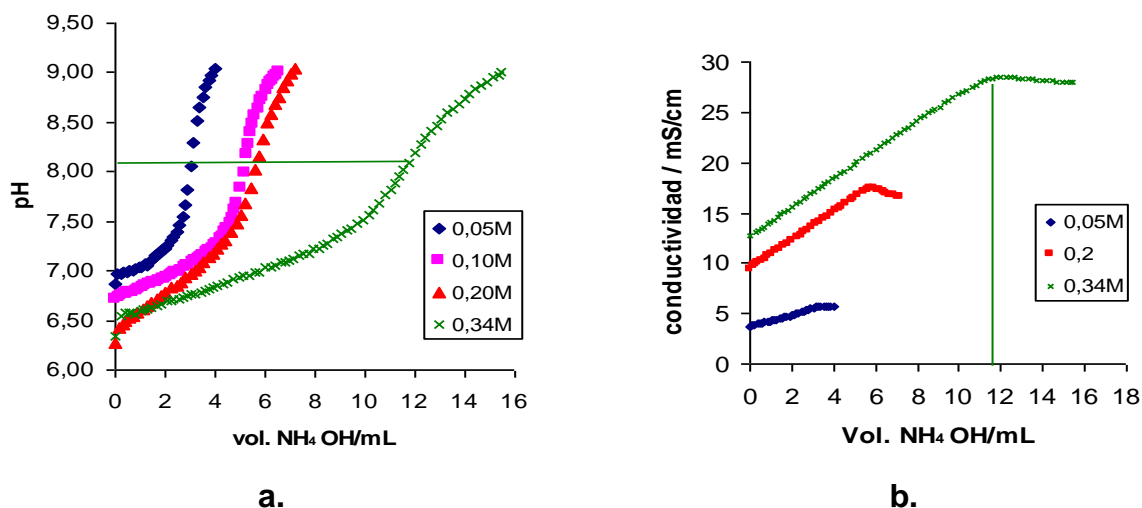


Figura 7. (a) Valoración Potenciométrica. (b) Valoración Conductimétrica. Para diferentes concentraciones de acetato de cinc en solución acuosa.

A medida que la concentración de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ aumenta es necesario suministrar un volumen mayor de NH_4OH para alcanzar los mismos valores de pH en el sistema, como se evidencia por el desplazamiento de las curvas hacia la

derecha. El valor del pH y conductividad inicial se modifican al variar la concentración inicial del precursor de cinc: al aumentar la concentración disminuye el valor del pH inicial y aumenta el valor de conductividad inicial. Esto es debido a la hidrólisis del catión, a mayor concentración del catión en solución mayor número de iones H_3O^+ . Como lo indican las reacciones de las ecuaciones 6 y 7 del capítulo 6. por otro lado, al aumentar la concentración de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en el sistema aumenta la cantidad de especies ionizadas portadoras de carga y por tanto, de la conductividad específica. En este caso el movimiento de las cargas no se debe a la aplicación de un campo eléctrico externo sino al gradiente de presión que se origina por la agitación a la que fue sometido el sistema, y cuya expresión está dada por³

$$\Delta V_{\text{st}} = \frac{\varepsilon_o D}{K \eta} \zeta \Delta P$$

Donde

- ΔV_{st} :diferencia de potencial eléctrico inducido por ΔP
- ΔP :gradiente de presión aplicada durante la agitación
- K :conductividad del medio
- D :coeficiente de difusión
- η :viscosidad
- ζ :potencial zeta

El comportamiento de las curvas en la región III es muy similar, independiente de la concentración de acetato, y se presenta una mayor extensión de la misma al incrementarse el contenido inicial del precursor de cinc. El valor del pH correspondiente al punto de equivalencia es aproximadamente igual.

En la figura 7b se observa que los cambios de la conductividad específica al adicionar el NH_4OH son muy similares, independiente de la concentración inicial de acetato de cinc. Teniendo en cuenta que tanto los datos de valoración potenciométrica como conductimétrica para una determinada concentración de acetato de cinc, se tomaron de manera simultánea y para el mismo sistema, se puede apreciar como el valor de volumen de base adicionada correspondiente al punto de cambio en la pendiente de las curvas de conductividad (volumen = 11.99 mL) coincide con el valor de volumen de base adicionada donde se presenta el punto de equivalencia estequiométrico en las curvas de valoración potenciométrica, este valor corresponde a un pH de 8.10. La literatura indica⁴ que la valoración conductimétrica permite determinar de manera más precisa los puntos de equivalencia del sistema.

Dado que el punto de equivalencia del sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{OH}$, correspondiente a un valor de pH 8.10, independiente de la concentración de

acetato de cinc, se elige para la continuación del trabajo la concentración 0.34 M, con esta se obtuvo una mayor cantidad de producto para el análisis posterior de la parte sólida.

Para aumentar la solubilidad y disociación de la sal de acetato de cinc, se adicionó ácido nítrico, HNO_3 . Con el fin de definir su efecto sobre el sistema se registraron curvas de valoración para diferentes concentraciones de HNO_3 .

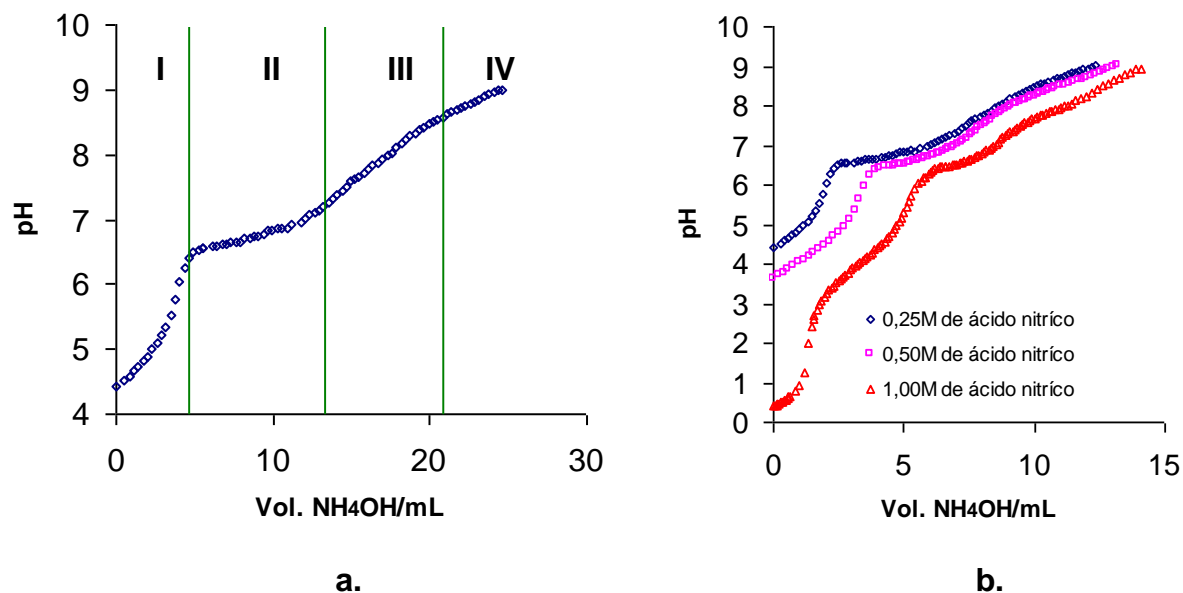


Figura 8. Curvas de valoración potenciométrica con NH_4OH . (a) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.34 M en solución de HNO_3 0.25 M. (b) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.34 M en solución de HNO_3 a diferentes concentraciones de ácido nítrico

Cuando la disolución del acetato se realizó en un medio ácido, se obtuvieron curvas de valoración potenciométrica como las indicadas en la figura 8.

La región I corresponde a la neutralización de un ácido débil, el CH_3COOH que es el resultado de la reacción de CH_3COO^- con el H^+ derivado de la adición de HNO_3 , por una base débil, NH_4OH . La curva de la figura 8b, correspondiente a la concentración 1.00 M de ácido nítrico, muestra una zona anterior a la región I, que debe corresponder a la neutralización del HNO_3 en exceso por parte del hidróxido de amonio.

El punto de equivalencia se observa al mismo valor de pH 8.10 que en las curvas de valoración en solución acuosa. En los sistemas $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 - \text{HNO}_3(0.25 \text{ N}) - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ la formación de precipitado (como “copos de nieve”), y su redisolución inmediata, empieza a un pH de 6.73. La precipitación fue

inminente a un pH de 7.20 y la completa redisolución del precipitado formado ocurre a pH 9.10. Entre pH 7.70 y 8.90 se presentó la mayor cantidad de precipitado, por este motivo se escoge este intervalo de pH para tomar las muestras que se caracterizaron. Aunque a valores de pH más bajos que 7.70 también se obtuvo precipitado, la cantidad de fase sólida resultante es poca.

En la región II, tanto de la figura 6a como de la figura 8a se presenta un alto consumo de OH^- lo que ocasiona muy poca variación en el pH del sistema. Un apreciable aumento en este parámetro se observa en la región III, de las figuras indicadas, mientras que el aumento es muy suave en la región IV.

8.1.1. Reacciones que ocurren en la disolución $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ durante la adición de NH_4OH

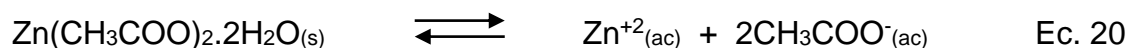
Con base en las curvas de valoración, la información bibliográfica, la observación del desarrollo del proceso y considerando que no existe un método, o ensayo que permita "in situ" determinar la naturaleza de los complejos que se forman debido a las reacciones en el seno de la solución, en las siguientes secciones se plantearán mecanismos coherentes que permitan explicar los fenómenos que pueden desarrollarse en su interior. Estos mecanismos serán justificados por los resultados experimentales DRX, ATD y FTIR que posteriormente se indicarán.

Cuando se diluye acetato de cinc en agua, deben presentarse las siguientes especies en la solución:

Zn^{+2} , CH_3COO^- , $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$, OH^- y H_3O_4 que para efectos prácticos se sigue escribiendo como, H_3O^+ .

Las especies iónicas procedentes de la disolución completa de la sal son las más abundantes en la solución y se encuentran coordinadas por moléculas de agua. En el complejo $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$, el cinc está coordinado con n moléculas de agua y con el CH_3COO^- de forma bidentada, condición necesaria para que exista en el medio⁵.

Como se indicó en la sección 6.4.1. capítulo 6, las características fisicoquímicas del agua, solvente polar con alta constante dieléctrica, la reacción más importante que se presenta inicialmente en el sistema es:



Partiendo de una concentración 0.34 M de acetato de cinc se puede calcular la fuerza iónica, μ , en el sistema. Utilizando la fórmula²:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

y sustituyendo los datos obtenidos se llega a que:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} ([\text{Zn}^{+2}] \cdot 2^2 + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot 1^2) \\ \mu &= \frac{1}{2} ([0.34] \cdot 2^2 + [0.68] \cdot 1^2) \\ \mu &= 1.04 \text{ M} \end{aligned}$$

Este valor de fuerza iónica permite calcular el pH teórico de la solución así:

1. Coeficiente de actividad para el ión H_3O^+ :

$$\log \gamma_{\text{H}^+} = \frac{-0.51 \cdot z^2 \sqrt{\mu}}{1 + (\alpha \sqrt{\mu} \div 305)}$$

donde α es el tamaño del ión hidratado, equivalente a 900 pm.

$$\gamma_{\text{H}^+} = 0.74178$$

2. Coeficiente de actividad para el ión OH^- :

Utilizando la fórmula anterior, y con el valor de radio iónico correspondiente al OH^- el cual es 350 pm, se obtiene como resultado:

$$\gamma_{\text{OH}^-} = 0.57590.$$

Asumiendo que las concentraciones de H_3O^+ y OH^- son iguales, puesto que por cada H^+ producido al interior del agua, simultáneamente se genera un OH^- y considerando la constante de disociación del agua, K_w , se tiene que:

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}_3\text{O}^+] \gamma_{\text{H}^+} [\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-14} \\ c(0.74178) \cdot c(0.57590) &= 1 \times 10^{-14} \\ c &= 1.529 \times 10^{-7} = [\text{H}^+] \end{aligned}$$

El pH teórico es:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \gamma_{\text{H}^+}$$

$$\text{pH} = 6.95$$

Comparando el pH teórico con el experimental, pH 6.34, se observa que este último es más bajo. Esto se debe a la hidrólisis parcial del catión, tal como se indica en las ecuaciones 5, 6 y 7 del capítulo 6. lo que ocasiona el incremento de la concentración de H_3O^+ en la solución.

La concentración experimental de H_3O^+ es:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \gamma_{\text{H}^+}$$

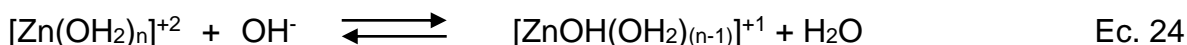
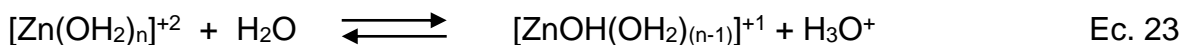
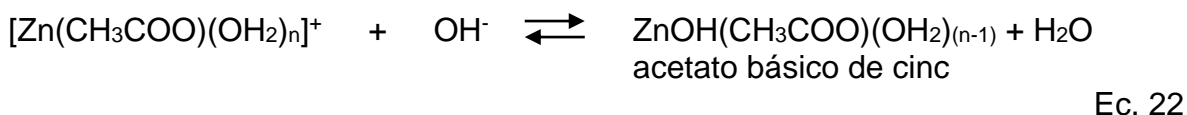
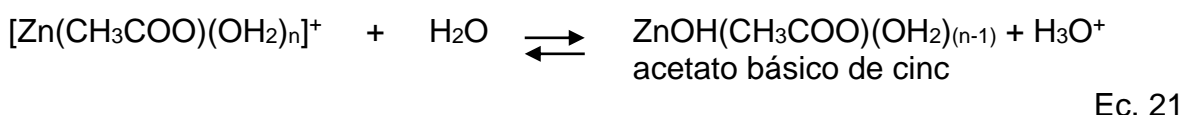
$$6.34 = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] 0.74178$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.16 \times 10^{-7}$$

De los cálculos anteriores se puede deducir que la hidrólisis aumenta en $4.631 \times 10^{-7} \text{M}$ los iones H_3O^+ en la solución, lo que conlleva a una pobre disminución de pH.

Considerando los resultados anteriores se puede concluir que la primera etapa de las curvas de valoración potenciométrica, para el acetato disuelto en agua, corresponde por lo tanto, a la neutralización de los H^+ producidos por la hidrólisis parcial del catión.

Durante la hidrólisis de las diferentes especies de cinc se pueden dar las siguientes reacciones:



Según Sekine, T⁶. y Perrin, D⁷. las reacciones 21 a 24 permiten la formación de especies mononucleares; las reacciones 22 y 24 requieren de la adición de una

base para su eficiente realización. La presencia del acetato básico de cinc en el sistema, como aparece en la ecuación 22, también es enunciado en la literatura⁸

Al inicio del proceso, en la solución se presenta la disolución del sólido para dar origen a iones libres y al monoacetato de cinc, especie que también ha sido referenciada en trabajos que estudiaron la disolución de acetato de cinc en agua utilizando ultrasonido⁹. De esta manera las reacciones planteadas, 21 y 23, ocurren de manera espontánea aunque la hidrólisis no se desarrolla completamente como lo evidencia el valor elevado del pH inicial. En las ecuaciones anteriores se toma al Zn^{+2} en solución acuosa con un ambiente coordinativo no establecido, aunque los complejos de cinc aminados y cianurados con número de coordinación 4 son relativamente estables en solución acuosa.

Dada la dificultad experimental para determinar, in situ, la naturaleza y la concentración de los complejos que se van formando en el sistema durante el desarrollo del proceso, se utilizó el modelo de carga parcial¹⁰ para obtener información sobre ellos y las reacciones que permiten su formación. Para realizar los cálculos correspondientes, se deben tomar los siguientes valores para los parámetros de interés del cinc¹⁰:

Electronegatividad del Zn $\chi^*_{Zn} = 1.66$

Dureza $\eta^{\circ}_{Zn} = 1.7522$

Carga formal del cinc $z = +2$ y

Número de coordinación del catión $N = 4$.

Para determinar el grado de hidrólisis de las especies de cinc, o el número de protones liberados, h , al inicio del proceso (pH 6.34) se utiliza la siguiente expresión¹¹:

$$h = \frac{1}{1 + 0.014pH} \left(1.36 - N(0.236 - 0.038pH) - \left(\frac{2.621 - 0.02pH - \chi^*_{Zn}}{\sqrt{\chi^*_{Zn}}} \right) \right)$$

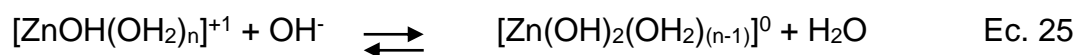
reemplazando en ella los valores de los parámetros allí involucrados, se obtiene que:

$$h = 1.92$$

lo que hace preveer, según la literatura^{10,11}, la existencia en el sistema de complejos de cinc, acuo y acuo – hidroxio, principalmente, como lo ilustran las reacciones propuestas 20 y 23. Por otro lado sí, $h \leq z$ y $z \leq 4$, el catión forma complejos acuo – hidroxio en un medio ácido o neutro tal como lo indican las

ecuaciones 21 a 24. Para favorecer la hidrólisis del catión Zn^{+2} se adicionó una base lo que ocasionó el desarrollo de las reacciones 22 y 24, principalmente.

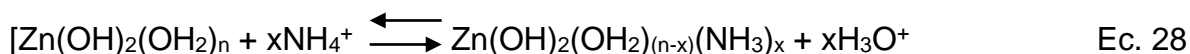
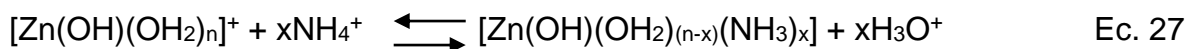
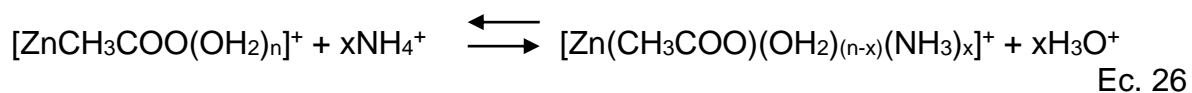
La continua adición de la base permite que avance la reacción de hidrólisis del catión y que se genere un complejo de carga cero (0):



Esta especie es importante para la formación de los núcleos de la fase sólida en el sistema, como se enuncia en el capítulo 6.

Las reacciones 21 y 23 suceden principalmente durante la disolución inicial de la sal, acetato de cinc, en agua. Los H^+ procedentes de la hidrólisis inicial son neutralizados durante la adición del hidróxido de amonio, observándose un brusco incremento del pH. Por lo tanto, como ya se mencionó, la primera etapa del proceso corresponde a la neutralización de los H^+ producidos por la hidrólisis inicial del catión.

Durante la adición de NH_4OH se van introduciendo las especies OH^- y NH_4^+ en la solución. El hidróxido favorece la reacción de hidrólisis tal como se indica en las ecuaciones 22 y 24, y el NH_4^+ puede inducir las siguientes reacciones:



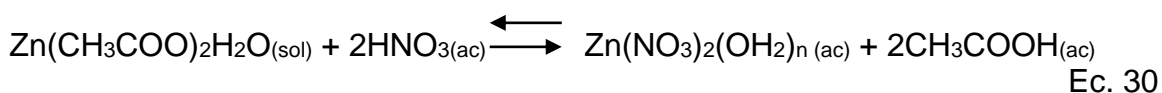
Las ecuaciones propuestas 26 a 28 explicarían por qué el pH aumenta de manera lenta e incluso, en algunas ocasiones disminuye. Estas reacciones junto con la de formación del complejo de carga cero y las de hidrólisis de las especies del cinc, ocurrirían durante la segunda etapa del proceso, región II en las curvas de valoración potenciométrica. Estas reacciones favorecerían la hidrólisis y posterior policondensación de las especies de cinc, así como la formación de los núcleos de fase sólida en el seno de la disolución.

8.1.2. Reacciones que ocurren en la disolución ácida de acetato de cinc.

En este sistema, las principales especies que se establecen, al principio del proceso, son: Zn^{+2} , CH_3COO^- , $Zn(CH_3COO)(OH_2)_n$, H_3O^+ , OH^- y NO_3^- .

La presencia de ácido nítrico en la solución ocasiona que las reacciones de hidrólisis se vean desfavorecidas como consecuencia de la existencia de iones H_3O^+ en la solución. Lo anterior hace que el equilibrio se desplace hacia la izquierda en las ecuaciones 21 y 23.

Una reacción considerada importante, que debe ocurrir durante la primera etapa del proceso, es la relacionada con la formación de un nitrato básico tal como se indica a continuación:



Esta reacción se justifica con base en la naturaleza del catión Zn^{+2} . El cinc es catión tipo B, o sea más afín al nitrógeno como donante⁸, motivo por el cual desplaza al CH_3COO^- y reacciona más favorablemente con el NO_3^- , aunque en realidad el catión se encuentre enlazado al oxígeno. Por otro lado, y considerando la existencia de CH_3COO^- en la esfera de coordinación del Zn^{2+} tal como se indicó en la sección 8.1.1, es posible que el ión acetato se protone para conformar una molécula de ácido acético que saldría de la esfera de coordinación del cinc, generando más cationes Zn^{2+} en el sistema, como ocurre en otros sistemas¹⁰. La protonación del CH_3COO^- se ve favorecida por la alta concentración de H^+ en el sistema, como se ilustra en la sección 8.1. Para que un mol de acetato de cinc reaccione completamente con el ácido nítrico deben existir por lo menos dos moles de ácido, tal como se observa en la reacción de la Ec. 30. Experimentalmente, por cada mol de acetato de cinc 0.34 M se tienen 0.74 moles de ácido nítrico 0.25 M, relación que permitiría que en el medio existan aniones acetato sin protonar.

Al adicionar hidróxido de amonio se neutralizan los H^+ provenientes del ácido acético. En esta etapa el NH_4^+ desplazaría al ligando acuoso de la esfera de coordinación del Zn^{2+} , sólo cuando los iones H^+ del medio se estén consumiendo, debido a la neutralización, ya que este desplazamiento genera más acidez. De esta manera es conservado el equilibrio, como se observa en las ecuaciones 26, 27 y 28. En la primera etapa de la curva de valoración, región I de la figura 6a, se observa esta valoración ácido débil - base débil.

Una vez neutralizado el ácido, y continuando con la adición de base (región II), algunas de las especies químicas que continúan formándose son las siguientes:

$[Zn(OH_2)_n](NO_3)_2$, $[Zn(NH_3)_n](NO_3)_2$, $[ZnOH(OH_2)_n](CH_3COO)$
 $[ZnOH(NH_3)_n](CH_3COO)$, $[Zn(OH)_2(OH_2)_n]$, $[Zn(OH)_2(NH_3)_n]$, $[ZnOH(OH_2)_n](NO_3)$
 $[Zn(OH)(NH_3)_n](NO_3)$ y $CH_3COO \cdot NH_4^+$, donde n es un número desconocido de moléculas no inferior a 2 y no superior a 4.

Estos complejos de cinc se conformarían debido a la interacción de las especies iniciales, indicadas anteriormente, como consecuencia de las reacciones de hidrólisis (ecuaciones 21 a 25), reacciones con el ión amonio (ecuaciones 26 a 29) e intercambio de ligandos principalmente.

Todas estas reacciones ocurrirían, en su mayoría en la segunda etapa del proceso (región II) en los sistemas que contiene HNO_3 .

8.1.3. Formación de especies polinucleares

En el sistema se formarían especies polinucleares de cinc debido a las reacciones de condensación, de las especies mononucleares, principalmente por la formación de puentes “ol” a través de los ligandos hidroxilo presentes en los complejos. Para que la condensación tenga lugar, el grupo OH^- debe tener un carácter nucleofílico elevado, condición que se cumple en la especie neutra $[Zn(OH)_2(OH_2)_2]^0$ donde la carga parcial del OH^- es $\delta(OH) = -0.212$ (tabla 11) la presencia de esta especie de carga cero favorece la formación de núcleos de fase sólida¹⁰. Esto le permite “atacar” al catión y desplazar al ligando acuoso de las especies en las cuales este último se encuentra con carga parcial positiva y por lo tanto se comporta como un buen grupo saliente (pobre carácter nucleofílico). Se puede determinar la electronegatividad de los complejos mononucleares propuestos, y las cargas parciales de los átomos y ligandos de los mismos, utilizando las ecuaciones del modelo de carga parcial^{10,11}

$$\delta = \frac{\chi - \chi^*}{\eta^*} \quad \text{y} \quad \chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^*} + 1.36z}{\sum_i \left(\frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}} \right)}$$

donde χ^* es la electronegatividad de Allred-Rochow del elemento correspondiente, η^* su “dureza” y δ la carga parcial del átomo^{10,11}. En la tabla 11 se indican los valores obtenidos.

Tabla 10. Datos necesarios para los cálculos de carga parcial¹⁰

Elemento	Electronegatividad χ^*	Dureza η^*
H	2,10	1,9708
C	2,50	2,15034
N	3,07	2,3829
O	3,50	2,5443
Zn	1,66	1,7522

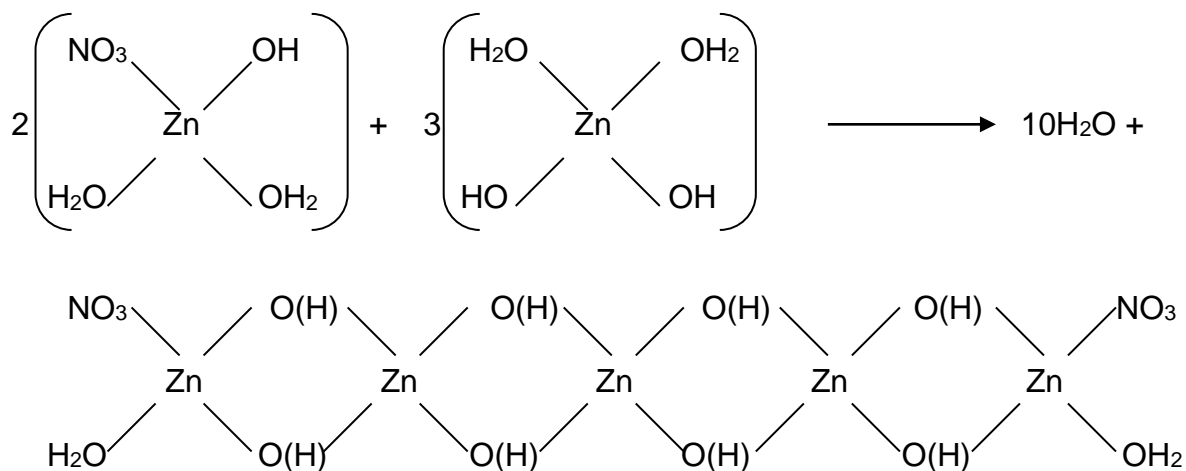
Tabla 11. Valores calculados de carga parcial para los diferentes grupos funcionales en los complejos propuestos

Complejo	χ del complejo	δ (Zn)	δ (OH)	δ (OH ₂)	δ (NH ₃)	δ (NO ₃)	δ (CH ₃ COO)
[ZnOH(OH ₂) ₃] ⁺	2.610	0.542	-0.091	0.017			
Zn(OH) ₂ (OH ₂) ₂	2.476	0.466	-0.212*	-0.021			
Zn(NH ₃) ₂ (OH) ₂	2.366	0.403	-0.311*		0.109		
Zn(NO ₃) ₂ (NH ₃) ₂	2.711	0.600			0.780	-1.080	
Zn(NO ₃) ₂ (OH ₂) ₂	2.854	0.682		0.512**		-0.852	
Zn(NO ₃)(OH)(OH ₂) ₂	2.688	0.586	-0.021	0.277**		-1.119	
Zn(NO ₃)(OH)(NH ₃) ₂	2.556	0.511	-0.140		0.478	-1.329	
Zn(NO ₃)(OH)(OH ₂)(NH ₃)	2.616	0.546	-0.085	0.176	0.595	-1.232	
Zn(OH)(CH ₃ COO)(OH ₂) ₂	2.482	0.469	-0.207	-0.012			-0.235
Zn(OH)(CH ₃ COO)(NH ₃) ₂	2.401	0.423	-0.280*		0.176		-0.499
Zn(OH)(CH ₃ COO)(NH ₃)(OH ₂)	2.439	0.444	-0.073	-0.245	0.251		-0.375

* Grupos OH que presentan el mayor carácter nucleofílico en relación a los otros grupos funcionales en la molécula.

** Moléculas de agua con carga parcial elevada y por lo tanto, buenos grupos salientes.

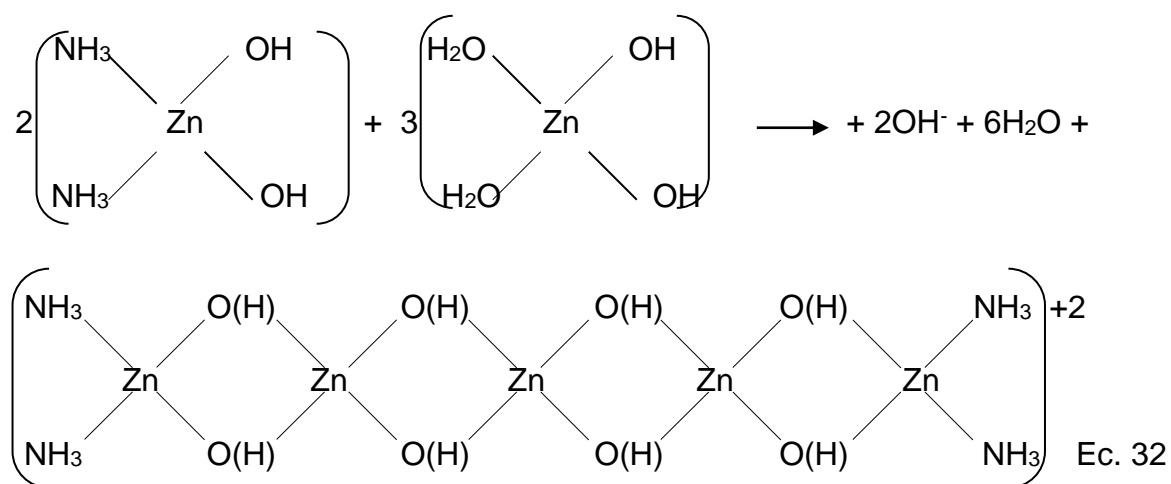
Algunas de las especies mononucleares que se indican en la tabla 11 permitirían la conformación de especies polinucleares de cinc tales como: Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·(2-x)NH₃·xH₂O, NH₄Zn₅(OH)₉(NO₃)₂·3H₂O, [Zn₄(OH)₄(OH₂)_n]⁴⁺ y acetato básico Zn₅(OH)₈(CH₃COO)₂·(2-x)NH₃·xH₂O⁸. Se propone que estas especies se puedan conformar a través de las siguientes reacciones:



Ec. 31

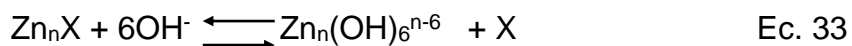
Donde se observa la salida de ligandos acuo con carga parcial positiva debido al ataque de grupos hidroxilo que presentan carácter nucleofílico. Posteriormente, los ligandos acuo de la especie condensada pueden ser desplazados por ligandos amonio. A través de este proceso se obtiene la especie polinuclear $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{NH}_3$, cuya fase sólida cristalina fue determinada por difracción de rayos X. Es posible que el compuesto polinuclear de la ecuación 31 forme una estructura laminar, tal como ocurre con los compuestos de nitrato de cinc¹², y entre las láminas se ubiquen moléculas neutras de NH_3 y/o H_2O .

También es posible que se forme la especie polinuclear de carga formal +2 si reaccionan los siguientes complejos:



El contraión del complejo anterior es el NO_3^- . En el secado se forma la especie polimérica $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{NH}_3$; otras reacciones que favorecerían la formación de especies semejantes también son posibles. En el caso de la conformación del acetato básico de cinc, en la suspensión coloidal estén presentes los compuestos utilizados por Kawai y colaboradores⁸ para obtener el $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, estos son: el $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$ y el $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, como lo evidencian los resultados de DRX más adelante. Lo anterior garantiza la formación y presencia del acetato básico para el sistema en estudio.

Las reacciones de formación de especies polinucleares ocurren principalmente en las regiones II y III de las curvas de valoración potenciométricas. En la región IV las reacciones principales son las de redispersión de la fase sólida para formar cincatos debido al exceso de base presente, este proceso ocurre según las siguientes reacciones:



8.2. Valoración Potenciométrica “go-back” con NH_4OH y HNO_3 .

Con base en el trabajo realizado por Dousma J. y Bruyn P. L.¹³, en el que se estudió la hidrólisis y precipitación de soluciones de hierro, se realizó el proceso de valoración denominado “go – Back” con el propósito de determinar si en el sistema $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 - \text{HNO}_3(0.25 \text{ N}) - \text{H}_2\text{O}$ las reacciones que ocurren, durante la adición de NH_4OH , son reversibles o no (comportamiento que reflejaría la estabilidad de los compuestos que se forman). Primero se adicionó NH_4OH a la solución de acetato de cinc 0.34 M, disuelto en ácido nítrico 0.25 M, hasta llegar a un pH de 6.5. Una vez alcanzado este valor se procedió a adicionar HNO_3 al 10 %, hasta regresar al valor de pH inicial. El procedimiento se realizó también para los valores de pH 7.1 y 9.0. En la figura 9 se observa el comportamiento de la curva tanto de valoración hacia “adelante” (go), con hidróxido de amonio, como de “retroceso”(back), con ácido nítrico.

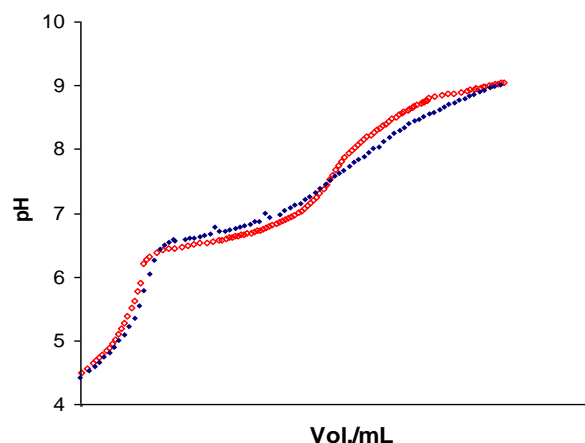


Figura 9. Curvas de valoración Potenciométrica de $Zn(CH_3COO)_2$ (0.34 M) disuelto en HNO_3 (0.25 M). Adición de NH_4OH a la solución (línea azul). Valoración de “retroceso” con HNO_3 al 10% (línea roja).

En la figura 9 se observa que la curva de valoración potenciométrica del acetato de cinc, con hidróxido de amonio (go), presenta un comportamiento muy similar a la curva de retroceso con ácido nítrico (back). Los puntos en los cuales ocurre la precipitación y redisolución son muy aproximados en ambos sentidos. De acuerdo a estos resultados es de esperar que los complejos formados, durante cada una de las etapas de la adición del NH_4OH , reaccionen de manera inversa hasta llegar a sus especies químicas iniciales al adicionar el ácido nítrico. Esto indica que las especies formadas durante la adición de la base no son estables, ya que al adicionar el ácido la curva no solo tiene un comportamiento similar si no que se observan los mismos fenómenos de formación de precipitado y “redisolución” que ocurren durante de adición de NH_4OH .

8.3. Envejecimiento del sistema con y sin ácido Nítrico

Una vez terminada la adición hidróxido de amonio, y alcanzado un cierto valor de pH, el sistema se mantuvo en reposo durante horas y días a condiciones ambientales para determinar la continuidad de las reacciones. A este periodo y a los cambios fisicoquímicos que pueden ocurrir, se les denomina envejecimiento del sistema.

En la figura 10 se observa un decrecimiento leve en el valor de pH con el tiempo. Este comportamiento supone un consumo de grupos hidroxilo (OH^-) por los complejos allí presentes, un indicio de que las reacciones de hidrólisis y policondensación continúan. El decrecimiento de pH se hace mayor en y después del punto de equivalencia.

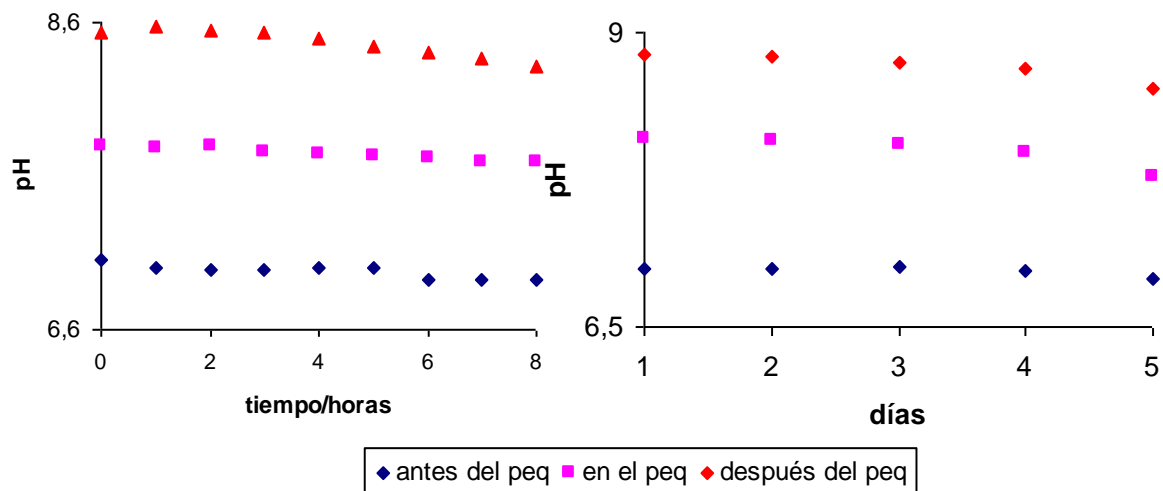


Figura 10. Envejecimiento del sistema, en horas y días, para valores de pH correspondientes a puntos previos a, en y después del punto de equivalencia

8.4. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X, como se hace referencia en capítulos previos, fue la técnica utilizada para caracterizar los compuestos sólidos cristalinos obtenidos durante las diferentes etapas del proceso, específicamente en las regiones II, III y IV de las curvas de valoración potenciométrica; en la región I sólo se formó precipitado en el límite con la región II en una pequeña cantidad lo que no permitió su análisis con DRX.

8.4.1. Difractogramas de rayos X para diferentes valores de pH

Los difractogramas correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema $Zn(CH_3COO)_2 - HNO_3 - NH_4OH$, con 0.34 M de acetato, a diferentes valores de pH son indicados en la figura 11. no se estudió el sistema sin ácido debido a que no presentaba interés tecnológico, por la dificultad de obtener una apreciable cantidad de producto y la no posibilidad de no controlar plenamente el proceso.

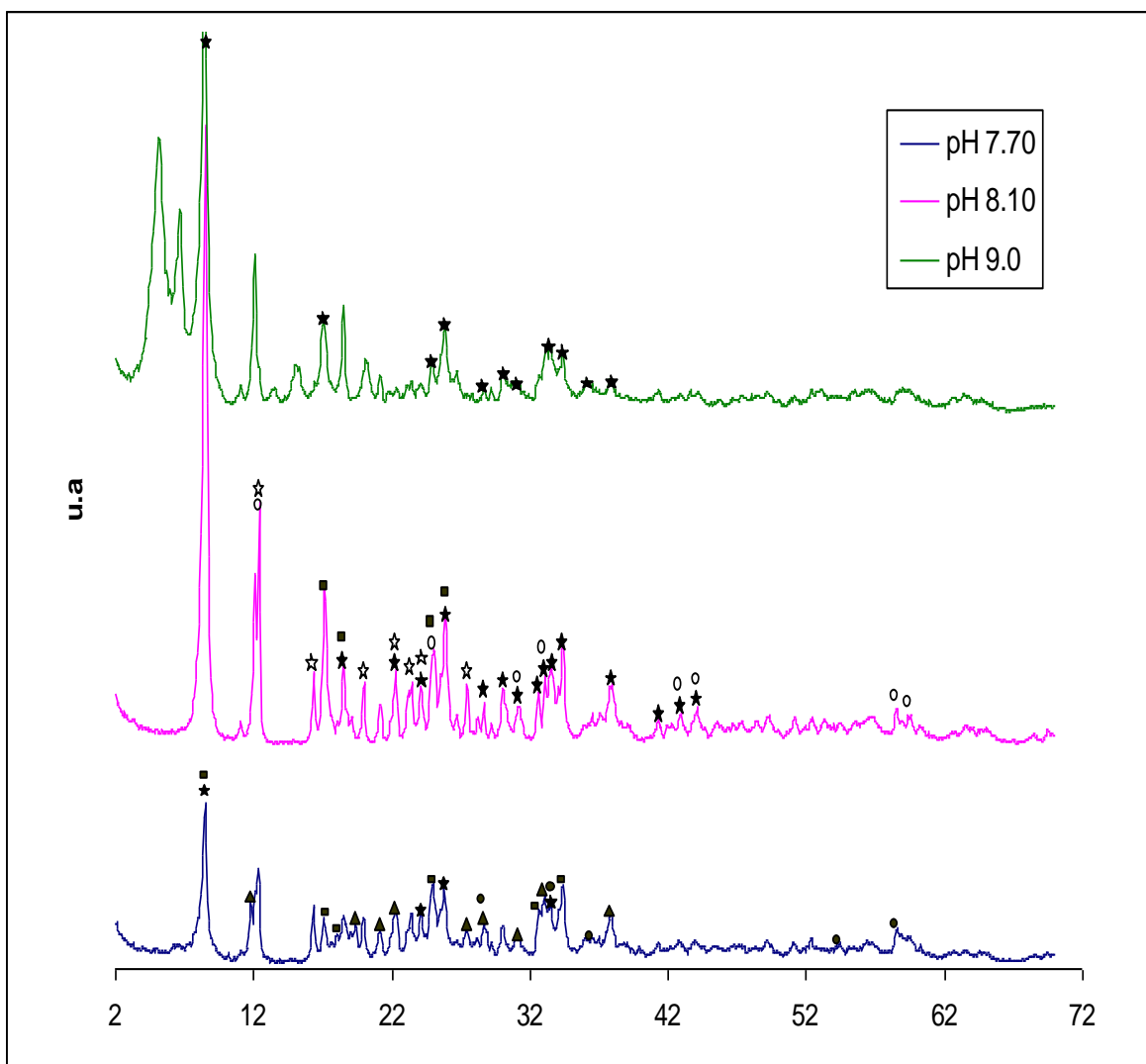


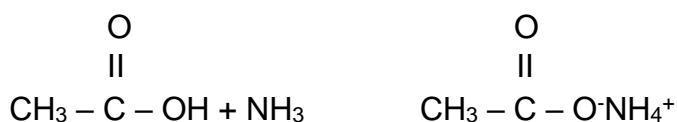
Figura 11. Difractogramas de rayos X, para el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{OH}$, correspondientes a muestras obtenidas a los pH 7.70, 8.10 y 9.00 sin tratamiento previo

Tabla 12. Identificación de las fases presentes en el sistema (figura 11)

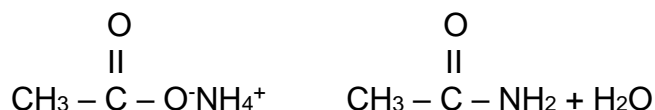
pH	Fases Presentes
7.70	<ul style="list-style-type: none"> ★ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$ 45-593 ▪ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2(2-x)NH_3 \cdot xH_2O$ 40-1459 ▲ $Zn(CH_3COO)_2CH_3CONH_2 \cdot H_2O$ 35-1647 • ZnO(activo) 36-1451
8.10	<ul style="list-style-type: none"> ★ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$ 45-593 ☆ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 14-902 ▪ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2(2-x)NH_3 \cdot xH_2O$ 40-1459 ◦ $Zn(OH)_2$ 12-479
9.00	<ul style="list-style-type: none"> ★ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$ 45-593

Observando los difractogramas de la figura 11, se puede concluir que para varios valores de pH se tienen compuestos de cinc que difieren en concentración o en naturaleza. Los picos no asignados tanto en la figura 11 como para las figuras 12, 13 y 14, se supone corresponden al acetato básico de cinc, $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2$, el cual se encontraría en su forma anhidra a $d \sim 11.20 \text{ \AA}$ y en su forma hidratada a $d \sim 13.80 \text{ \AA}$, o a otros compuestos de cinc que es necesario identificar a través de análisis químicos elementales, debido a que no se encuentran difractogramas patrón de los mismos.

De los datos de la tabla 12 se puede concluir que a medida que se incrementa el pH del sistema el número de fases cristalinas presentes es menor. La fase que está siempre en el sólido, independiente del pH, es el $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$, que se formaría con base en el compuesto polinuclear de la ecuación 31. Compuestos de acetato de cinc con acetamida, o con agua, no están presentes a los pH de 7.70 y 8.10. El mecanismo de formación de la acetamida, CH_3CONH_2 , en el sistema, no es muy claro inicialmente se debe formar un carboxilato de amonio a través de la siguiente reacción:



y posteriormente al someter la sal a calentamiento, se produciría la formación de la acetamida con la correspondiente eliminación de agua.



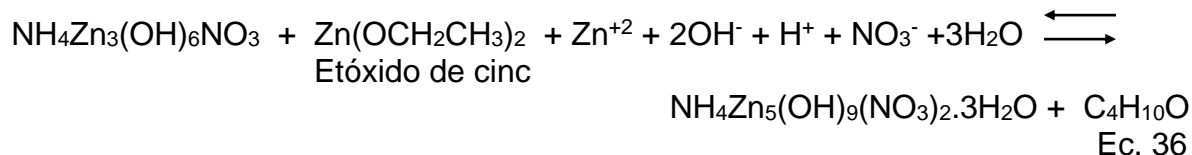
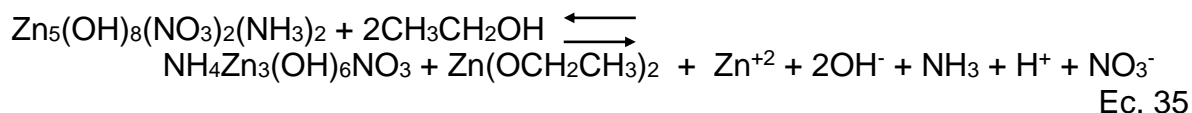
Reacción que se ve favorecida por el tamaño pequeño de las partículas.

De acuerdo con los resultados obtenidos el $\text{Zn}(\text{OH})_2$, no es la fase que prevalece a un pH mayor que 9 (figura 1, capítulo 6).

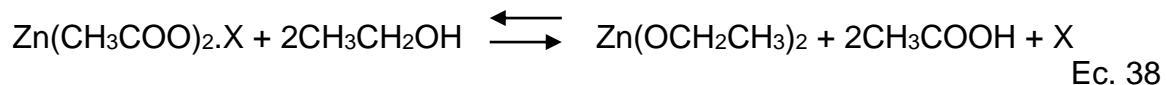
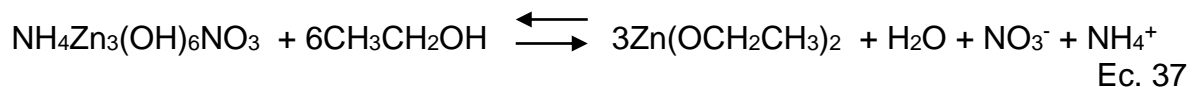
8.4.2. Efecto del etanol sobre la fase sólida presente en el sistema.

Dentro del proceso de síntesis una de las etapas consistió en redispersar en etanol, al sólido húmedo, que quedaba al eliminar el solvente; a esta etapa se le denominó lavado. Con el fin de determinar la evolución de las fases cristalinas, presentes en las muestras, durante el lavado y redispersión, se tomaron muestras sólidas en cada una de las etapas del proceso. Las figuras 12, 13 y 14 muestran como evolucionaron las fases cristalinas en las muestras sólidas, obtenidas a diferentes pH, cuando son sometidas al proceso de redispersión, lavado y envejecimiento en etanol. Observando las tablas 13, 14 y 15 de identificación de compuestos, se puede concluir que este proceso tiene un gran efecto sobre las fases sólidas presentes en las muestras. La acción del solvente sobre el soluto favorece la transformación de fase, o la formación de fases cristalinas nuevas, tal como muestran los difractogramas. En la tercera etapa del proceso, independiente del pH al que se haya obtenido la muestra, la fase cristalina más importante es la cincita (ZnO) y dependiendo del valor de pH, ésta muestra estará más o menos “contaminada” con otras fases, principalmente fases con estructura cristalina muy abierta (picos a pequeños valores de 2θ o sea altos valores de distancia interplanar).

En el sistema, entre pH 7.70 y 9.00, y antes de los lavados con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, se encuentran varias fases cristalinas en los sólidos, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (hidroxinitrato de cinc diaminado), $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot (2-x)\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (2-x)\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}^{(x)}$ (acetato básico de cinc) y $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Cuando se realizan los lavados con etanol estos sólidos sufren reacciones superficiales, a través del desgaste químico, que ocasiona el desprendimiento de Zn^{2+} y especies de cinc superficiales las cuales pueden dar origen a un proceso de recristalización en el sistema debido a la sobresaturación del mismo con las especies mencionadas. Otras posibles reacciones que pueden ocurrir en el sistema son:



Reacciones que conducen a la formación de un alcóxido de cinc, compuestos muy inestables que reaccionan fácilmente permitiendo la producción de ZnO^{15} . El compuesto en la ecuación 36, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, corresponde posiblemente al dietiléter, compuesto que es sintetizado comúnmente a partir de un etóxido de sodio con un haluro de etilo en la síntesis denominada de Williamson¹⁴. Otras reacciones que pueden conducir a la formación del alcóxido de cinc son:



El acetato básico de cinc puede sufrir reacciones similares a las del hidroxinitrato de cinc, o nitrato básico de cinc, formando productos tales como: $\text{NH}_4\text{Zn}_3(\text{OH})_6(\text{CH}_3\text{COO})$ y $\text{NH}_4\text{Zn}_5(\text{OH})_9(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, compuestos a los que se les podría asignar los picos no identificados en los difractogramas. La comprobación de esta propuesta requiere de un cuidadoso estudio futuro. El dietóxido de cinc formado en las reacciones anteriores, ecuaciones 35 a 38, puede considerarse como un precursor de la cincita tal como se reporta en la literatura^{16,17}.

8.4.3. Difractogramas de rayos X en las diferentes etapas del lavado.

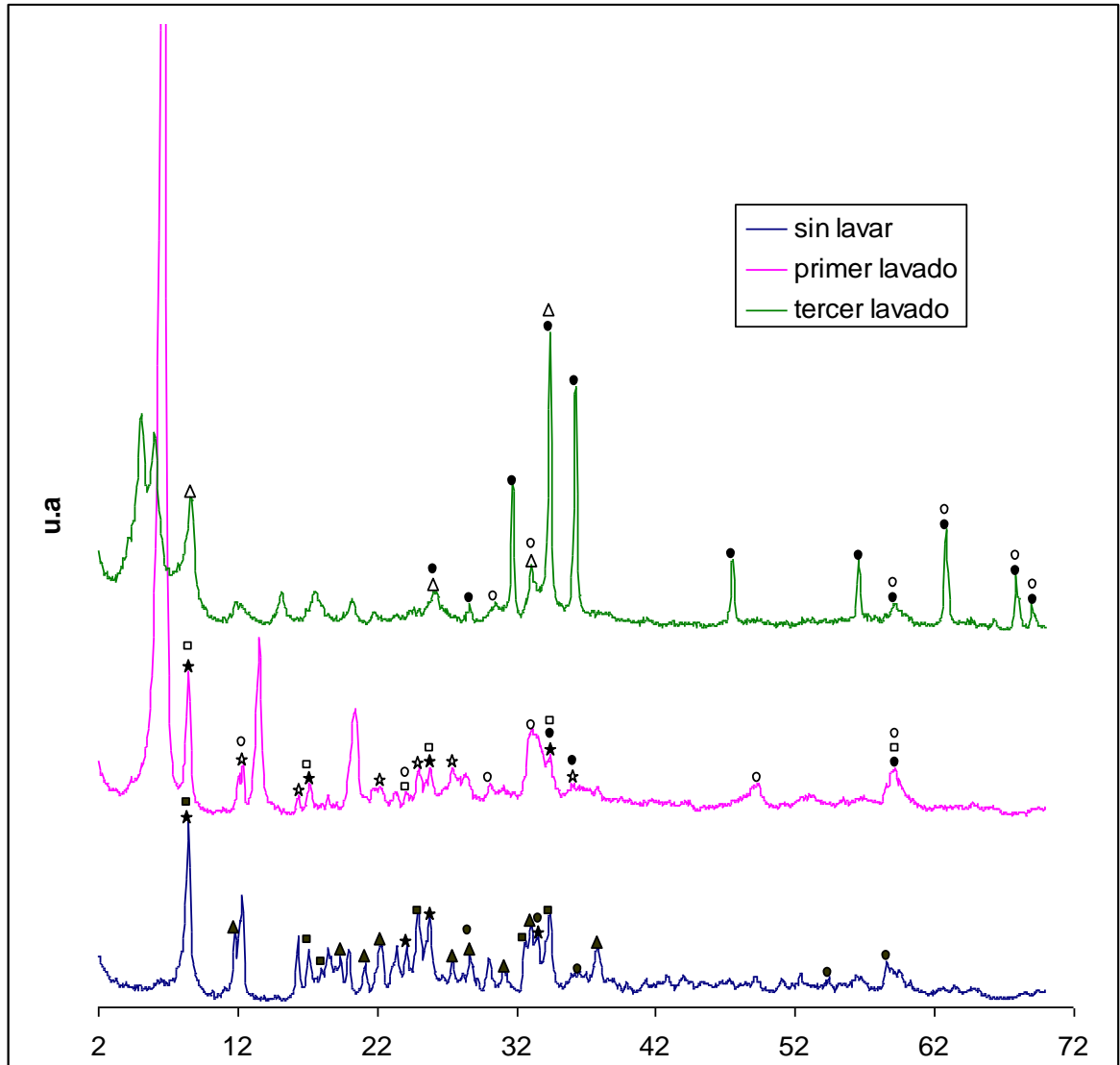


Figura 12. Difractogramas de rayos X, para el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{OH}$, correspondientes a una muestra obtenida a pH 7.70 y que fue sometida a procesos de redispersión, lavado y envejecimiento en etanol

Tabla 13. Identificación de las fases presentes en el sistema (figura 12)

Muestra	pH 7.70
Sin lavado	<ul style="list-style-type: none"> ★ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$ 45-593 ▪ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2(2-x)NH_3 \cdot xH_2O$ 40-1459 ▲ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot H_2O$ 35-1647 • ZnO(activo) 36-1451
Primer lavado	<ul style="list-style-type: none"> ★ $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$ 45-593 ★ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 14-902 ▫ $NH_4Zn_3(OH)_6NO_3$ 44-740 ◦ $Zn(OH)_2$ 12-479 • ZnO(activo) 36-1451
Tercer lavado	<ul style="list-style-type: none"> • ZnO(cincita) 21-1486 Δ $NH_4Zn_5(OH)_9(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 44-738 ◦ $Zn(OH)_2$ 12-479

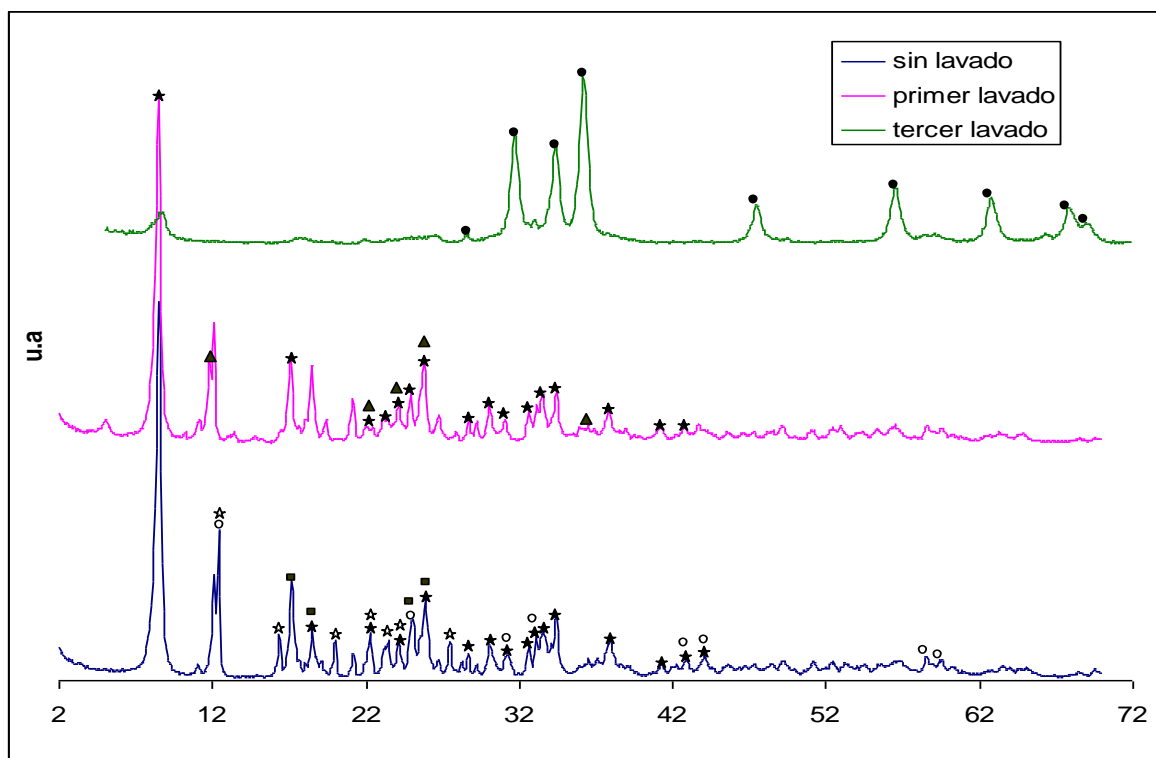


Figura 13. Difractogramas de rayos X, para el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{OH}$, correspondientes a una muestra obtenida a pH 8,10 que fue sometida a procesos de redispersión, lavado y envejecimiento en etanol

Tabla 14. Identificación de las fases presentes en la figura 13.

Muestra	pH 8.10
Sin lavado	★ $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 2\text{NH}_3$ 45-593
	■ $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(2-x)\text{NH}_3 x\text{H}_2\text{O}$ 40-1459
	★ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 2\text{H}_2\text{O}$ 14-902
	○ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 12-479
Primer lavado	★ $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 2\text{NH}_3$ 45-593
	▲ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{CH}_3\text{CONH}_2 \text{H}_2\text{O}$ 35-1647
Tercer lavado	• ZnO 21-1486

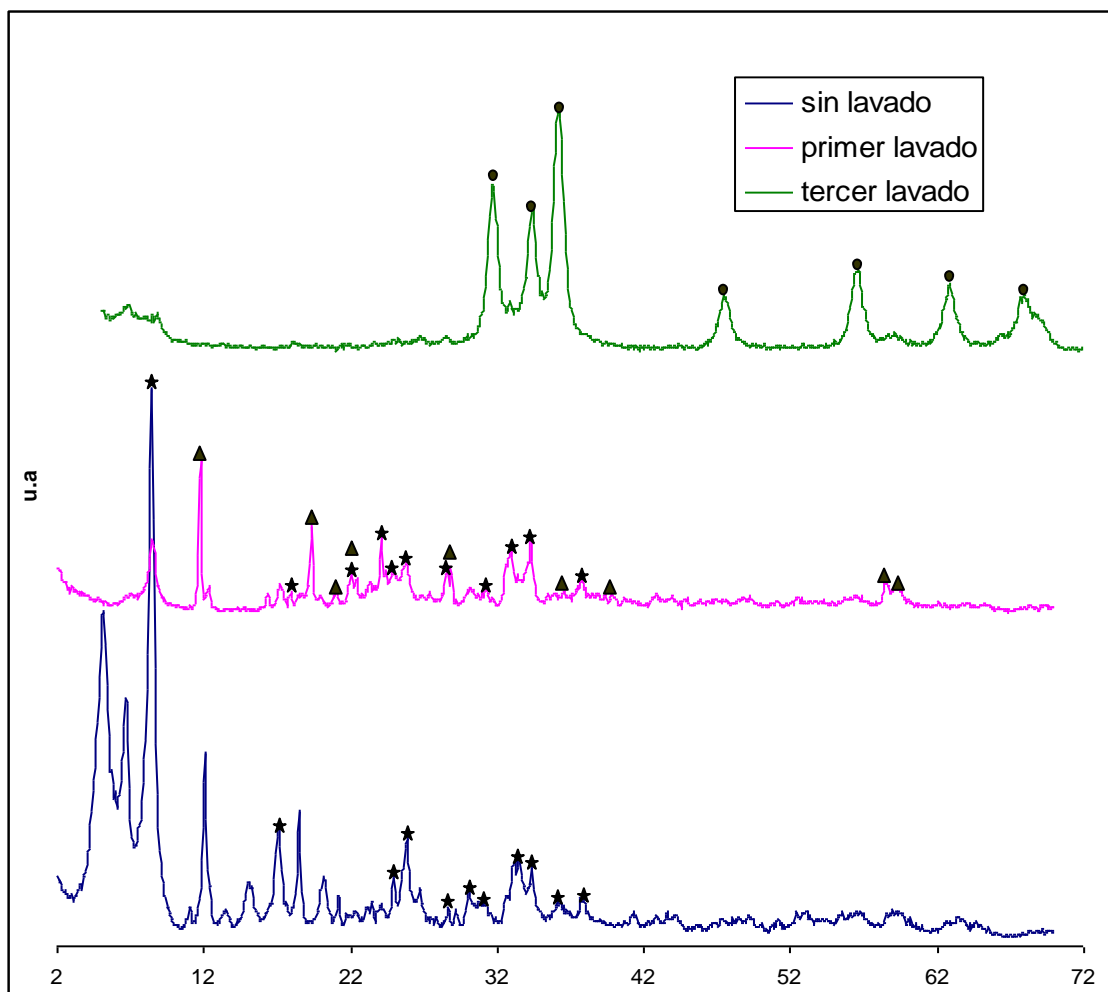


Figura 14. Difractogramas de rayos X, para el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{OH}$, correspondientes a una muestra obtenida a pH 9.00 y que fue sometida a procesos de redispersión, lavado y envejecimiento en etanol

Tabla 15. Identificación de las fases presentes en la figura 14.

Muestra	pH 9.00
Sin lavado	★ $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2\text{2NH}_3$ 45-593
Primer lavado	★ $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2\text{2NH}_3$ 45-593
	▲ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 35-1647
Tercer lavado	● ZnO 21-1486

Las figuras 12,13 y 14 muestran los difractogramas correspondientes a muestras lavadas con etanol, tres veces, y que fueron obtenidas a diferentes valores de pH, 7.70, 8.10 y 9.00. Las tablas, 13, 14 y 15 resumen las fases cristalinas que aparecen en los difractogramas mencionados. En todas las muestras analizadas es evidente que, independiente del pH, el lavado con etanol favorece la formación de ZnO en el sistema; esto es más notorio a altos valores de pH. En los tres valores de pH estudiados se advierte la presencia de acetamida, la cual generalmente se produce por la reacción de un haluro de acilo con amoniaco ó de un ácido carboxílico con amoniaco bajo calentamiento; ésta última es la razón principal para que este compuesto se encuentre presente. En el presente sistema la evolución de las fases cristalinas, considerando los continuos lavados con etanol se pueden justificar utilizando las reacciones 35 a 38 del numeral 8.4.2. donde se trató la interacción del alcohol con el sólido obtenido por precipitación.

Tabla 16. Resumen de los difractogramas de las fases presentes a pH 7.70 y 8.10 para muestras tratadas térmicamente.

Temperatura /°C	pH	
	7.70	8.10
200	Zn ₅ (OH) ₈ (NO ₃) ₂ .2NH ₃ 45-593 Zn(CH ₃ COO) ₂ CH ₃ CONH ₂ 35-1647 ZnO(activo) 36-1451 Fase Desconocida	Zn(CH ₃ COO) ₂ CH ₃ CONH ₂ 35-1647 ZnO (activo) 36-1451 Zn(CH ₃ COO) ₂ 14-902 Fase Desconocida
280	NH ₄ Zn ₅ (OH) ₉ (NO ₃) ₂ 44-738 NH ₄ Zn ₃ (OH) ₆ NO ₃ 44-740 Zn(CH ₃ COO) ₂ 14-902 ZnO 21-1486 Fase Desconocida	ZnO 21-1486 Fase Desconocida Zn(CH ₃ COO) ₂ 14-902
375	ZnO 21-1486	ZnO 21-1486

Si muestras sin lavar con etanol son tratadas térmicamente, a diferentes temperaturas, la evolución de las fases ocurre, tal como se indica en la tabla 16. A partir de los 280°C se presenta ZnO en las muestras y es la única fase cuando se trata a 375°C por una hora. Las fases desconocidas pueden ser oxiacetato de cinc y/o acetato básico de cinc; hay que realizar estudios adicionales para verificar esta propuesta.

8.5. Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Con el fin de determinar el efecto de los tratamientos térmicos sobre muestras sólidas del sistema 0.34 M de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, en solución ácida obtenidas a diferentes valores de pH, se realizaron ensayos de ATD cuyos resultados se indican en la figura 15.

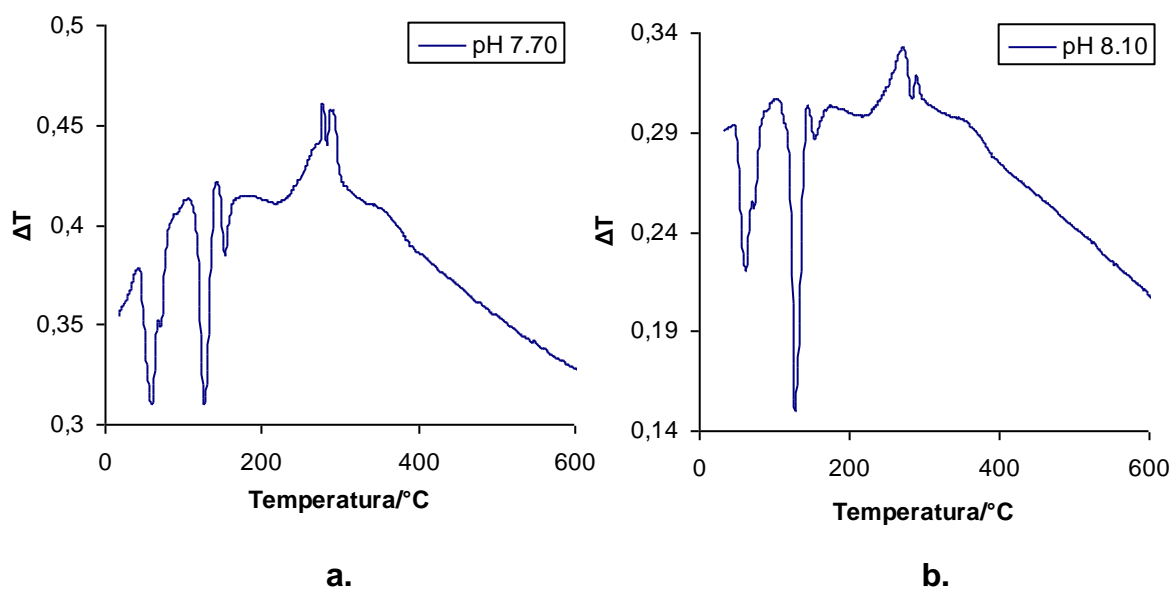
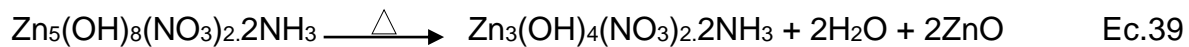


Figura 15. Analisis Térmico Diferencial, para el sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - HNO_3 - NH_4OH . (a) pH 7.70 y (b) pH 8.10

En la curva de ATD de la figura 15a (muestra obtenida a pH 7.70) se observan varios picos endotérmicos por debajo de los 200°C que deben corresponder principalmente a la salida del agua de coordinación y a la estructural de la muestra, y a disociación de ligandos tipo amonio e hidroxilo unidos al cinc¹⁸. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos x, indicados en la figura 11, las principales fases cristalinas que se encuentran a pH 7.70 antes de cualquier tratamiento, ya sea de lavado o térmico, son: $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnO y acetato básico de cinc⁸ con posible fórmula $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Considerando los resultados de Kawai y colaboradores⁸, y Bénard P. y colaboradores¹⁹, los picos endotérmicos iniciales de la figura 15a, pueden corresponder a reacciones de deshidratación de las especies químicas presentes:

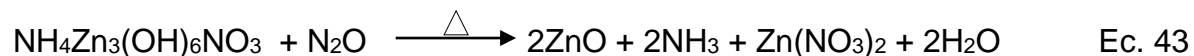


Los principales productos de estas reacciones son un hidrox-nitrato de cinc, acetato de cinc con acetamida y ZnO en una fase activa poco cristalizada.

Otros compuestos como el $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot (2-x)\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que también se encuentran presentes en la muestra en una proporción inferior, pueden sufrir un proceso similar. No todo el hidrox-nitrato de cinc diaminado se descompone, sino que parte de él reacciona con el agua liberada para dar origen a $\text{NH}_4\text{Zn}_5(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_2$, tal como se indica en la siguiente reacción:



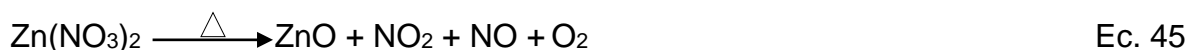
De acuerdo a los resultados de Urazov y colaboradores²⁰, relacionados con la descomposición de aminas de cinc(II), es posible que el pico endotérmico a ~150 °C represente la eliminación del amonio, compuesto más estable que el agua, tal como se muestra en las siguientes reacciones:



Durante el tratamiento térmico el $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ liberaría acetato de cinc y acetamida; ésta última puede formar acetato de cinc y liberar amoniaco previa hidrólisis básica¹⁴. El acetato de cinc está presente en la muestra obtenida a 280 °C tal como se indica en la tabla 16. A partir del acetato de cinc también se podría formar oxiacetato de cinc, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, que junto al acetato se constituyen en precursores para la formación de óxido de cinc según lo reporta Jain y colaboradores²¹.

La presencia de los diferentes compuestos cristalinos que participan en las reacciones indicadas en las ecuaciones anteriores, están justificados por los resultados de DRX que se muestran en la tabla 16. En el rango de temperatura entre ~225 y ~280 °C debe presentarse, además, la descomposición del acetato básico de cinc que permite la formación de acetato de cinc.

Los picos exotérmicos, a ~275 °C, deben corresponder a la descomposición de los compuestos de nitrato¹⁸ y las reacciones que pueden ocurrir son:



produciéndose de nuevo la forma activa del ZnO que según los resultados de DRX puede presentar una estructura intermedia entre la tipo Wurtzita, cincita, y la tipo NaCl, polimorfo de alta presión. La descomposición de la materia orgánica proveniente del acetato debe suceder después de los 300 °C, liberándose CO y CO₂, y de esta manera obteniéndose como producto final ZnO (cincita). Considerando los resultados de ATD, figura 15 la completa transformación a ZnO ocurre a ~400 °C.

Para la muestra sólida a pH 8.10 de los resultados de difracción de rayos X, figura 11, ponen en evidencia la presencia de los compuestos Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·2NH₃, Zn(OH)₂, Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·(2-x)NH₃·xH₂O y Zn(CH₃COO)₂ (tabla 11). En la curva de ATD que se muestra en la figura 15b, los picos endotérmicos, por debajo de 200 °C, corresponden a procesos de deshidratación y disociación de ligandos, ecuación 39 a la 43, y las fases cristalinas presentes en la muestra sólida tratada a 200 °C son: Zn(CH₃COO)₂·CH₃CONH₂, Zn(CH₃COO)₂ ZnO (activo) y una fase desconocida (probablemente un acetato básico de cinc). Entre ~225 y ~280 °C se debe presentar la descomposición del acetato básico de cinc y de los otros compuestos para que se forme acetato de cinc. Las principales fases cristalinas presentes en la muestra tratada a 280 °C son: cincita, acetato de cinc y una fase desconocida. Los picos exotérmicos, a ~275 °C, deben corresponder a la descomposición de los compuestos de nitrato²², el acetato de cinc y la fase desconocida; la muestra tratada a 375°C presenta como única fase cristalina el ZnO pero de acuerdo a los datos de ATD, figura 15b, la conversión completa a óxido ocurre a los ~400 °C.

8.6. Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier.

Mediante esta técnica se determinaron los principales grupos funcionales presentes en el sistema. Se tomaron muestras de suspensión coloidal a diferentes valores de pH y se caracterizaron con esta técnica; en la figura 16 se aprecian los espectros infrarrojos realizados a diferentes suspensiones coloidales para el sistema Zn(CH₃COO)₂ – NH₄OH – H₂O.

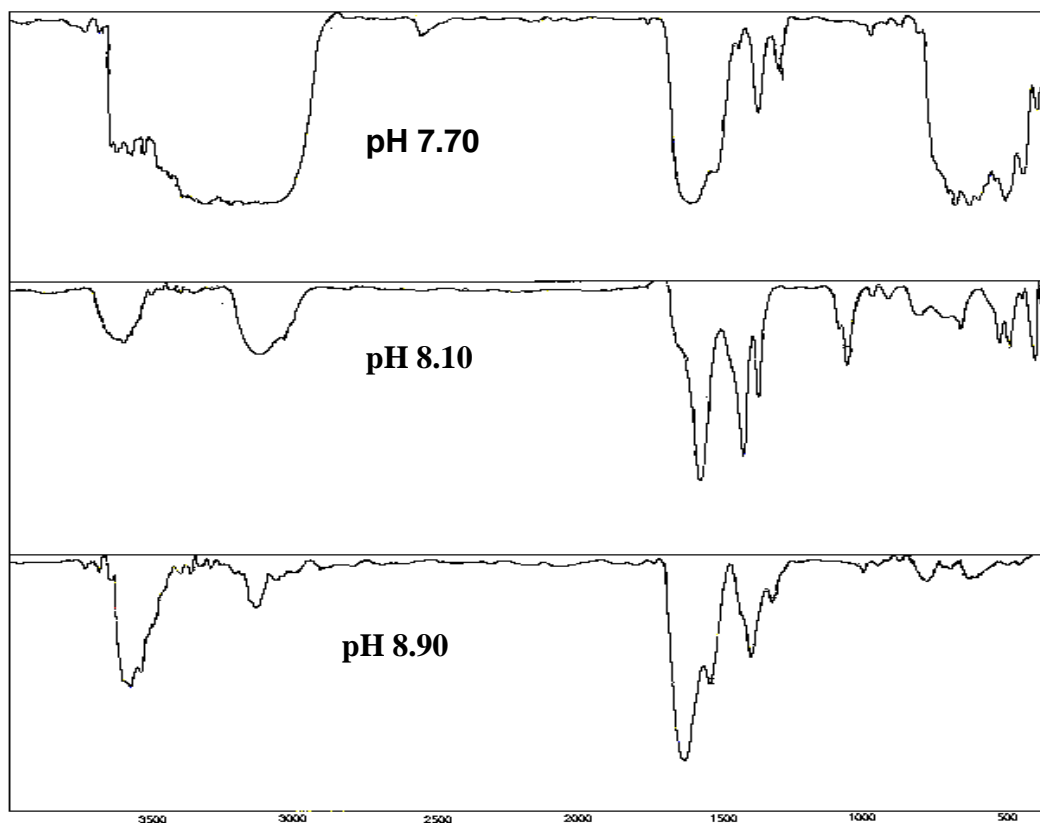


Figura 16. Espectros infrarrojos de suspensiones coloidales obtenidas a diferentes valores de pH del sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$

Tabla 17. Identificación de los principales grupos funcionales presentes en la suspensión obtenida a pH 7.70

Frecuencias / cm^{-1}	Grupos Funcionales
3670, 3580	O-H Libre
3550, 3230	O-H Intermolecular
	N-H asimétrico, aminas primarias libres
	N-H de aminas asociadas;
3590, 3400	NH_3^+ de soluciones y de sólidos de aminas
	O-H del enlace tipo hidrógeno de los dímeros de ácidos carboxílicos
~1639	NH_3^+ de formación asimétrica
~1561	NH_2^+ deformación
~1561	CO_2^- tensión asimétrica
~1416	C-O tensión y OH deformación del ácido
~1416, ~1347	CO_2^- tensión simétrica
Bajas frecuencias	Enlaces Zn con el O, el N, OH y C

Tabla 18. Identificación de los principales grupos funcionales presentes en la suspensión coloidal obtenida a pH 8.10

Frecuencias /cm ⁻¹	Grupos funcionales
~3604	O-H tensión del enlace intramolecular e intermolecular O-H tensión de los ácidos Carboxílicos
~3100	O-H tensión, dímeros de ácidos carboxílicos
Las bandas a frecuencias intermedias se desplazan ligeramente, y son más definidas	NH ₃ ⁺ (deformación) de sales de aminas y ácidos carboxílicos:
1545	CO ₂ ⁻ tensión asimétrica
1392	CO ₂ ⁻ tensión simétrica
Bajas frecuencias	Enlaces del Zn con el O, el OH y el N disminuidos

Tabla 19. Identificación de los principales grupos funcionales presentes en la suspensión coloidal obtenida a pH 8.90

Frecuencia	Grupos Funcionales
Bandas a altas frecuencias	Más definidas y similares a los de la tabla 18
Bandas a frecuencias intermedias	Presenta similitudes con los grupos observados a pH 7.70, pero con una mayor definición.
Mayor variación a bajas frecuencias	Información del enlace del Zn con el O, el N y el OH.

Como se aprecia en la figura 16, y en los resúmenes de las tablas 17, 18 y 19, es evidente la evolución de los grupos funcionales presentes en el sistema a medida que se avanza en el suministro de NH₄OH. Las variaciones más apreciables ocurren entre 3000 y 3500 cm⁻¹, que corresponde principalmente a los grupos funcionales O-H (agua e hidroxilos) y N-H (compuestos aminados,) y a bajas frecuencias, entre 500 y 1000 cm⁻¹, donde está registrada la información del enlace de cinc con el oxígeno, nitrógeno e hidroxilos.

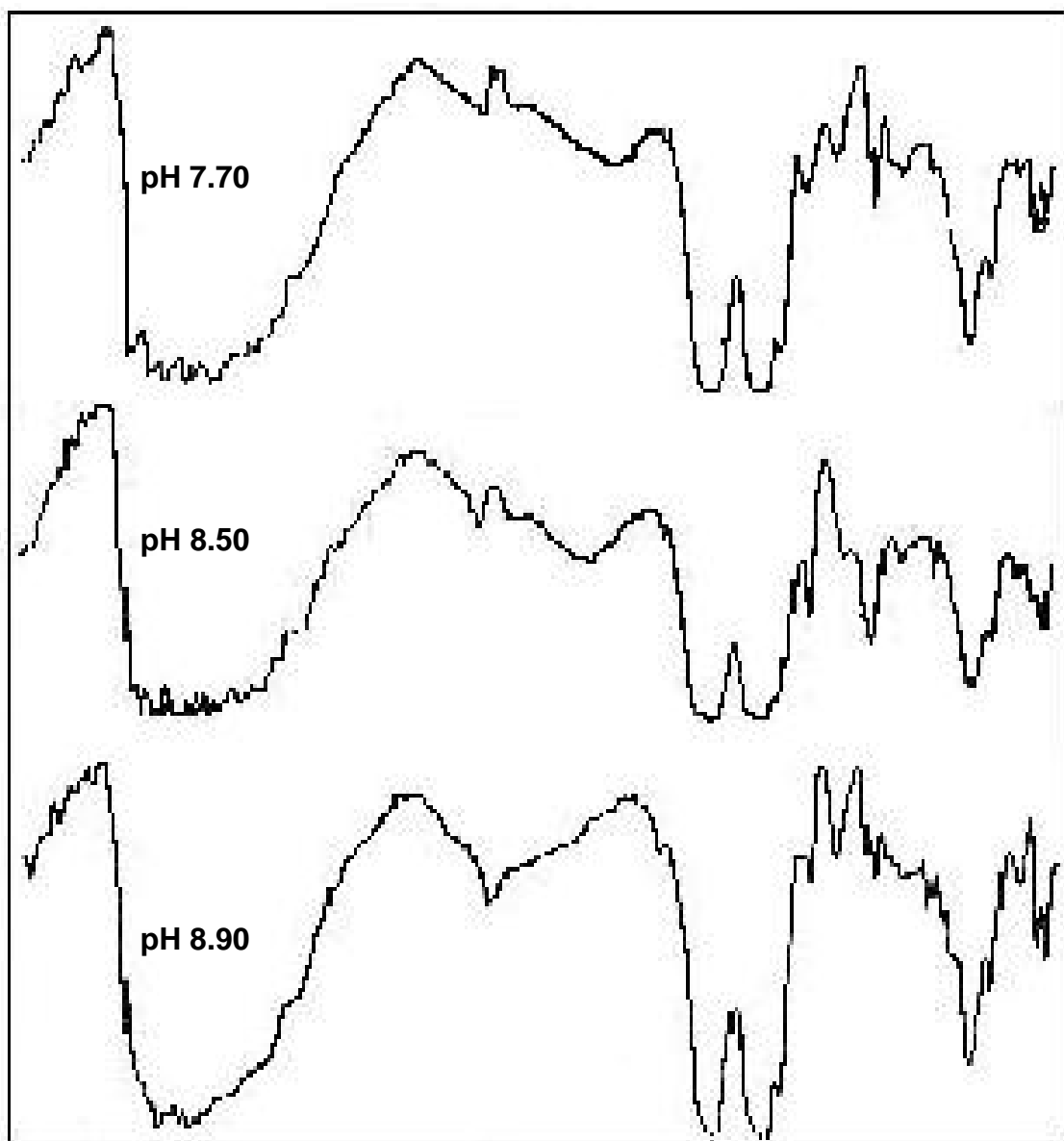


Figura 17. Espectros infrarrojos de muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH del sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$

En la figura 17 se muestran espectros de FTIR correspondientes a muestras sólidas obtenidas a diferentes pH después de filtrar y secar el sólido húmedo a 60 °C. Los espectros presentan una gran semejanza que permitió hacer un resumen de asignación de bandas, a grupos funcionales correspondientes, y que se indica en la tabla 20.

Tabla 20. Principales grupos funcionales presentes en las muestras sólidas obtenidas, a valores de pH, del sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ ^{23,24}

Frecuencias /cm ⁻¹	Grupos Funcionales
3000 – 3500	<p>Modos vibracionales de tensión de los enlaces O-H y N-H</p> <ul style="list-style-type: none"> - 3284cm⁻¹ y 3343 cm⁻¹: modo simétrico y asimétrico del amonio ligado al Zn²⁺ superficial - 3220 cm⁻¹: NH₄⁺ absorbido - 3155 cm⁻¹ y 3018cm⁻¹: interacción del NH₃ con el oxígeno y el OH⁻ superficial
2000 – 3000	<ul style="list-style-type: none"> - 2935 cm⁻¹: modo vibracional de tensión del enlace NH...O y de tensión asimétrica del CH₃ adsorbido. - 2851 cm⁻¹: tensión simétrica del CH₃
1300 – 1800	<p>Modos vibracionales de formación y flexión de enlace N-H y los de tensión del COO⁻ y el CO</p> <ul style="list-style-type: none"> - 1612 cm⁻¹: modo vibracional de deformación del NH₃ adsorbido físicamente. - 1592 cm⁻¹: modo vibracional de deformación del NH₃ adsorbido químicamente. - 1551 cm⁻¹: vibración asimétrica de tensión del COO⁻ - 1450 cm⁻¹: vibración simétrica de tensión del COO⁻ - 1440 cm⁻¹: modo vibracional de deformación del NH₄⁺ - 1402 cm⁻¹: modo vibracional de flexión del NH₄⁺ - 1608 cm⁻¹: coordinación del COO⁻ con el Zn²⁺ - 1450 cm⁻¹: $\delta(\text{B}_2)(\text{CH}_3)$ - 1340 cm⁻¹: $\delta(\text{A}_1)(\text{CH}_3)$
400 – 1000	<p>Principalmente las bandas del enlace Zn – O 471 y 441 cm⁻¹</p> <ul style="list-style-type: none"> - 954/937 cm⁻¹: $\gamma(\text{CC})$ - 685/620 cm⁻¹: $\delta(\text{COO})$

La principal variación de los espectros de FTIR analizados se presenta a bajas frecuencias y es más evidente en las muestras de pH alto. En esta región de frecuencia se encuentran, principalmente, las bandas asociadas al enlace Zn - O. Con base en los datos de infrarrojo, obtenidos en el presente trabajo, y los de la literatura, se puede concluir que pueden estar presentes los siguientes compuestos: $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ ²⁵ y $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (2-x)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ²⁵ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ²⁶. Lo anterior reitera los resultados obtenidos por DRX.

8.7. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Se utilizó la MET para determinar la forma y el tamaño de las partículas del óxido de cinc sintetizado mediante el método de precipitación controlada. En la figura 18 se pueden observar las fotos tomadas a partículas de óxido de cinc, mediante esta técnica.

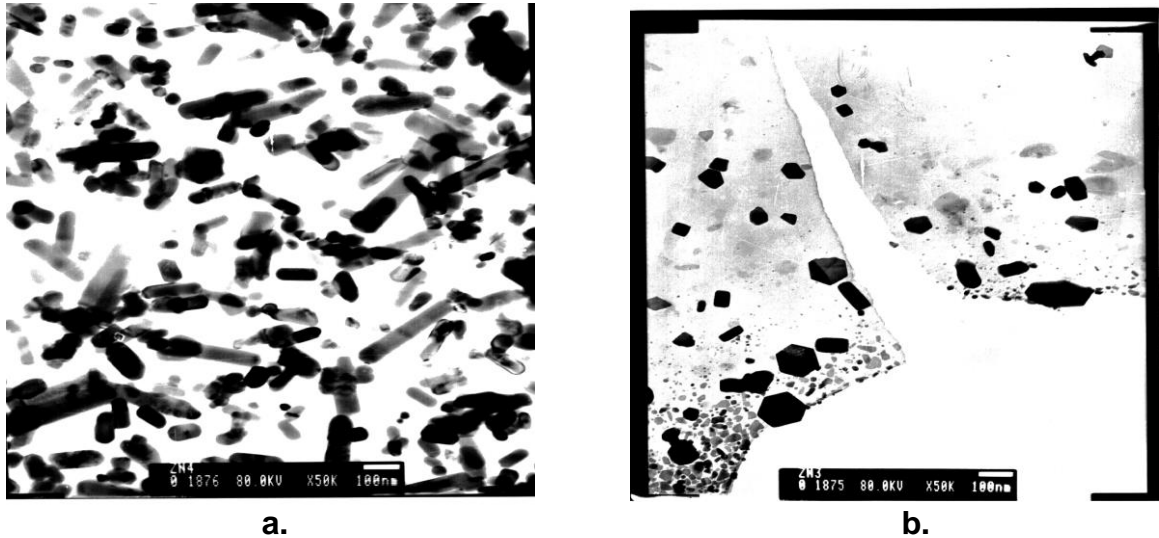


Figura 18. Partículas de óxido de cinc obtenidas a través de, (a) tratamiento térmico a 375 °C y (b) tercer lavado con etanol.

la figura 18a muestra óxido de cinc obtenido a través de tratamiento térmico a 375 °C y donde se observa morfología en forma de barras. En la figura 18b se observa el óxido de cinc con morfología hexagonal obtenido a través de lavados sucesivos con etanol. El tamaño de partícula en ambas morfologías es nanométrico (<200 nm). La morfología hexagonal tiene un tamaño de partícula inferior a 100 nm en uno de sus lados, mientras las barras tienen un tamaño de 50 nm en su lado más estrecho. Actualmente al interior del grupo CYTEMAC se están haciendo ensayos de lavados con otros solventes, tales como el agua, y se están obteniendo otros tipos de morfologías. De estos resultados de MET se puede concluir que la interacción del solvente de lavado, etanol, con las partículas sólidas de compuestos de cinc (interacción que se analizó en el numeral 8.4.2.) no sólo favorece la transformación de fase de las mismas sino que modifica su hábitat de crecimiento.

8.8. Referencias bibliográficas

1. BURRIEL MARTI, F. et al. **Química analítica cualitativa**, Editorial Paraninfo S.A. decimoquinta edición, 1994. p. 691-694
2. HARRIS D., **Análisis Químico Cuantitativo**, Ed. Iberoamericana, 1992, p. 385-394
3. SPOSITO G., The surface chemistry of solids, **Oxford University press**, 1994.
4. CROW D. R., **Principles and applications of electrochemistry**, Blackie Academic & Professional, 1994.
5. COTTON, F. A. y WILKINSON, G. **Química inorgánica avanzada**. México : Limusa, 1986. p. 715-717
6. SEKINE T., "Study of the Hydrolysis of Metal Ions", **Acta. Chem. Scand.**, 19 (1965), N° 7, p 1526-1538
7. PERRIN D., "The Hydrolysis of Metal Ions Part III. Zinc", **J. Chem. Soc.**, (1962), p.,4500-4502.
8. KAWAI A., SUGA HARA Y. "Preparation of zinc oxide Powders from 2-dimensional hydroxide -zinc complexes of basic zinc acetate, chloride and nitrate", Ceramic powder science IV, Ceramic transactions Vol. 22, Ed. Hirano G. L. Messing, H. Hausner. **The American Ceramic Society**, 75-80 (1991)
9. PANCHOLY, M. and SIGNAL, P. S., Ultrasonic Studies in aqueous solution of zinc acetate. **Il Nouvo Cimento.**, vol XXVIII, N°2, 1963, p 1838-1843
10. JOLIVET J. P., HENRY M., LIVAGE J., **Metal Oxide Chemistry and Synthesis**, John Wiley and Sons. LTDA., England, 2000
11. LIVAGE J., HENRY M., SANCHEZ C., Sol - gel Chemistry of transition metal oxides, **prog. Solid St. chem.**, vol.18 (1988), p. 259-341
12. STAHLIN W., OSWALD H. R., The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, **Acta cryst.**, B26, 860-863 (1970)
13. DOUSMA J., DE BRUYN P. L. Hydrolysis - Precipitation studies of Iron Solutions, **J. Colloid. interf Sci.**, Vol. 56, N°3, Sep. 1976, p. 527-539

14. MORRISON B., BOYD R. N. **Química Orgánica**, Ed. Addison – Wesley Iberoamericana, 1996, E. U., p 626, 657-659, 814-818
15. ABRAHAM M. H., Organometallic compounds. Part I. The autoxidation of dialkyl-zincs, **J. chem. Soc.**, 4130-4135, (1969).
16. RODRÍGUEZ PÁEZ J. E. Controlled Precipitation Methods Formation Mechanism of ZnO nanoparticles. **J. of Eur. Ceram. Soc.**, 21 (2001), p. 925-930
17. MARUYAMA T., NAKAI A., Photo - Assisted metalorganic chemical vapor deposition of zinc oxide thin films, **J. App. Phys.**, 28(3), L346-L348 (1989)
18. MACKENZIE R. C. **"Differential Thermal Analysis"**, ed., Academic Press, 1970.
19. BERNÁRD P., AUFFREDIC J. P., LOUER D., "A study of the Thermal Decomposition of Ammine Zinc Hydroxide Nitrates, **Thermochimica Acta**, 232 (1994), p. 65-76
20. URAZOV A. K., KIRAKOSYAN R. S., "", **Zh. Neorg. Khim.**, 3 (1958), p 464-474
21. JAIN S., KODAS T., HAMPDEM-SMITH M., Synthesis of ZnO thin Films by Metal - Organic CVD of Zn(CH₃COO)₂, **Chem. Vap. Deposition**, 4 (1999), N° 2, p. 51-59
22. AUFFREDIC J. P., LOUER D., "Etude Thermodynamique de al decomposition thermique des hidroxinitrates de zinc", **J. Solid State Chem.**, , 46, 245-252, (1983)
23. RODRÍGUEZ – PÁEZ., J. E., **Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional obtenidas por el método de precipitación controlada**, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid. 1999.
24. NAKAMOTO K., **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**, Part A, John Wiley & sons, Inc, 5a ed. (1997).
25. KODEHAEV O. F., AZIZOV T. A., PAPIEV N., Study of complexes of bivalent metal acetates with acetamide, **Koor. Khim.**, 3 (10), 1495-1502 (1977) (en ruso)

26. GRIGOR'EV, A. Infrared absorption spectra of copper and zinc acetates and their hydrates and amines. ***Russ. J. Inorg. Chem.***, Vol. 10, No. 11(1965), p. 1358-1361.

9. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo de grado se puede concluir lo siguiente:

1. De las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica, obtenidas para las diferentes concentraciones del precursor de cinc se pudieron determinar las diferentes etapas del proceso que ocurren durante la adición del NH_4OH al sistema que contiene el acetato de cinc. Cuando el sistema no contiene HNO_3 , la curva de valoración potenciométrica presenta tres regiones: la primera tiene un comportamiento prácticamente lineal y contiene la información sobre el avance de las reacciones de hidrólisis y policondensación de las especies de cinc, presentes en el sistema. La segunda región, un incremento rápido del pH, debe contener información sobre la nucleación de los compuestos de cinc y el crecimiento inicial de los mismos. La última región debe corresponder a una zona de saturación del sistema y el inicio de la redisolución de las partículas que se han formado en el seno de la solución. Al adicionar HNO_3 a la solución inicial, la curva de valoración potenciométrica presenta, a valores de pH bajos, una región, adicional a las tres mencionadas anteriormente, que corresponde a la neutralización del ácido presente en el sistema. La curva de valoración conductimétrica presenta dos regiones para el sistema sin HNO_3 . La forma de la curva indica que corresponde una valoración de ácido débil por una base débil. Para el sistema con ácido, aparece al inicio una tercera región, disminución de la conductividad específica al adicionar NH_4OH al sistema, y representa la valoración de un ácido fuerte con una base débil. Las curvas de valoración se constituyen en un medio de control para garantizar la reproducibilidad del método.
2. Las reacciones de hidrólisis que ocurren en el sistema sin ácido, por la adición del NH_4OH , favorecen la formación de acetatos básicos de cinc y de las especies hidrolizadas de cinc. Otras reacciones que ocurren en el seno del sistema llevan a la conformación de especies químicas como $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH}_2)_{(n-x)}(\text{NH}_3)_x]^+$, $\text{Zn}(\text{OH})(\text{OH}_2)_{(n-x)}(\text{NH}_3)_x$, $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_{(n-x)}(\text{NH}_3)_x$ y $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{NH}_4^+$. En el sistema que contiene ácido, inicialmente se deben conformar complejos de cinc del tipo $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n](\text{NO}_3)_2$, $[\text{ZnOH}(\text{NH}_3)_n](\text{CH}_3\text{COO})$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_n]$ y $[\text{ZnOH}(\text{NH}_3)_n](\text{NO}_3)$ entre otras.
3. Las especies mononucleares, indicadas anteriormente, pueden permitir la conformación de especies polinucleares como que pueden conducir a especies sólidas cristalinas como: $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (2-x)\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_4(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_n]^{+4}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot (2-x)\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y

$\text{NH}_4\text{Zn}_5(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Las especies polinucleares no son muy estables químicamente tal como lo indican los resultados de valoración potenciométrica "go-back". Por otro lado las reacciones de hidrólisis y condensación, así como la conformación de núcleos de fase sólida y su crecimiento, ocurren durante la adición de NH_4OH . Al cesar el suministro de la base el avance de estas reacciones ocurre de manera lenta, o prácticamente se detienen, tal como lo muestran las pruebas de envejecimiento.

4. De los resultados de DRX y espectroscopia FTIR se puede concluir que los principales compuestos que existen en el sistema sin ácido son: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (2-x)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$. Pero si el sistema contiene HNO_3 , adicionalmente estaría presente el $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot (2-x)\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Indudablemente el acetato básico de cinc, cuya fórmula $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, estará presente también independiente de la presencia o no del ácido.
5. Durante el proceso de lavado con etanol, una de las etapas del MPC para obtener el ZnO , la fase sólida del sistema sufre transformaciones de fase conformándose los compuestos $\text{NH}_4\text{Zn}_3(\text{OH})_6\text{NO}_3$, $\text{NH}_4\text{Zn}_5(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_2$ y principalmente ZnO (cincita); ésta última fase es la más importante después de varios lavados.
6. El tamaño de las partículas de óxido de cinc obtenido por el MPC es nanométrico, (<200 nm), tal como se evidencia en la fotografía de microscopía electrónica de transmisión. Este tamaño es apropiado para las aplicaciones tecnológicas actuales. El lavado con etanol favorece la conformación de partículas con morfología hexagonal. El efecto del solvente de lavado sobre el hábitat de crecimiento de las partículas de ZnO es uno de los temas de investigación actual del grupo CYTEMAC.