

**SÍNTESIS DE OXIDO DE CINC (ZnO) CON MORFOLOGIA ACICULAR PARA  
SER UTILIZADO COMO REFUERZO DE ELASTÓMEROS**

**ESTHER JULIA ANDRADE CAMPO**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2005**

**SÍNTESIS DE OXIDO DE CINC (ZnO) CON MORFOLOGIA ACICULAR PARA  
SER UTILIZADO COMO REFUERZO DE ELASTÓMEROS**

**ESTHER JULIA ANDRADE CAMPO**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de  
Química

**DIRECTOR**

**Dr. JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ PAEZ**

Departamento de Física - Universidad del Cauca

**Asesor**

**Dr. JULIÁN D. URRESTA**

Departamento de química - Universidad del Cauca

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA  
POPAYÁN  
2005**

## NOTA DE ACEPTACIÓN

---

---

---

---

JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ PÁEZ, Dr  
Director

---

Jurado

---

Jurado

Fecha de sustentación: Popayán, 18 de Agosto del 2005

*No conozco insignia tan propia de una mente soberana, como la tenacidad de propósito que invariablemente sigue su camino hasta llegar al fin.*

*Emerson*

## AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer de manera muy especial, al Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez, director de la investigación por sus orientaciones y apoyo absoluto en la realización del proyecto.

Al Dr. Julián D. Arresta, asesor por su aportes al proyecto de investigación.

Al Ph. D. Héctor Sánchez Sthepa y al M.Sc Jhonny Vilard Gutiérrez, jurados evaluadores de este proyecto por sus conocimientos y puntos de vista, para lograr el mejoramiento y adecuación de este trabajo.

A COLCIENCIAS por la financiación de este trabajo mediante la aprobación del proyecto número 1103-08-12132, a la VRI de la universidad del Cauca, al igual que a la empresa caucana ICOBANDAS S.A. en especial al Ing Hugo Aristizabal, jefe del departamento de control de calidad, por el apoyo, tiempo y orientación ofrecido para realizar con éxito la investigación.

Al Grupo de investigación CYTEMAC, por aceptarme y hacerme participe de sus investigaciones, por la colaboración y amistad que recibí de sus integrantes: Yaneth, Humar, Santiago, Adolfo, Alejandra, Diego, Jairo, Alejandro y los profesores Sonia, Miguel, Claudia y Oscar.

A mis compañeros y profesores del departamento de química, por sus importantes aportes a mi formación como profesional.

A mis amigas (o) Claudia, Maria Isabel, Marcela, Zuly, Yelitza, Rosy, Paola, Patricia, Lina y Carlos por su amistad incondicional y por hacerme sentir que puedo contar con su apoyo siempre a pesar de las dificultades.

A mi familia, por su paciencia, por su apoyo y por ayudarme a ser cada día un mejor ser humano.



*INDICE*

	Pág.
<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b>	20
<b>1.1. RESUMEN</b>	21
<b>1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	22
<b>1.3. JUSTIFICACIÓN</b>	23
<b>1.4. OBJETIVOS</b>	24
1.4.1. Objetivo general	24
1.4.2. Objetivos específicos	24
<b>1.5. MARCO TEÓRICO</b>	25
<b>1.5.1. HISTORIA</b>	25
1.5.1.1. Estado natural y preparación	25
<b>1.5.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL CINC Y ÓXIDO DE CINC</b>	26
<b>1.5.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE CINC (ZnO)</b>	28
1.5.3.1. Métodos Convencionales	28
1.5.3.2. Métodos químicos	29
1.5.3.2.1. Método sol-gel	29
1.5.3.2.2. Método Hidrotermal	29
1.5.3.2.3. Método del precursor polimérico (pechini)	30
1.5.3.3. Métodos no convencionales	30
<b>1.5.4. MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA</b>	30
1.5.4.1. Obtención de una fase sólida en el interior de un líquido hidrólisis y condensación	33
1.5.4.2. Nucleación	36
1.5.4.3. Crecimiento de los núcleos	39
<b>1.5.5. USOS DEL ÓXIDO DE CINC</b>	39
<b>1.5.6. USO DEL ZnO EN EL PROCESO DE VULCANIZACIÓN</b>	40
<b>Capítulo 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	42

<b>2.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE CINCO (ZnO)</b>	43
2.1.1. Estudio de condiciones de obtención de la materia prima	43
2.1.2. Valoración potenciométrica y conductimétrica	44
2.1.3. Caracterización de la fase sólida del sistema a diferentes valores de pH y diferentes etapas de lavado	47
2.1.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FT IR)	47
2.1.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	48
2.1.3.3. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	50
2.1.3.4. Análisis térmico diferencial (ATD –TG)	50
<b>2.2. FORMULACIÓN DE MEZCLAS DE CAUCHO</b>	51
<b>Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	58
<b>3.1. CURVAS DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA Y CONDUCTIMÉTRICA</b>	59
3.1.1. Precursor sulfato de cinc	59
3.1.2. Precursor acetato de cinc	68
<b>3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA FASE SÓLIDA OBTENIDA A DIFERENTES VALORES DE pH</b>	75
3.2.1. Espectroscopia infrarroja (FT–IR)	75
3.2.1.1. precursor sulfato de cinc	75
3.2.1.2. precursor acetato de cinc	79
3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	82
3.2.2.1. Precursor sulfato de cinc	82
3.2.2.2. Precursor acetato de cinc	84
3.2.3. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	89
3.2.3.1. Precursor sulfato de cinc	89
3.2.3.2. Precursor acetato de cinc	90
<b>3.3. DIFERENTES ETAPAS DE LAVADO</b>	91
3.3.1. Determinación de grupos funcionales	92
3.3.1.1. Precursor sulfato de cinc	92
3.3.1.2. Precursor acetato de cinc	96
3.3.2. Fases cristalinas	101
3.3.2.1. Precursor sulfato de cinc	101
3.3.2.2. Precursor acetato de cinc	102
3.3.3. Análisis térmico (ATD / TG)	104
3.3.3.1. precursor sulfato de cinc	104
3.3.3.2. precursor acetato de cinc	106
3.3.4. Tamaño y morfología de las partículas	108



3.3.4.1. Precursor sulfato de cinc	109
3.3.4.2. Precursor acetato de cinc	110
3.3.5. Modelo propuesto para justificar las transformaciones de fase durante el proceso de lavado con agua	113
<b>3.4. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS DE CAUCHO</b>	<b>117</b>
<b>Capítulo 4. CONCLUSIONES</b>	<b>128</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	<b>131</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>137</b>
I. Espectro infrarrojo del Sulfato de cinc ( $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ )	138
II. Espectro infrarrojo del Acetato de cinc ( $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ )	139
III. Ensayo de Tensión utilizando ZnO acicular	140
IV.	
V. Ensayo de Desgarro utilizando ZnO acicular	142
VI.	
VII. Ensayo de Abrasión utilizando ZnO acicular	144
VIII.	
IX. Ensayo de Adhesión utilizando ZnO acicular	146
X.	
XI. Ensayo de Elongación utilizando ZnO acicular	148
XII.	
XIII. Ensayo de modulo al 100% utilizando ZnO acicular	150
XIV.	
XV. Divulgación de resultados	152
XVI. Futuros trabajos	153

## ÍNDICE DE TABLAS

		Pág.
<b>Tabla 1.1</b>	Propiedades del cinc	27
<b>Tabla 1.2</b>	Composición de una mezcla de caucho	41
<b>Tabla 2.1</b>	Formulación utilizada para conformar la mezcla de caucho empleada en los ensayos	55
<b>Tabla 3.1</b>	Bandas representativas del espectro IR del sólido obtenido de la suspensión de sulfato de cinc, sin lavado, a diferentes valores de pH	78
<b>Tabla 3.2</b>	Bandas representativas del espectro de IR del sólido obtenido de la suspensión de acetato de cinc, sin lavado, a diferentes valores de pH	81
<b>Tabla 3.3</b>	Fases cristalinas más representativas de los difractogramas de rayos x del sólido correspondiente al sólido obtenido de la suspensión de sulfato de cinc, sin lavado a diferentes valores de pH	84
<b>Tabla 3.4</b>	Fases cristalinas más representativas del difractograma de rayos x del sólido obtenido de la suspensión de acetato de cinc 0.01M, 0.1M y 0.34M, sin lavado	87
<b>Tabla 3.5</b>	Bandas representativas del espectro de IR del sólido obtenido de la suspensión de sulfato de cinc, tercer lavado a diferentes valores de pH	94
<b>Tabla 3.6</b>	Bandas representativas del espectro de IR del sólido obtenido de la suspensión de sulfato de cinc, sin lavado, primer lavado, segundo lavado y tercer lavado	96
<b>Tabla 3.7</b>	Bandas representativas del espectro de IR del sólido obtenido de la suspensión de acetato de cinc, tercer lavado a diferentes valores de pH	98
<b>Tabla 3.8</b>	Bandas representativas del espectro de IR del sólido obtenido de la suspensión de acetato de cinc, (a) sin lavado, (b) primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado	100

<b>Tabla 3.9</b>	Número de variables en función del factorial	118
<b>Tabla 3.10</b>	Número de factores	119
<b>Tabla 3.11</b>	Método Taguchi L2	119
<b>Tabla 3.12</b>	Asignación de factores en columna	120

## INDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.1	Estructura tipo Wurtzita	28
Figura 1.2	Esquema del proceso de precipitación controlada	32
Figura 1.3	Solvatación de un catión por parte de moléculas de agua	33
Figura 1.4	Esquema de los estados involucrados en el proceso de precipitación ocurridos durante la transición entre el EIL y el EIS	38
Figura 2.1	Montaje del sistema, donde se observan los cambios iniciales	43
Figura 2.2	Esquema de las diferentes etapas del proceso de síntesis del método de precipitación controlada MPC	46
Figura 2.3	Derivada de la Ley de Bragg que usa la geometría de la reflexión y la trigonometría	49
Figura 2.4	Molino mezclador abierto	52
Figura 2.5	Proceso de masticación del caucho	52
Figura 2.6	Proceso de incorporación de las sustancias al caucho	53
Figura 2.7	Conformación de la lámina de caucho	54
Figura 2.8	Probetas utilizadas para ensayos de tensión, módulo al 100%, elongación y desgarro	54
Figura 2.9	Tensiómetro	56
Figura 2.10	Tabor abrasión	56
Figura 3.1	(a) Curva de valoración potenciométrica y (b) curva de valoración conductimétrica de solución acuosa de sulfato de cinc a una concentración 0.01M	60
Figura 3.2	(a) Curva de valoración potenciométrica y (b) curva de valoración conductimétrica de solución acuosa de sulfato de cinc a diferentes concentraciones	64

<b>Figura 3.3</b>		66
	(a) Curva de valoración potenciométrica y (b) curva de valoración conductimétrica de sulfato de cinc a diferentes concentraciones en solución de $\text{HNO}_3$ 0.1 N	
<b>Figura 3.4</b>	Valoración Potenciométrica y Conductimétrica de solución 0.34 M de sulfato de cinc	67
<b>Figura 3.5</b>	(a) Curva de valoración potenciométrica y (b) curva de valoración conductimétrica de solución acuosa de acetato de cinc a una concentración 0.01M	69
<b>Figura 3.6</b>	(a) Curva de valoración potenciométrica y (b) curva de valoración conductimétrica de suspensiones de acetato de cinc a diferentes	71
<b>Figura 3.7</b>	(a) Curva de valoración potenciométrica y (b) curva de valoración conductimétrica de acetato de cinc a diferentes concentraciones, en solución de $\text{HNO}_3$ 01 N	72
<b>Figura 3.8</b>	Curva de valoración potenciométrica y conductimétrica de solución 0.34M de acetato de cinc.	74
<b>Figura 3.9</b>	Espectros infrarrojos de muestras sólidas de sulfato de cinc, sin lavado, obtenidas a pH: (a) 6.4, (b) 8.6 y (c) 9.1	77
<b>Figura 3.10</b>	Espectros infrarrojos de muestras sólidas de acetato de cinc, sin lavado, obtenido a pH: (a) 7.8, (b) 8.4 y (c) 9.0	80
<b>Figura 3.11</b>	Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas de sulfato de cinc, sin lavado, obtenidas a pH: (a) 6.4, (b) 8.6 y (c) 9.1	83
<b>Figura 3.12</b>	Difractogramas de rayos X de muestras sólidas de acetato de cinc 0.01M, sin lavado, obtenidas a pH: (a) 7.6 y (b) 8.4.	85
<b>Figura 3.13</b>	Difractogramas de rayos X de muestras sólidas de acetato de cinc 0.1M, sin lavado, obtenidas a pH: (a) 7.6, (b) 8.4	86
<b>Figura 3.14</b>	Difractogramas de rayos X de muestras sólidas de acetato de cinc 0.34M, sin lavado, obtenidas a pH: (a) 7.6, (b) 8.4	88
<b>Figura 3.15</b>	Fotografías obtenidas con MET del sistema sulfato de cinc, sin lavado, a diferentes valores de pH: (a) 6.4, (b) 8.6 y (c) 9.1	89
<b>Figura 3.16</b>	Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas del sistema acetato de cinc 0.1M, sin lavado, sintetizados a diferentes valores de pH: (a) 7.6, (b) 8.4	90

<b>Figura 3.17</b>	Fotografías obtenidas con MET del sistema acetato de cinc 0.34M, sin lavado, sintetizadas a diferentes valores de pH: (a) 7.6 y (b) 8.4	91
<b>Figura 3.18</b>	Espectro infrarrojo de muestra sólidas de sulfato de cinc, tercer lavado, obtenido a pH: (a) 6.4, (b) 8.6 y (c) 9.1	93
<b>Figura 3.19</b>	Espectro infrarrojo de muestras sólidas obtenidas a pH 8.6 de sulfato de cinc (a) Sin lavado, (b) primer lavado, (c) segundo lavado, (d) tercer lavado	95
<b>Figura 3.20</b>	Espectro infrarrojo de muestras de acetato de cinc, tercer lavado a: (a) pH 7.8, (b) pH 8.4 y (c) pH 9.0	97
<b>Figura 3.21</b>	Espectro infrarrojo de muestras sólidas de acetato de cinc obtenidas a pH 8.4 (a) sin lavado, (b) primer lavado, (c) segundo lavado, (d) tercer lavado	99
<b>Figura 3.22</b>	Difractogramas de rayos X de muestras sólidas obtenidas del sistema sulfato de cinc, a pH 8.6, y sometidas al proceso de lavado: (a) Sin lavado, (b) primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado	102
<b>Figura 3.23</b>	Difractogramas de rayos X de muestras sólidas obtenidas del sistema acetato de cinc 0.34M, a pH 8.4, y que fueron sometidas al proceso de lavado: (a) Sin lavado, (b) primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado	103
<b>Figura 3.24</b>	Curva de ATD de la muestra sólida obtenida del sistema con sulfato de cinc correspondiente al tercer lavado	104
<b>Figura 3.25</b>	Curva de TG de la muestra sólida obtenida del sistema de sulfato de cinc y que correspondiente al tercer lavado	105
<b>Figura 3.26</b>	Curva de ATD de la muestra sólida obtenida del sistema acetato de cinc correspondiente al tercer lavado	107
<b>Figura 3.27</b>	Curva de TG de la muestra sólida obtenida del sistema acetato de cinc correspondiente al tercer lavado	108
<b>Figura 3.28</b>	Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas del tercer lavado y que corresponden al sistema sulfato de cinc 0.34M, a diferentes valores de pH: (a) 6.4 y (b) 9.1	109
<b>Figura 3.29</b>	Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas del sistema sulfato de cinc 0.34M, sintetizadas a pH 8.6, sometidas a: (a) primer lavado, (b) segundo lavado y (c) tercer lavado	110

<b>Figura 3.30</b>	Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas del sistema acetato de cinc 0.01M, sintetizadas a: (a) pH 7.6 y (b) pH 8.4 y que fueron sometidas al proceso de lavado	111
<b>Figura 3.31</b>	Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas del sistema Acetato de cinc 0.1M sintetizadas a: (a) pH 7.6 y (b) pH 8.4 y que se sometieron a un proceso de lavado	111
<b>Figura 3.32</b>	Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas del sistema acetato de cinc, 0.34M sintetizadas a: (a) pH 7.6 y (b) pH 8.4, sometidas a un proceso de lavado	112
<b>Figura 3.33</b>	Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas del sistema acetato de cinc, 0.34M, a pH 8.4, sometidas a procesos de lavado: (a) primer lavado, (b) segundo lavado y (c) tercer lavado	113
<b>Figura 3.34</b>	Estructura que se conformaría en la superficie de los coloides presentes en las suspensiones por el intercambio de ligandos ocasionado por el $\text{CH}_3\text{COO}^-$ (a) y el $\text{SO}_4^{=}$ (b)	115
<b>Figura 3.35</b>	Esquema ilustrativo de la disolución incongruente, donde AB representan un compuesto de cinc y A' al ZnO	117
<b>Figura 3.36</b>	Diagrama de respuesta a la tensión para el ZnO considerando su procedencia, (a) y para el $\text{SiO}_2$ , considerando la cantidad de óxido en la mezcla (b)	121
<b>Figura 3.37</b>	Diagrama de respuesta al desgarro para el ZnO, considerando su origen, (a) y para el $\text{SiO}_2$ , teniendo en cuenta la cantidad de este óxido en la mezcla	123
<b>Figura 3.38</b>	Diagrama de respuesta a la abrasión correspondiente al ZnO (a) y al $\text{SiO}_2$ (b)	124
<b>Figura 3.39</b>	Diagrama de respuesta a la Adhesión	125
<b>Figura 3.40</b>	Diagrama de respuesta a la Elongación correspondiente al ZnO (a) y al $\text{SiO}_2$ (b)	126
<b>Figura 3.41</b>	Diagrama de respuesta al modulo al 100% correspondiente al ZnO (a) y al $\text{SiO}_2$ (b)	127

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Análisis térmico diferencial	ATD
Adición nucleofílica	$A_N$
Carga formal	$z$
Carga parcial	$\delta$
Coefficiente de actividad	$\gamma$
Coefficiente de difusión	$D$
Concentración mínima	$C_{\min}$
Concentración molar	$M$
Conductividad del medio	$K$
Conductividad Final	$K_f$
Conductividad inicial	$K_i$
Constante de Plank	$h$
Diferencia	$\Delta$
Difracción de rayos X	DRX
Electronegatividad	$\chi$
Energía calórica	$\Delta$
Energía libre	$G$
Entalpía	$H$
Entropía	$S$
Fuerza iónica	$\mu$
Gradiente de presión aplicada durante la agitación	$\Delta P$
Grados centígrados	$^{\circ}C$
Gramos	$g$
Infrarrojo con transformada de Fourier	FT-IR
Kilojulios	$kJ$
Kilovoltios	$Kv$



Longitud de onda	$\lambda$
Metales unidos a través de puentes "ol"	$\mu$
Metros	m
Micrómetros	$\mu\text{m}$
Microscopia Electronica de Transmisión	TEM
Mililitros	mL
Milisimens	mS
Minutos	min
Modo de vibración (deformación)	$\delta$
Modo de vibración (estiramiento asimétrico)	$\nu_a$
Modo de vibración (estiramiento simétrico)	$\nu_s$
Modo de vibración (fuera del plano – flexión)	$\rho$
Modo de vibración (giro, balanceo)	$\pi$
Nanómetros	nm
Número de coordinación del catión	CN
pH final	pH <sub>f</sub>
pH inicial	pH <sub>i</sub>
Picómetros	$\mu\text{m}$
Potencial zeta	$\zeta$
Razón de hidrólisis	h
Revoluciones por minuto	rpm
Sustitución nucleofílica bimolecular	S <sub>N</sub> 2
Sustitución nucleofílica unimolecular	S <sub>N</sub> 1
Tamaño del ión hidratado	$\alpha$
Viscosidad	$\eta$

## LISTA DE ANEXOS

		Pág.
<b>Anexo I</b>	Espectro infrarrojo del Sulfato de cinc ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )	138
<b>Anexo II</b>	Espectro infrarrojo del Acetato de cinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	139
<b>Anexo III</b>	Ensayo de Tensión utilizando ZnO acicular Tabla 1. Efecto del factor para Tensión	140
<b>Anexo IV</b>	Ensayo de Tensión utilizando ZnO acicular Tabla 2. Efecto de nivel para la Tensión Tabla 3. ANOVA para Tensión	141 141
<b>Anexo V</b>	Ensayo de Desgarro utilizando ZnO acicular Tabla 4. Efecto del factor para Desgarro	142
<b>Anexo VI</b>	Ensayo de Desgarro utilizando ZnO acicular Tabla 5. Efecto de nivel para Desgarro Tabla 6. ANOVA para Desgarro	143 143
<b>Anexo VII</b>	Ensayo de Abrasión utilizando ZnO acicular Tabla 7. Efecto del factor para Abrasión	144
<b>Anexo VIII</b>	Tabla 8. Efecto de nivel para la abrasión Tabla 9. ANOVA para la Abrasión	145 145
<b>Anexo IX</b>	Ensayo de Adhesión utilizando ZnO acicular Tabla 10. Efecto del factor para la Adhesión	146
<b>Anexo X</b>	Ensayo de Adhesión utilizando ZnO acicular Tabla 11. Efecto de nivel para la Adhesión Tabla 12. ANOVA para Adhesión	147 147
<b>Anexo XI</b>	Ensayo de Elongación utilizando ZnO acicular Tabla 13. Efecto del factor para la Elongación	148
<b>Anexo XII</b>	Ensayo de Elongación utilizando ZnO acicular Tabla 14. Efecto de nivel para la Elongación Tabla 15. ANOVA para Elongación	149 149
<b>Anexo XIII</b>	Ensayo de modulo al 100% utilizando ZnO acicular Tabla 16. Efecto del factor para el modulo al 100%	150

<b>Anexo XIV</b>	Ensayo de módulo al 100% utilizando ZnO acicular Tabla 17. Efecto de nivel para el modulo al 100% Tabla 18. ANOVA para Modulo al 100%	151
<b>Anexo XV</b>	Divulgación de resultados	152
<b>Anexo XVI</b>	Futuros trabajos	153

# *CAPITULO 1*



## *INTRODUCCIÓN*

## 1. 1. RESUMEN

El óxido de cinc, ZnO, es un compuesto de mucho interés industrial. Es utilizado en el proceso de vulcanización, como acelerante en la industria de los pigmentos y por 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. El óxido de cinc (ZnO) con morfología acicular es de gran interés debido a su alta capacidad térmica y conductividad del calor, sirve además como reforzador de matrices metálicas y poliméricas y activador en la vulcanización de los cauchos actuando como disipador de calor. En este trabajo se optimizó la síntesis de ZnO, por el método de precipitación controlada (MPC), para obtener partículas con morfología acicular.

Ensayos de valoración potenciométrica y conductimétrica, de la solución que contiene el precursor de cinc, permitieron determinar las diferentes etapas que ocurren durante la adición del agente precipitante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) a la disolución y por lo tanto, la evolución del sistema durante el desarrollo del proceso. Además, las curvas obtenidas brindan un medio para garantizar la reproducibilidad del método.

Se determinó la naturaleza de los compuestos intermediarios analizando la suspensión con espectroscopia infrarroja (FT-IR) y la fase sólida con difracción de rayos X (DRX). Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizarán con técnicas espectroscópicas, DRX, microscopia electrónica de transmisión (MET), y análisis térmico (TG y ATD).

Después de sintetizado el material, el interés se centro en analizar el efecto sobre las propiedades del elastómero al incorporarle ZnO acicular durante la vulcanización del caucho. Para ello de la lámina fría se conformaron diferentes probetas a las que se les realizó los ensayos mecánicos, estos fueron: resistencia a la tensión y al desgarro, adhesión, abrasión, elongación, modulo al 100%, estudios que se realizaron en la empresa ICOBANDAS S.A.

## 1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La incorporación de partículas con morfología acicular, "Wiskers" han permitido incrementar las propiedades mecánicas de la matriz (resistencia a la fractura, resistencia mecánica etc.) la acción de esta partícula es la de evitar la propagación de las fisuras que se forman o de servir como unión entre las dos nuevas superficies que se forman.

Algo similar se busco para el caso de los elastómeros que se fabrican en la empresa ICOBANDAS S.A. Con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas, hay que determinar dentro de los compuestos inorgánicos (azufre, hierro, silicio, óxido de cinc etc.) utilizados para la conformación de elastómeros cual de ellos presenta esa morfología especial, acicular, o tratar de obtener por métodos de síntesis no convencionales, partículas que presenten dicha forma.

Dada la experiencia que se tiene en el grupo CYTEMAC en la obtención de partículas con morfología y tamaño predeterminado, se consideró que el óxido de cinc (ZnO) es el que presenta mejor opción para obtener esta forma. Lo que se busco es que además de que el ZnO sirva como activador en el proceso de vulcanización ayude a reforzar, dada su morfología, al elastómero.

Por ello, se trabajo en la síntesis de ZnO utilizando el método de precipitación controlada para garantizar la reproducibilidad del proceso, el control de las variables del mismo y las características del producto final. Además, se estudiaron los cambios fisicoquímicos que ocurren en el sistema durante el desarrollo de las diferentes etapas del proceso.

### 1.3. JUSTIFICACIÓN

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 a nivel industrial.

Dado que el ZnO que se incorpora a la mezcla de caucho sirve como activador en la vulcanización, el proyecto busca determinar si además el ZnO acicular puede brindar propiedades reforzantes adecuadas dando origen a un producto con mejores propiedades mecánicas.

Este proyecto es de interés desde el punto de vista de la ciencia básica porque se estudian los diferentes fenómenos físico – químicos que ocurren al adicionar un agente precipitante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) a una solución acuosa que contiene una sal de cinc. Además, se analizan los diferentes cambios de morfología y de fase que ocurren al realizar los diferentes tratamientos químicos y térmicos durante el envejecimiento del sistema.

## 1.4. OBJETIVOS

### 1.4.1. Objetivo General:

Obtener óxido de zinc (ZnO) con morfología acicular utilizando el método de precipitación controlada (MPC) y determinar su efecto sobre las características mecánicas de las mezclas de elastómeros que se fabrican en la empresa ICOBANDAS S.A.

### 1.4.2. Objetivos Específicos:

- Desarrollar una metodología de síntesis para obtener polvos cerámicos del sistema ZnO con características pre-determinadas en tamaño y morfología de las partículas.
- Determinar las etapas del proceso de precipitación, y los principales fenómenos físico-químicos que ocurren en el sistema, con el fin de optimizar las variables involucradas en el proceso y obtener partículas con morfología y distribución de tamaño determinado.
- Optimizar los parámetros más importantes como la concentración del precursor, pH, cantidad de reactivo, temperatura, para la obtención de ZnO acicular utilizando el método de precipitación controlada (MPC).
- Caracterizar el polvo cerámico de ZnO obtenido utilizando difracción de rayos X (DRX), espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), termogravimetría (TG), análisis térmico diferencial (ATD) y microscopía electrónica de transmisión (MET).
- Analizar el efecto del ZnO acicular sintetizado sobre el proceso de vulcanización del caucho y las características mecánicas del elastómero que se obtiene al final del proceso.



## 1.5. MARCO TEORICO

### 1.5.1. HISTORIA

Las aleaciones de cinc se han utilizado durante siglos. Piezas de latón datadas en 1000-1400 a d C se han encontrado en Palestina y otros objetos con contenidos de hasta el 87% de cinc han aparecido en la antigua región de Transilvania. Sin embargo, por su bajo punto de fusión y reactividad química, el metal tiende a evaporarse por lo que su verdadera naturaleza no fue comprendida por los antiguos [1].

La fusión y extracción de cinc impuro se llevó a cabo hacia el año 1000 dC en India, en la obra Rasarnava (c. 1200) de autor desconocido describe el procedimiento. A finales del siglo XIV, los indios conocían ya la existencia del cinc como metal distinto de los siete conocidos en la Antigüedad. Paracelso fue el primero en sugerir que “el zincum” era un nuevo metal y que sus propiedades diferían de las de los metales conocidos sin dar, no obstante, ninguna indicación sobre su origen. A pesar de ello, en tratados posteriores, las frecuentes referencias al cinc, con sus distintos nombres, se refieren generalmente al mineral no al metal libre y en ocasiones se confunde con el bismuto. Johann Kunkel en 1677, y más tarde Stahl en 1702, indicaron que al preparar el latón con el cobre y la calamina ésta última se reducía previamente al estado de metal libre, el cinc, que fue aislado posteriormente por el químico Anton von Swab en 1742 y por Andreas Marggraf en 1746, cuyo exhaustivo y metódico trabajo de este último sobre el método de extracción del cinc de su mineral verdadero, la calamina, cimentó la metalurgia del cinc y fijo su papel como descubridor del metal [2].

En 1743 se fundó en Bristol el primer establecimiento para la fundición del metal a escala industrial pero su procedimiento quedó en secreto, por lo que hubo que esperar 70 años hasta que Daniel Dony desarrollara un procedimiento industrial para la extracción del metal y se estableciera la primera fábrica en el continente europeo [3].

#### 1.5.1.1. Estado natural y preparación

La producción del cinc comienza con la extracción del mineral que puede realizarse tanto a cielo abierto como en yacimientos subterráneos. Los minerales extraídos se trituran con posterioridad y se someten a un proceso de flotación para obtener el concentrado [4].

Los minerales con altos contenidos de cinc se tratan por vía seca: inicialmente se tuesta el concentrado para transformar el sulfuro en óxido, que recibe la denominación de calcina, y a continuación se reduce éste con carbono obteniendo el metal (el agente reductor es en la práctica el monóxido de carbono formado); las reacciones de este proceso son:



Por vía húmeda, inicialmente se realiza el tueste obteniendo el óxido que se lixivia con ácido sulfúrico diluido; las lejías obtenidas se purifican separando las distintas fases presentes. El sulfato de cinc se somete posteriormente a electrólisis con ánodo de plomo y cátodo de aluminio sobre el cual se deposita el cinc formando placas de algunos milímetros de espesor que se retiran cada cierto tiempo. Como subproductos se obtienen diferentes metales como mercurio, óxido de germanio, cadmio, oro, plata, cobre, plomo dependiendo en función de la composición de los minerales. El dióxido de azufre obtenido, en la tostación del mineral, se usa para producir ácido sulfúrico que se reutiliza en el lixiviado comercializando el excedente producido [3].

### 1.5.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL CINCO Y EL ÓXIDO DE CINCO

El cinc es un metal, a veces clasificado como metal de transición aunque estrictamente no lo sea, que presenta cierto parecido con el magnesio y el berilio, además de con otros elementos de su grupo. Este elemento es poco abundante en la corteza terrestre pero se obtiene con facilidad. Una de sus aplicaciones más importantes es en el galvanizado del acero [1]. En la tabla 1.1 se indican algunas propiedades fisicoquímicas del cinc.

El cinc, de símbolo Zn, es un elemento metálico blanco azulado, de número atómico 30 y peso atómico 65,38. No existe libre en la naturaleza, y se encuentra como: silicato de cinc,  $(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$  hemimorfita (silicato hidratado de cinc que cristaliza en cristales ortorrómbicos), carbonato de cinc,  $(\text{ZnCO}_3)$  esmitsonita, óxido mixto de hierro y cinc,  $((\text{Zn},\text{Fe})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$  franklinita, y sulfuro de cinc,  $(\text{ZnS})$  esfalerita o blenda de cinc. Las menas utilizadas como fuente de cinc son la esmitsonita y la escalerita [5].

Tabla 1.1. Propiedades del cinc [3]

PROPIEDADES ATÓMICAS	
Masa atómica:	65,409 uma
Radio atómico:	142 pm
- Medio †	135 pm
- Covalente	131 pm
- De Van der Waals	139 pm
Nº de oxidación (óxido):	2 (anfótero)
Electronegatividad:	1,65 (Pauling)
Potencial de ionización:	906,4 kJ/mol
Calculado a partir de distintas longitudes de enlace covalente, metálico o iónico.	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Estado:	Sólido
Estructura cristalina:	Hexagonal
Color:	Azul pálido, grisáceo
Densidad:	7140 (kg/m <sup>3</sup> )
Dureza:	2,5 (Mohs)
Conductividad eléctrica:	16,6×10 <sup>6</sup> S/m
Conductividad térmica:	116 W/(m·K)
Calor específico:	390 J/kg·K
Punto de fusión:	692,68 K
Entalpía de fusión:	7,322 kJ/mol
Punto de ebullición:	1180 K
Entalpía de vaporización:	115,3 kJ/mol
Presión de vapor:	192,2 Pa a 692,73 K
Velocidad del sonido:	3700 m/s a 293,15 K

El óxido de cinc, ZnO, es un polvo blanco de masa molecular 81,40 g, casi insoluble y ligeramente alcalino en agua, que forma cristales hexagonales y se vuelve amarillo al calentarlo a 500 °C recobrando 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<sub>1+x</sub>O (x ≤ 70 ppm).

El punto de fusión del ZnO es 1975 °C y su densidad relativa (agua = 1 g/mL) es de 5.6 g/cm<sup>3</sup>. No es tóxico ni irritante y es un compuesto anfótero que se disuelve tanto en ácido, formando sales, como en bases produciendo cincatos del tipo [Zn(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> y [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> [5].

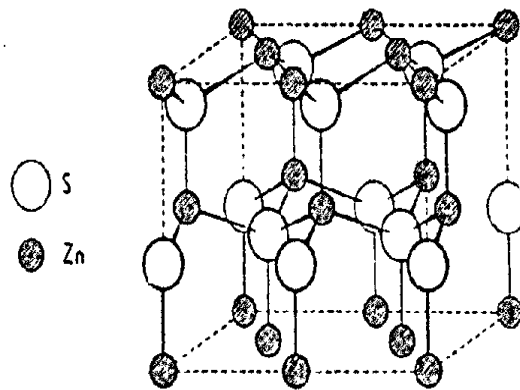


Figura 1.1. Estructura tipo Wurtzita

El óxido de cinc presenta una estructura tipo “Wurtzite”, figura 1.1. Esta estructura contiene cationes coordinados en forma tetraédrica y enlaces de carácter iónico-covalente, de tal forma que los átomos de oxígeno se disponen en una red compacta hexagonal con átomos de cinc ocupando la mitad de los sitios tetraédricos [6, 7].

### 1.5.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE CINC (ZnO)

#### 1.5.3.1. Métodos Convencionales

Industrialmente, los métodos que se utilizan para la obtención del ZnO son los denominados proceso americano y método francés [8]: En el proceso Americano, el mineral de sulfuro de cinc concentrado se oxida quemándolo. Para ello se mezcla este mineral con carbón de antracita y “smelted” (sulfuro fundido) y se trata en un horno de lecho plano. El carbón y los productos de la combustión parcial, particularmente monóxido de carbono, reducen el material 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 almacenado [9].

El proceso Francés es aquel 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 grande de partículas finas de óxido de cinc [5].

### **1.5.3.2. Métodos químicos**

Dentro de los nuevos métodos de síntesis de polvos cerámicos, se destacan los procesos sol-gel, pechini e hidrotermal, que se describirán brevemente a continuación, también se tiene por otro lado, el método de precipitación que presenta una gran ventaja a nivel tecnológico frente a los anteriormente mencionados; en este método se forma una fase sólida en el seno de una solución.

#### **1.5.3.2.1. Método sol-gel**

El proceso de sol-gel da un nuevo enfoque a la preparación de vidrios y cerámicos; a partir de precursores moleculares se puede obtener óxidos debido a reacciones de hidrólisis y policondensación que ocurren en el sistema. Estas reacciones ocurren en la solución y el término "proceso sol-gel" frecuentemente se refiere a la síntesis inorgánica de los óxidos. El proceso ofrece muchas ventajas frente a los métodos convencionales que se utilizan en la obtención de polvos cerámicos.

La química del método sol-gel está basada en la hidrólisis y condensación de las moléculas precursoras en la literatura se describen dos rutas dependiendo del precursor que se utilice para conformar la solución acuosa y el número de especies moleculares que existen en el sistema dependen del estado de oxidación, del pH de la solución y de la concentración [10].

#### **1.5.3.2.2. Método Hidrotermal**

El proceso hidrotermal es muy usado en la síntesis de polvos cerámicos ya que se permite controlar la morfología de las partículas ajustando la concentración del solvente y la de los precursores utilizados. Además se puede controlar la homogeneidad de las fases porque se pueden regular las especies involucradas en la formación de núcleos. El método consiste en incorporar diferentes precipitantes, KOH ó NH<sub>4</sub>OH, a una solución acuosa de una sal metálica que se coloca en una autoclave que permite el control de la temperatura y la presión; posteriormente el producto es secado a una temperatura cercana a los 100°C [11].

### 1.5.3.2.3. Método del precursor polimérico (pechini)

Este método requiere de la formación de una resina polimérica a través de la poliesterificación de un quelato metálico partiendo de ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos, como el ácido cítrico, y alcoholes polihidroxílicos como el etilenglicol. En general, se obtiene una resina tipo poliéster constituida por cadenas macromoleculares, enrolladas al azar, en las cuales varios iones se incorporan de manera más o menos uniforme.

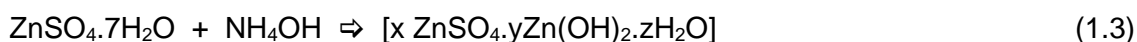
Este proceso permite distribuir adecuadamente los precursores en el sistema garantizando la estequiometría del mismo. La estabilidad térmica del complejo ácido cítrico-metal hace que el catión metálico permanezca sin ningún problema en la red polimérica; lo enunciado es de gran importancia en la síntesis de óxidos multicomponentes [6].

### 1.5.3.3. Otros métodos no convencionales

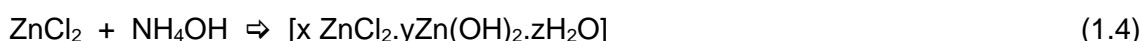
Las nuevas tecnologías requieren que el ZnO a utilizar en la conformación de dispositivos presente una serie de características relacionadas con la pureza química, tamaño y distribución de tamaño y morfología de las partículas, es por ello que se han desarrollado una gran diversidad de nuevos métodos de síntesis que permiten dar cumplimiento a este requerimiento.

Vogel y colaboradores [12] utilizaron precursores alcóxidos en su síntesis y obtuvieron ZnO en polvo a partir de la hidrólisis de una solución diluida, 0,2 M de un etóxido de cinc en etanol seco. Al entrar en contacto esta solución con una mezcla de etanol y agua se favorecía la precipitación de un sólido de manera inmediata 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  $\mu\text{m}$ . Otro alcóxido utilizado en la obtención de ZnO es el etilcinc-t-butóxido con el que se han obtenido partículas de cinc submicrónicas y equiaxiadas [13].

Haile y colaboradores [14] desarrollaron una reacción en dos pasos para obtener ZnO. El primero permite la obtención de una sal básica de cinc, como compuesto intermedio, a través de una de estas reacciones:



Si se utiliza el sulfato de cinc como precursor o



Si el precursor es el cloruro de cinc.

En ambas reacciones se disuelve, inicialmente, la sal de cinc en agua pura y se adiciona el  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta que se forma la sal básica; el precipitado se lava y se seca a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

En el segundo paso del proceso, el compuesto intermedio se disuelve en una cantidad limitada de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La solución obtenida se lleva a una temperatura por encima de los  $55\text{ }^\circ\text{C}$  para favorecer la precipitación de hidróxido de cinc y su transformación de hidróxido a  $\text{ZnO}$ .

Para determinar el efecto de los solventes orgánicos sobre la morfología de las partículas, Costa y Baptista [41] dispersaron soluciones acuosas acidificadas de  $\text{ZnCl}_2$  en una solución de  $\text{NaOH}$  que contenía, además, etanolamina o trietanolamina; el pH de la solución se mantuvo constante en 12, adicionando el  $\text{NaOH}$  necesario para cumplir esta condición.

Utilizando reacciones de hidrólisis forzada, para sintetizar partículas coloidales cristalinas de  $\text{ZnO}$ , Zhong y Matijevic [16] obtuvieron partículas cuyo tamaño de la partícula variaba desde unos pocos nanómetros hasta más que  $1\text{ }\mu\text{m}$ , cambiando el flujo de los reactivos; para ello utilizaron soluciones acuosas de nitrato de cinc y trietanolamina. Las dos soluciones se introdujeron simultáneamente, a flujo constante, en un reactor que contenía agua a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  bajo agitación.

Fujita y colaboradores [17] y Sakka y colaboradores [43] determinaron que, dependiendo de las condiciones de síntesis, los polvos de  $\text{ZnO}$  podrían presentar diversas morfologías; utilizando soluciones acuosas de nitrato o cloruro de cinc, con hexametileno tetramina (HMT), se favorece la precipitación homogénea de  $\text{ZnO}$  con una cierta morfología que cambiaba drásticamente de globular a acicular al incrementar la concentración de HMT; la forma de los cristales dependían frecuentemente 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.

#### **1.5.4. Método de precipitación controlada [13, 18, 19]**

El método que se utilizó en el presente trabajo, para sintetizar el  $\text{ZnO}$  acicular, fue el método denominado precipitación controlada (MPC) cuyas principales etapas son indicadas en la figura 1.2.

En este método, inicialmente se disuelve una sal soluble en un medio acuoso, acidificado o no para conformar una solución homogénea totalmente transparente. Posteriormente se procede a la adición controlada del agente precipitante manteniendo el sistema en continua agitación. Durante la adición del agente precipitante hidróxido de amonio, se registran los cambios de pH, conductividad, temperatura y las modificaciones del sistema que el experimentador observe.

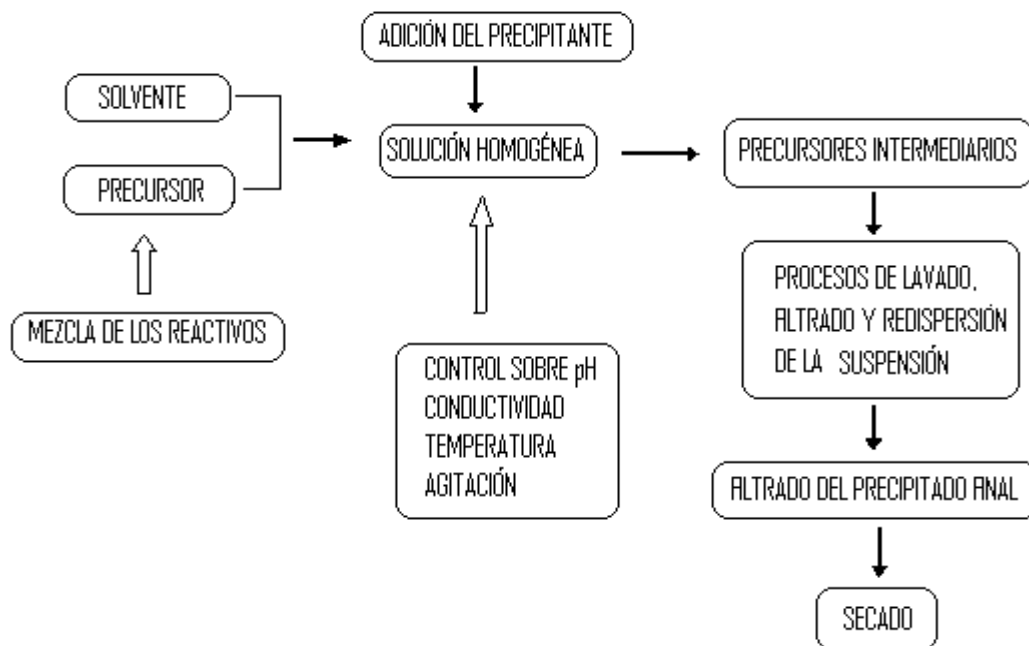


Figura 1.2. Esquema del proceso de precipitación controlada

A ciertos valores de pH, definidos 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 utilizando un solvente determinado, por ejemplo agua o etanol, y se determina el efecto del mismo sobre las características del producto final. 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 para el presente trabajo, el óxido de cinc acicular.

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 [6,13], su completa identificación y la búsqueda de mayor información sobre su evolución y conformación son muy importantes. Parámetros esenciales que son necesarios considerar en este método de síntesis, y de los cuales se desea determinar el efecto que tienen sobre las propiedades del producto final, son: naturaleza del anión que conforma el precursor de cinc y pH del sistema, entre otros.



#### 1.5.4.1. Obtención de una fase sólida en el interior de un líquido: hidrólisis y Condensación

Una de las etapas importantes durante la conformación de la fase sólida, en el seno del líquido, es la hidrólisis de los complejos acuosos del cinc. El agua es el solvente que normalmente se utiliza ya que es un líquido que presenta ciertas características eléctricas importantes que lo hacen apto para tal fin, las más importantes son:

(a). La polaridad de la molécula de agua (1,84 debye) que le da un gran poder de solvatación [20] lo que ocasiona que el agua sea un líquido ionizante con la capacidad de polarizar enlaces covalentes. Además, como es un donador de electrones, base de Lewis se coordina a los aniones y cationes presentando propiedades acomplejantes. En la figura 1.3 se ilustra esta última propiedad.

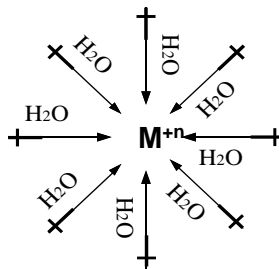


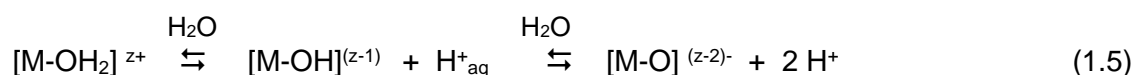
Figura 1.3. Solvatación de un catión por parte de moléculas de agua.

(b). La constante dieléctrica, cuyo valor es alto, hace que sea un medio disociado; el agua disminuye la intensidad de las interacciones electrostáticas entre los cationes y aniones solvatados favoreciendo su fácil disociación [20].

Las moléculas de agua son verdaderos ligandos debido a las interacciones dipolares entre el agua y el catión. Para cada catión las moléculas de agua, que lo solvatan, pueden ser más o menos estables dependiendo de la carga y tamaño del catión y de la acidez del medio [20]. Algunas moléculas de agua pueden perder protones espontáneamente transformándose en ligandos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) u oxo ( $\text{O}^{2-}$ ), permitiendo el desarrollo de las reacciones de hidrólisis y condensación y la posterior formación de especies polinucleares.

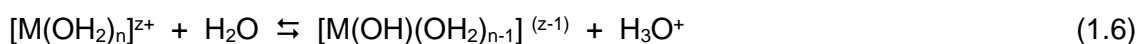
La acidez del complejo acuo está determinada por la magnitud de la transferencia de carga, condición que genera la posibilidad de que el catión éste coordinado a tres tipos de ligandos: acuo (H<sub>2</sub>O), hidroxilo (OH<sup>-</sup>) u oxo (O<sup>2-</sup>). Los complejos que se forman en la solución dependen fuertemente de la carga formal del catión [10].

Las moléculas de agua coordinadas al catión pueden presentar un carácter más ácido que las moléculas en el solvente lo que ocasiona que tiendan a desprotonarse de acuerdo a la siguiente reacción [10]:

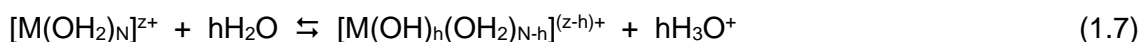


La ecuación (1.5) representa el equilibrio de hidrólisis del catión que depende de las características intrínsecas del catión (tamaño, carga formal y naturaleza del elemento). Si los iones son pequeños, y están cargados, ellos forman los complejos más estables y la velocidad de intercambio con el agua decrece al aumentar la carga del catión [21].

La formación de un ligando hidroxilo, ocurre cuando el metal solvatado es ácido y el agua actúa como base de lewis, tal como se ilustra en la siguiente reacción:



De manera general, las reacciones de hidrólisis que experimentan los complejos del cation se puede representar de la siguiente manera:

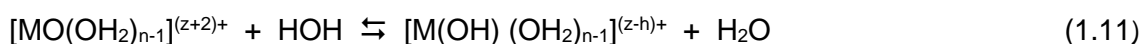
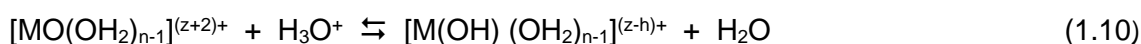
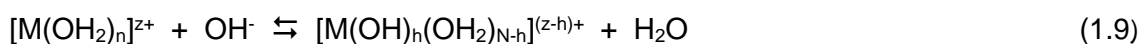


La razón de hidrólisis del elemento M está representada por "h" y depende del pH del sistema, del número de coordinación del catión y de la electronegatividad del cation, donde la cantidad de protones liberados está dada por la siguiente ecuación:

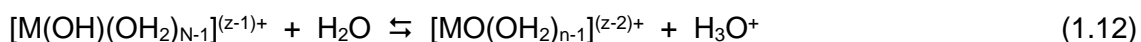
$$h = \frac{1}{1 + 0.014 pH} \left[ 1.36 z - n (0.236 - 0.038 pH) - \left[ \frac{2.621 - 0.02 pH - x_M^*}{\sqrt{x_M^*}} \right] \right] \quad (1.8)$$

donde  $\chi^*$  es la electronegatividad del metal, n es el número de coordinación del catión y Z la Carga del catión [10].

Para un metal formado con un complejo acuo se presenta una reacción de desprotonación para formar un ligando hidroxilo por la adición de una base (ecuación 1.9). Cuando el metal tiene oxígenos de naturaleza ácida se forman ligandos hidroxilo, (ecuación 1.10) y si son básicos se forman los ligandos acuo-hidroxilo, en el caso del agua la reacción se puede presentar como la ecuación 1.11.



La formación de ligandos oxo se puede presentar por la desprotonación de los ligandos hidroxilo o acuo (ecuación 1.12) obteniéndose un complejo acuo –oxo  $[MO(OH_2)_{n-1}]^{(Z-2)+}$  o complejos  $[MO_x(OH)_y(OH_2)_{n-x-y}]^{(Z-y-2x)+}$ .

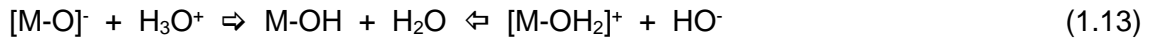


### Condensación

Los complejos polinucleares, más de un átomo metálico en el complejo, se forman a través de reacciones de “polimerización” de los complejos mononucleares, especies químicas que contienen un solo átomo metálico.

A esta reacción se le denomina condensación y depende de la naturaleza del metal así como de que existan las condiciones adecuadas para favorecer la conformación de grandes especies polinucleares.

Avanzado el proceso de hidrólisis, en el sistema comienzan a ocurrir las reacciones de condensación de los complejos metálicos en solución [20]. La policondensación 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 oxo – hidroxilo.  $[M(OH)(O)_{n-1}]^{(Z-2N^1)+}$ . 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 como se indica en la siguiente reacción [20]:

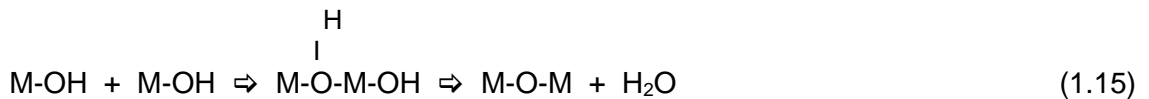


los complejos anteriores se escriben simplemente como M–OH para simplificar.

El primer paso en una reacción de condensación incluye la conformación de un “puente ol”, un ligando hidroxilo entre dos átomos metálicos (proceso de olación) [10].



Por otro lado, la reacción de oxolación tiene lugar cuando existen dos grupos hidroxilo, o un grupo hidroxilo y un grupo alcóxido, y permite formar puentes de oxígeno entre los átomos metálicos según la reacción proceso denominado oxolación [10]. Siendo éstas reacciones de sustitución nucleófila, que ocasiona la eliminación de moléculas H<sub>2</sub>O o R-OH, la condensación continuará hasta que un complejo  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ , con  $h < z$ , no experimente ninguna otra condensación o hasta que se genera una polimerización ilimitada del complejo  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$  conformándose un precipitado.[10]:



Por último, para comprender la formación de pequeñas partículas en el seno de una solución es necesario considerar los aspectos cinéticos de los mecanismos de condensación y la formación de un precursor de carga cero  $[M(OH)_z(OH_2)_{N-z}]^0$ ; complejo es el precursor para la formación de la fase sólida.

#### 1.5.4.2. Nucleación

Los núcleos se conformarán a través de reacciones de condensación, de olación ú 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 del precursor,  $C_{min}$ , la velocidad de condensación se incrementaría abruptamente y los núcleos, agrupaciones de estas especies polinucleares, se formarían de una manera “explosiva” en el seno de la solución.

Es por ello que la teoría de la nucleación exige sobrepasar una barrera de energía para la formación de un núcleo, energía de activación que se expresa como una sobresaturación, y de allí que la precipitación no sea posible a menos de que la solución este sobresaturada; la sobresaturación es un parámetro importante en el proceso de nucleación y se define como la diferencia de potencial químico entre la disolución sobresaturada y la disolución saturada estable [18, 22].

$$S = \exp [(\mu(a) - \mu(a_s))/ RT] \quad (1.16)$$

Para el cual  $\mu$  es el potencial químico,  $a$  y  $a_s$  son las actividades del soluto en la solución sobresaturada y en el equilibrio, respectivamente,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura [18].

Partiendo de una fase líquida idealmente homogénea, estructura ideal de líquido (EIL), se llega a obtener una fase sólida, estructura ideal de sólido (EIS), correspondiente al momento en el que el sistema existen pequeñas partículas de sólido de dimensiones nanométricas [18]. En la figura 1.4 se esquematiza el proceso de transición entre el EIL y el ELS, proceso donde el EIL se encuentra en una condición de saturación, determinada por la concentración del precursor, tal que al irse adicionando el precipitante se irán formando nuevas especies como monómeros y/o especies polinucleares

Los embriones se formarán a continuación dependiendo de condiciones como concentración y pH de la disolución; cuando éstos alcancen un tamaño crítico se conformaran los núcleos, que poseen una red cristalina, y debido a la incorporación sobre su superficie de especies que se encuentran en la solución. La aparición de partículas primarias de dimensiones coloidales ocurre cuando el crecimiento de los núcleos disminuye o se detiene, ya sea por disminución de unidades de crecimiento o por competencia entre la formación de especies y otro proceso; por coagulación o floculación de las partículas primarias se pueden generar, al finalizar el proceso de precipitación estructuras secundarias [23].

La nucleación es un proceso relacionado con el “nacimiento” de cristales, en el seno de la solución, y que durante su desarrollo se pueden controlar el número, tamaño y morfología de los cristales precipitados; se divide en nucleación primaria y secundaria. En la nucleación primaria, la formación de la nueva fase no está influenciada por la presencia de fase sólida. Por otro lado si la formación de partículas en soluciones sobresaturadas es el resultado o se ve favorecida por la presencia de una fase sólida, el proceso se denomina nucleación secundaria.

La nucleación primaria se subdivide en nucleación homogénea, donde la formación de partículas no involucra la presencia de fase sólida y nucleación heterogénea, donde la formación de nuevas partículas es catalizada por las presencia de fases sólidas externas [18].

**EIL**

### ESTRUCTURA IDEAL DE LÍQUIDO

#### Disolución

Constituyentes y componentes fundamentales:    Átomo    Ión    Molécula



#### (1) Complejos

Complejo:

Mononuclear

Monómero



Disoluciones saturadas y sobresaturadas.

Par de iones

Asociado

Polinuclear

Polímero



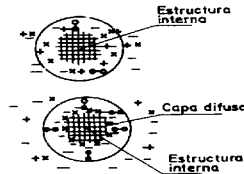
#### (2) Embriones

Aglomerados de  
constituyentes complejos



#### (3) Núcleo

Unidades con una  
estructura sólida  
interna



#### Suspensión coloidal

##### (4) Partículas primarias

Agregados con estructura  
sólida y capa difusa

##### (5) Estructuras secundarias

Precipitados. Presentan micro y macroestructura (cristales y agregados)

**EIS**

### ESTRUCTURA IDEAL DE SÓLIDO

Figura 1.4. Esquema de los estados involucrados en el proceso de precipitación ocurridos durante la transición entre el EIL y el EIS [22].

En la mayoría de los casos, el número de cristales que se forman durante la precipitación está determinado por la nucleación primaria y por ello no se necesita considerar la nucleación secundaria, salvo en casos donde la sobresaturación inicial es baja y se consideren los últimos estados de la precipitación espontánea [10].

Durante el envejecimiento de las partículas en suspensión se produce una disminución del área interfacial y la contribución de la interfase a la energía libre de Gibbs será proporcional a esta área. Un fenómeno importante que ocurre durante el envejecimiento, es el denominado "Ostwald Ripening" en el cual se representa las partículas grandes a expensas de las pequeñas, ocasionando que el tamaño promedio de partícula se incremente y se presente agregación, modificándose las características de las partículas primarias después de su crecimiento.

Con el envejecimiento del sistema es posible que las partículas presenten un cambio de morfología y de estructura cristalina por lo que es importante prestarle atención a esta etapa del proceso debido a que durante su desarrollo se definen las características de las partículas después de haber ocurrido la precipitación

#### **1.5.4.3. Crecimiento de los núcleos**

El crecimiento de los núcleos se da por la adición de complejos polinucleares a su superficie permitiendo la conformación de las partículas primarias. Los mecanismos químicos que permiten el desarrollo de esta etapa del proceso son los de olación y/u oxolación. El crecimiento de un cristal en el seno de una disolución puede estar controlada por el transporte de iones o moléculas a través de la disolución, la difusión superficial y la incorporación del producto de reacción en la superficie a la red cristalina.

El grado de sobresaturación de la disolución definirá el tipo de crecimiento que puede ocurrir y este puede ser un crecimiento mononuclear, donde los cristales crecen en una disolución con baja sobresaturación y son pequeños, o el que sufren los cristales cuando crecen en una disolución sobresaturada son grandes y el mecanismo es polinuclear. En cualquier caso el crecimiento de un cristal estará controlado por el transporte de iones o moléculas al cristal o por la superación de un valor dado de sobresaturación además del área superficial disponible y las características de las caras cristalinas.

Otro factor a tener en cuenta en el crecimiento de los cristales es el efecto del disolvente, considerando las diferentes interacciones, ya que el cristal crece en el seno de una disolución. Aunque las condiciones de precipitación son las que determinan la morfología de las partículas, el uso de un disolvente adecuado durante la formación de partículas permite obtener coloides monodispersos y afectar la naturaleza de las fases sólidas presentes en ellas afectando la forma, el tamaño y la distribución de tamaño, favoreciendo la formación de aglomerados con características diferentes dependiendo del proceso de lavado empleado.

#### **1.5.5. USOS DEL ÓXIDO DE CINCO**

El óxido de cinc ( $ZnO$ ) es uno de los compuestos más importantes del cinc. Debido a su alta capacidad térmica y conductividad del calor, el óxido de cinc se incorpora a menudo como reforzante y activador en la vulcanización [15] en los cauchos actuando como disipador de calor.

La combinación del óxido de cinc con otros metales se utiliza para producir materiales eléctricos, fotoeléctricos, catalizadores y en la síntesis de metanol. Como pigmento se utiliza en la producción de pinturas, presentando ventajas sobre el “plomo blanco” (carbonato básico de plomo) por su baja toxicidad ya 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).

En la elaboración del vidrio, el ZnO se utiliza para mejorar su durabilidad química y para obtener vidriados especiales, esmaltes y vidrio cerámicos. Otros compuestos importantes son el cloruro de cinc (desodorantes) y sulfuro de cinc (pinturas luminiscentes). Aproximadamente la cuarta parte del cinc consumido lo es en forma de compuesto.

#### **1.5.6. USOS DEL ZnO EN EL PROCESO DE VULCANIZACIÓN**

La vulcanización se debe a la invención del norteamericano Charles Goodyear quién la descubrió, accidentalmente en 1880; es a través del proceso de vulcanización con el que se le da al caucho la resistencia y solidez necesaria para conformar los productos que de él se pueden obtener. El caucho empleado en la fabricación de neumáticos está compuesto por un grupo de polímeros, compuestos químicos de elevado peso molecular, entre los que se encuentran el polisopreno sintético, el polibutadieno y el más común que es el estireno-butadieno, todos basados en hidrocarburos.

El proceso de vulcanización se refiere a la reacción química producida cuando el azufre actúa sobre los dobles enlaces de carbono presentes en el elastómero, material que tiene como cualidad experimentar una gran deformación elástica cuando se le aplica fuerza, deformación debido a los mecanismos de estiramiento y distorsión de los enlaces dentro de las cadena y movimiento recuperable de segmentos completos de la cadena. Normalmente, para elaborar el elastómero, se mezcla el caucho otras materias primas y se obtiene un crudo en el cual no existe reacción química alguna. Luego, aplicando presión y altas temperaturas se genera la reacción química del azufre y de los óxidos con los dobles enlaces del elastómero, provocando cambios en su estructura química interna y en sus propiedades físicas. Estos cambios son en la práctica irreversibles, obteniéndose el caucho vulcanizado.

El problema de la composición de la mezcla comprende la determinación de los materiales que han de asociarse, y en que proporciones, el tratamiento del material en los procesos de la mezcla, formación y vulcanización de forma que el producto cumpla con la calidad requerida. La formula para composiciones sencillas de caucho contiene, principalmente, materiales esenciales para la vulcanización sin agentes de refuerzo, relleno o de ablandamiento ésta sera [25]:



Caucho natural	100
Azufre	8 –10

(Todas las formulas expresan partes en peso).

Esta mezcla, después de calentada por 5 horas a 142 °C, posee una resistencia a la tracción de 210 Kg/cm<sup>2</sup>, aproximadamente, y un alargamiento final de 900-1000%. Este tipo de composiciones se ha utilizado durante mucho tiempo, y en los últimos años se ha añadido óxidos metálicos, principalmente óxido de cinc, óxido de magnesio, y cal entre otros, que aumentan la velocidad de vulcanización; una composición típica es la siguiente:

Caucho natural	100
Azufre	8
Óxido de cinc	5

La incorporación del ZnO a la mezcla de caucho – azufre reduce inicialmente, el tiempo de vulcanización a 142°C de 5 a 3 horas; esto pone de manifiesto la importancia del ZnO como activador. Se agregan, además, otros materiales a la mezcla de caucho, como son los aditivos para mejorar sus propiedades tales como: suavizantes que aumentan la trabajabilidad del caucho antes de la vulcanización, óxido de Zinc y de Magnesio; antioxidantes para dar mayor vida al caucho sin que se degrade por la acción del oxígeno y el ozono y finalmente el negro de humo, que entrega mayor resistencia a la abrasión y a la tensión [24].

Aunque suelen variar las características y la composición de las mezclas de caucho, según el tipo y el país de fabricación, los elementos químicos que componen normalmente una mezcla de caucho se indica en la tabla 1.2 junto a sus porcentajes respectivos:

Tabla 1.2. Composición típica de una mezcla de caucho

Elemento	Porcentaje	Elemento	Porcentaje
Carbono (C)	70	Dióxido de Silicio (SiO <sub>2</sub> )	5
Hidrogeno (H)	7	Cromo (Cr)	97-ppm
Azufre (S)	1.3	Níquel (Ni)	77-ppm
Cloro (Cl)	0,2...0,6	Plomo (Pb)	60-760ppm
Hierro (Fe)	15	Cadmio	5-10ppm
Oxido de Zinc (ZnO)	2	Talio	0,2-0,3ppm

## *CAPITULO 2*



### *PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL*

## 2.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE CINC (ZnO)

### 2.1.1. Estudio de condiciones de obtención de la materia prima

El método que se utilizó en este trabajo, para sintetizar el ZnO, fue el denominado método de precipitación controlada (MPC). En este método se parte de la disolución de una sal en un medio acuoso, acidulada o no, a la que luego se le adiciona controladamente un agente precipitante. Durante la adición del agente precipitante se registran los cambios de pH, conductividad específica, temperatura y las modificaciones que visualmente se observan del sistema, figura 2.1.



Figura 2.1. Montaje del sistema, donde se observan los cambios iniciales

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 ablución, filtrado y re-dispersión, proceso denominado “lavado”, con el objeto de afectar favorablemente las características de las partículas coloidales presentes en la suspensión con respecto a su morfología y tamaño [18]. El proceso de lavado se realiza con un solvente determinado, agua o etanol por ejemplo, y se analiza el efecto del mismo sobre las características del producto final.

Al precipitado obtenido, finalizado el proceso de lavado, se le realiza un tratamiento térmico a una temperatura dada con el objetivo de que en el sólido solo esté presente la fase cristalina de interés.

Con base a lo anterior, para la obtención de óxido de cinc con morfología acicular, se empleó como precursores de cinc el acetato de cinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) (Carlo Erba Reagenti) y el sulfato de cinc  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Panreac), en cantidades específicas, disueltos en agua destilada y desionizada para obtener soluciones a diferentes concentraciones, 0.01M, 0.1M y 0.34M. La solución se acidula con ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  (Carlo Erba Reagenti) 0.1N y posteriormente se agrega en periodos de 15 segundos volúmenes iguales de 0.1 mL de hidróxido de amonio,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Mallinckrodt) 28.0 - 30.0% por medio de un dosimat Metrohm 775, manteniendo en continua agitación el sistema.

Durante la adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$  se registraron simultáneamente el valor del pH de la suspensión, utilizando un pH-metro Metrohm 744, y su conductividad específica, mediante un conductímetro Metrohm 722, lo que permitió determinar el avance de las reacciones químicas en el sistema y generar un medio de control con base en estos parámetros.

Se tomaron muestras de la suspensión a diferentes valores de pH para determinar los complejos y compuestos intermediarios de cinc que existían en el sistema. La suspensión se dejó en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente, y luego se filtró al vacío utilizando una bomba (Buchi B-169) para separar la fase sólida de la líquida.

El sólido húmedo resultante del filtrado se redispersó en agua destilada utilizando un equipo de alta cizalla (ultra-turrax T-50), sometiendo la mezcla a una velocidad de 10000 r.p.m. durante 5 minutos. Después de garantizar que el sistema estaba bien homogenizado, durante la re dispersión, la suspensión se dejó envejecer 24 horas. El mismo proceso se repitió dos veces más y el sólido húmedo, producto del filtrado de la suspensión obtenida a la tercera re dispersión, se secó a una temperatura de 80°C durante un periodo de 72 horas, (Figura 2.1).

Se tomaron, además, muestras de cada etapa de lavado y se secaron de manera similar. Posteriormente, las muestras sólidas se maceraron, utilizando para ello un mortero ágata, y se caracterizaron con difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja (FT-IR) y microscopia electrónica de transmisión (MET).

### 2.1.2. Valoración potenciométrica y conductimétrica

El análisis de la formación de los complejos intermedios de cinc y el estudio sistemático de las reacciones de hidrólisis y condensación, durante la adición del agente precipitante, se llevó a cabo por medio de las técnicas de valoración potenciométrica y conductimétrica.

La técnica de valoración potenciométrica es un método basado en la diferencia de potencial que se produce entre un electrodo indicador y un electrodo de referencia, donde simplemente se intercambian electrones en un sentido u otro, dependiendo de especies reactivas existentes en la solución. El electrodo de referencia es el que se mantiene inerte a los cambios de concentración, o sea que mantiene un potencial conocido y constante, mientras que el electrodo indicador es el que cambia con la variación en la concentración de la especie para la cual fue diseñado, para este estudio la concentración de  $H^+$  [13, 26].

En el estudio de las reacciones redox, de la precipitación y la formación de complejos intermedios de cinc así como las reacciones de neutralización ácido – base, se utiliza normalmente la valoración potenciométrica con la que se obtienen curvas que contienen información sobre los sucesos físicos y químicos de un sistema. Dicha curva se obtiene suministrando a la disolución el reactivo que se utiliza como agente valorador, teniendo como variable el pH relacionado con la concentración en función del volumen de reactivo precipitante adicionado. A partir de dicha curva se pueden determinar los puntos de equivalencia del sistema, e indicar el momento en que la cantidad de ácido, o base, adicionada corresponde a una cantidad estequiométrica de la base o ácido que existe en la disolución. [18]

En la valoración conductimétrica se utiliza la variación de la conductividad eléctrica específica de las soluciones, para hacerle el seguimiento a las reacciones que ocurren en el sistema. Este ensayo es aplicable a todas aquellas reacciones en las que varía el número total de iones o en las que unos iones de gran movilidad son sustituidos por otros de menor movilidad y viceversa.

La base de estas medidas conductimétricas es la ley de Kohlrausch basada en la independencia de las movilidades iónicas. Esta ley establece que, en las soluciones diluidas, la conductividad de la solución es la suma de las conductividades de los iones individuales; lo que se mide experimentalmente en estos ensayos es 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 [27].

Para determinar las diferentes etapas del proceso, y así poder garantizar la reproducibilidad del mismo, a través de un registro que permita controlar el proceso, en este proyecto se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica durante la adición del agente precipitante. En el esquema de la figura 2.2 se indica las principales etapas del método de precipitación controlada.

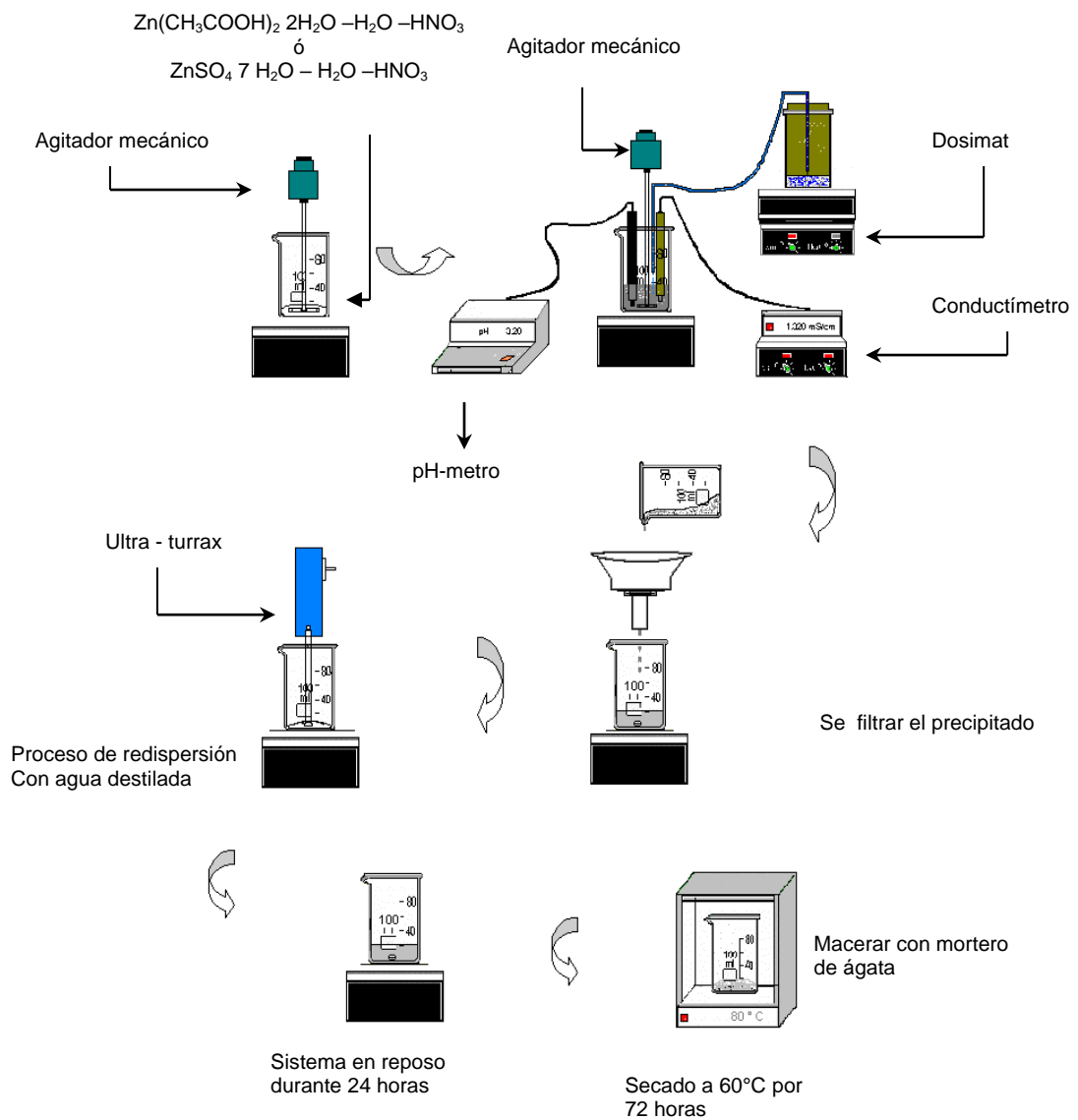


Figura 2.2 Esquema de las diferentes etapas del proceso de síntesis del método de precipitación controlada MPC

### **2.1.3. Caracterización de la fase sólida del sistema obtenido a distintos valores de pH y diferentes etapas de lavado**

Finalmente, el polvo cerámico obtenido se caracterizó utilizando DRX, para determinar las fases cristalinas presentes, FTIR, para conocer los grupos funcionales existentes, MET, para observar la morfología, la homogeneidad de la distribución y tamaño de las partículas. El comportamiento térmico de las muestras se estudió utilizando los ensayos de ATD y TG.

#### **2.1.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FT-IR)**

La espectroscopia es el estudio del espectro de la luz proveniente de los cuerpos provocando vibraciones moleculares. La región del infrarrojo del espectro corresponde a frecuencias que van desde  $8 \times 10^5$  cm a  $8 \times 10^2$  cm. Los aparatos de Infrarrojo trabajan a la mitad de esta región que corresponde a energías que van desde 1.1 hasta 11 kcal/mol. Los fotones que transporta la radiación infrarroja no tienen energía suficiente para provocar transiciones electrónicas pero sí pueden conseguir vibraciones de los enlaces covalentes de las moléculas orgánicas. La energía necesaria para provocar una transición vibracional depende del tipo de átomos y del tipo de enlace que los mantiene unidos [28].

Los átomos no se encuentran estáticos dentro de una molécula sino que están en movimiento constante unos respecto a otros, vibrando en torno a los enlaces que los unen a frecuencias constantes. A medida que los átomos se acercan unos a otros las fuerzas de repulsión aumentan y conforme se separan las interacciones de atracción disminuyen. Provocando movimientos o modos de vibración de tensión simétrica, tensión asimétrica y flexión. Si la flexión tiene lugar manteniendo los tres átomos implicados en un mismo plano la flexión es: Flexión simétrica en el plano, flexión asimétrica en el plano, flexión simétrica fuera del plano y flexión asimétrica fuera del plano.

Una molécula absorbe luz infrarroja sólo cuando la energía de los fotones es muy cercana a la diferencia de energía entre un estado vibracional y el que le sigue en sentido ascendente. La inmensa mayoría de las moléculas existen en el estado de más baja energía y la absorción de luz, que origina un espectro en el infrarrojo, es consecuencia de la elevación de las moléculas al estado más alto siguiente. La absorción de luz infrarroja por parte de una molécula requiere que el enlace que va a vibrar tenga un momento dipolar para que vibre a una frecuencia más alta.

La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar de manera que cuanto mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción [26, 27].

El espectro infrarrojo se presenta usualmente como absorción, o porcentaje de transmisión, de la radiación de la longitud de onda en ( $\mu\text{m}$ ) o números de onda en ( $\text{cm}^{-1}$ ) esta región incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12 800 y los  $10 \text{ cm}^{-1}$ , lo que corresponde a longitudes de onda de 0.78 a  $1000 \mu\text{m}^1$ .

La espectroscopia infrarroja se utiliza para identificar compuestos de acuerdo con su estructura química, establecer la estructura de compuestos que contiene aniones, identificar y cuantificar los constituyentes de la mezcla de diversas fases cristalinas y determinar las características de los enlaces, entre otras [28].

En el caso de los polvos cerámicos inorgánicos, la espectroscopia infrarroja es ampliamente utilizada ya que es fuente de información acerca de la química de los grupos funcionales superficiales, sin embargo no es un método de análisis superficial ya que no se puede realizar una selectividad superficial; pero si los polvos cerámicos presentan superficie elevada, la concentración relativa de las especies superficiales es lo suficientemente alta como para producir un espectro en el cual estas especies pueden ser identificadas [18]. Es por ello que el espectro infrarrojo de una sustancia se interpreta con base en las frecuencias de los grupos funcionales conocidos, y de esta manera se caracteriza, indicando el grupo o grupos funcionales presentes en ella, siendo esto lo que se busca en el presente trabajo. Los espectros fueron obtenidos con un equipo de espectroscopia infrarroja marca Shimadzu FT-IR con transformada de Fourier de la universidad del Valle.

### 2.1.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

La espectroscopia de rayos X se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de una radiación electromagnética, altamente energética, la cual da información útil sobre la composición y la estructura de la materia. Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X va desde aproximadamente  $10^{-5} \text{ A}^\circ$  hasta alrededor de  $100 \text{ A}^\circ$ , sin embargo la espectroscopia convencional abarca la región aproximadamente de  $0.1 \text{ A}^\circ$  a  $25 \text{ A}^\circ$  [28].

La estructura de los cristales se estudia mediante la difracción de fotones, neutrones y electrones. La difracción depende de la estructura del cristal y de la longitud de onda. La Ley de Bragg se refiere a la ecuación simple:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{2.1}$$



Derivada del físico inglés W.H. Bragg en 1913 para explicar por qué la división en la cara de los cristales parece reflejar el haz de los Rayos-X a ciertos ángulos de incidencia (theta,  $\theta$ ). La variable  $d$ , constante, es la distancia entre las capas atómicas en un cristal, y la variable lambda, constante,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de los rayos X incidentes;  $n$  es un entero. Los rayos del haz incidente siempre están en fase y paralelos al punto en que este golpea la superficie del átomo Z (Figura 2.3). La segunda haz continúa a la próxima capa donde es esparcido por átomo B. El segundo haz debe viajar la distancia extra  $AB + BC$  si las dos haces continúan viajando adyacente y paralelo. Esta distancia extra debe ser un entero ( $n$ ) múltiplo de la longitud de onda ( $\lambda$ ) para el cual las fases de los dos haces son las mismas:  $n\lambda = AB + BC$ . Esta observación es un ejemplo de interferencia de las ondas de Rayos-X, normalmente conocido como difracción de los Rayos-X (DRX), y era evidencia directa para la estructura atómica periódica de cristales postulada durante varios siglos.

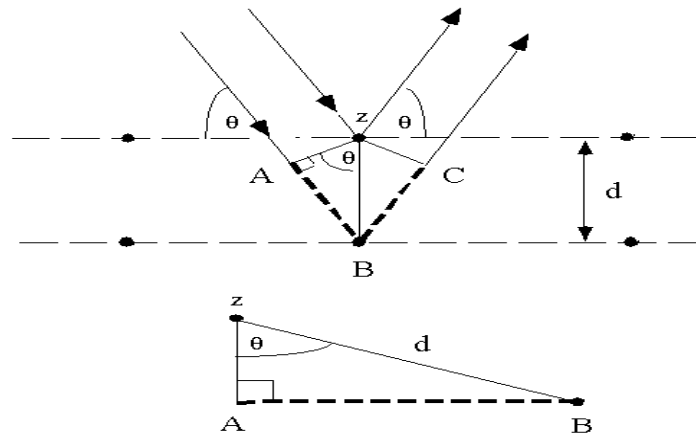


Figura 2.3. Derivada de la Ley de Bragg que usa la geometría de la reflexión y la trigonometría.

Cuando la longitud de onda de la radiación es comparable o incluso menor que la constante de la red, pueden aparecer haces difractados en direcciones muy diferentes de la de la correspondiente al haz incidente. Suponiendo que las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos paralelos de átomos del cristal, de forma que cada plano refleja solo una fracción muy pequeña de la radiación, como si se tratase de un espejo ligeramente plateado [28]. Señalando que los rayos x aparentemente experimentan una reflexión especular por el cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\text{sen}\theta = N\lambda / 2d \tag{2.2}$$

Es por ello que la difracción de rayos X (DRX) se utiliza para identificar y determinar estructuras cristalinas, analizar soluciones sólida a través de la medida de parámetros de red, medir el tamaño de cristalito, analizar las fases presentes, y también suministra información sobre longitud y el ángulo de los enlaces, en las estructuras cristalinas, al comparar la posición de las líneas de difracción y sus intensidades con los patrones de referencia, que fue lo que se realizó en este trabajo. Además se analizó el grado de cristalinidad y la evolución de las fases en las diferentes etapas del método empleado.

Se utilizó un difractómetro de rayos X Siemens D-5000, Erlangen Germany, de Ingeominas, para obtener los difractogramas de las muestras estudiadas en este trabajo.

### **2.1.3.3. Microscopia electrónica de transmisión (MET) [28]**

Generalmente, la composición de la superficie de un sólido difiere, a menudo significativamente, de la del interior del mismo, y es por ello que en ciertas áreas de la ciencia la composición de una capa de la superficie de un sólido que tiene pocos ángstrom, unas pocas decenas de ángstrom, de grosor es mucho más importante que la composición en el seno del material. Esta técnica utiliza un haz muy fino de electrones, provenientes de un cañón de electrones de alta energía, para realizar un barrido de la superficie de la muestra produciendo varios tipos de señales, entre las que se destaca la información que transportan los electrones retrodispersados y secundarios como resultado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra; esta información pasa al microscopio electrónico.

La microscopia electrónica de transmisión (MET) brinda una buena información sobre la naturaleza física y composición química de los sólidos o de su superficie, permitiendo obtener una mejor información sobre la forma, tamaño y conformación de las partículas. Las muestras para este trabajo se dispersaron directamente sobre una rejilla de Cu o Al según el precursor empleado, recubierta de una película formvar, el microscopio de transmisión electrónico que se empleó fue un JEOL 1200 EX (a 80 Kev) equipo perteneciente a la Universidad del Cauca.

### **2.1.3.4. Análisis térmico diferencial (ATD –TG) [18]**

El análisis térmico incluye un grupo de técnicas que relaciona los cambios en determinados parámetros físicos y químicos de una muestra problema con la temperatura. El análisis térmico diferencial (ATD) es una técnica que registra la diferencia en temperatura entre una muestra y un material de referencia a medida que las dos sustancias se someten a regímenes de temperatura idénticos en condiciones de calentamiento o enfriamiento a una velocidad controlada.

Como el análisis térmico diferencial ATD se detectan cambios de temperatura debido a fenómenos de generación de calor, efectos exotérmicos, o absorción de calor, efectos endotérmicos con relación a una sustancia de referencia, el área bajo el pico da información sobre la energía involucrada en los diferentes procesos que ocurren, favoreciéndose el uso de esta técnica para el estudio de transiciones en estado sólido, reacciones de descomposición de una sustancia, etc.

Por su parte la termogravimetría, TG, está relacionada con la variación en masa de la muestra con la temperatura. En este trabajo se utilizó el ATD / TG para determinar las diversas reacciones de la materia prima y conocer la temperatura a la cual se obtiene la fase cristalizada ZnO. Las curvas se obtuvieron utilizando el equipo TA instruments 1600TA de la Universidad de Antioquia.

## 2.2. FORMULACIÓN DE MEZCLAS DE CAUCHO

Los términos “goma pura o “goma” se usan para composiciones que contienen principalmente materiales esenciales para la vulcanización (sin agentes de refuerzo o de ablandamiento) además del caucho, que es una sustancia natural o sintética que se caracteriza por su elasticidad, repelencia al agua y resistencia eléctrica; si este caucho es natural se obtiene de un líquido lechoso de color blanco llamado látex, que se encuentra en numerosas plantas, pero si es sintético, se prepara a partir de hidrocarburos insaturados [25].

Los químicos Friedrich Ludersdorf y Nathaniel Hayward descubrieron que si le añadían azufre a la goma de caucho se reducía y eliminaba la pegajosidad de los artículos de caucho; el inventor estadounidense Charles Goodyear, basándose en las investigaciones de los químicos anteriores, descubrió que calentando el caucho con azufre desaparecían las propiedades no deseables del caucho, proceso que se denominado vulcanización.

Teniendo en cuenta los anteriores conceptos, antes de la fabricación de las bandas en la planta de ICOBANDAS S.A., el caucho natural y / o sintético inicialmente se mastica durante unos 4 a 5 minutos, en una maquina denominada “molino mezclador abierto” que presenta una relación de rodillos de 1 a 1.1, relación que genera fricción para obtener buenas condiciones de masticación, figura 2.4.

El proceso se realiza a una temperatura de 80°C para obtener muy buena incorporación de las sustancias, los rodillos están refrigerados internamente con agua para mantener estable ya que si esta sube se presentan los problemas de incorporación.



Figura 2.4. Molino mezclador abierto

Una vez esté homogéneo el caucho se vuelve pegajoso y adquiere un estado plástico, presentando las mejores condiciones de mezcla con otras sustancias como pigmentos, agentes vulcanizantes, cargas reforzantes etc., que pueden modificar sus características figura 2.5.

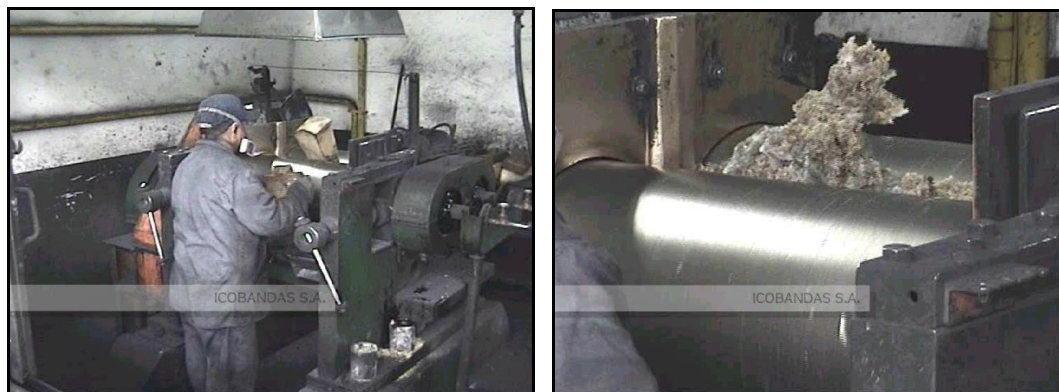


Figura 2.5. Proceso de masticación del caucho

De acuerdo a la formulación se añaden todas las sustancias, excepto los acelerantes, y se inicia el proceso de incorporación, operación que puede demorar alrededor de 6 a 8 minutos (figura 2.6) incorporando, por ejemplo, las sustancias aditivas que estiran el caucho pero no lo endurecen, el carbonato de calcio y la baritina o sulfato de bario entre otros. Los aditivos reforzantes que se añaden para dar dureza al producto final, como el negro de humo, óxido de cinc, carbonato de magnesio y ciertas arcillas, además de otras sustancias como los pigmentos, el óxido de cinc, el litopón, tintes orgánicos y ablandadores se adicionan cuando el caucho es demasiado rígido para mezclarse con otras sustancias tales como los derivados del petróleo (aceites y ceras).



Figura 2.6. Proceso de incorporación de las sustancias al caucho

Ya incorporadas las sustancias se agregan los acelerantes, como por ejemplo el ZnO y se continua con el proceso de homogenización final que puede durar entre 2 y 4 minutos; dependiendo de la formulación del caucho requerido se añaden otras sustancias. Obtenida la mezcla, el siguiente paso del proceso es moldear, para conformar una lámina que se enfría inmediatamente para evitar la vulcanización prematura figura 2.7.

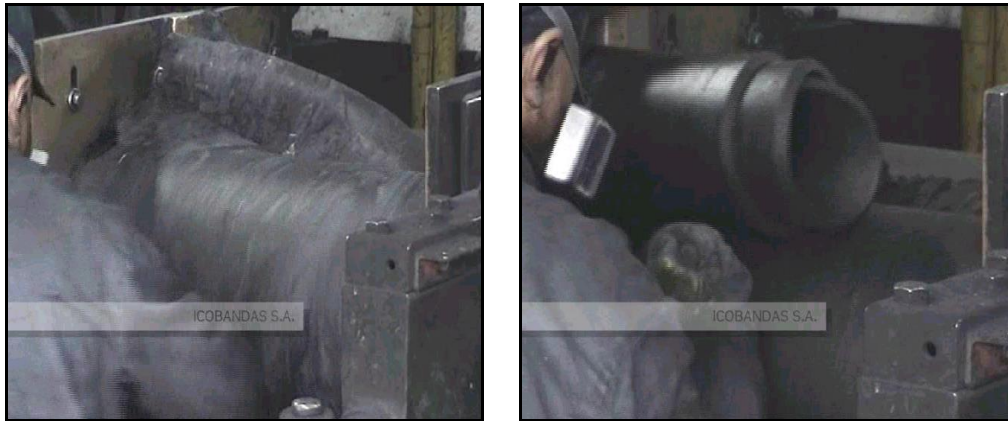


Figura 2.7. Conformación de la lámina de caucho

Posteriormente, de la lámina fría, se sacan las diferentes probetas (figura 2.8) que se requieren para los ensayos de caracterización. Las condiciones de vulcanización fueron: Temperatura 150°C, presión de 20 KgF/cm<sup>2</sup> y la formulación empleada está descrita en la tabla 2.1; el ZnO acicular obtenido se adicionó al caucho para estudiar su efecto sobre el conformado de los elastómeros.

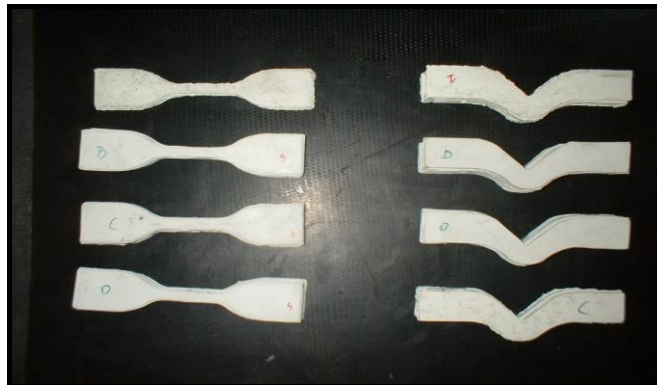


Figura 2.8. Probetas utilizadas para ensayos de tensión, módulo al 100%, elongación y desgarro

Los ensayos realizados fueron: abrasión, dureza, tensión, desgarro, elongación, adhesión y módulo al 100%, estos ensayos se realizaron en la planta de ICOBANDAS S.A. con la colaboración de los técnicos de dicha empresa.

Tabla 2.1. Formulación utilizada para conformar la mezcla de caucho empleada en los ensayos

Sustancia	Ensayo 1 (phr)	Ensayo 2 (phr)	Ensayo 3 (phr)	Ensayo 4 (phr)
polibutadieno	100	100	100	100
azufre	2.0	2.0	2.0	2.0
Ácido esteárico	5.0	5.0	5.0	5.0
Oxido cinc ICOBANDAS	25.0	25.0	---	---
Oxido de cinc UNIVERSIDAD	---	---	25.0	25.0
Antioxidante no manchante	2.0	2.0	2.0	2.0
sílice	15.0	50.	15.0	50.0
Dióxido titanio	10.0	10.0	10.0	10.0
pluriol	3.5	3.5	3.5	3.5
Strukto wb-16	5.0	5.0	5.0	5.0
Aceite nafténico	15.0	15.0	15.0	15.0
TBBS	1.5	1.5	1.5	1.5
TMTD	0.6	0.6	0.6	0.6
total	184.6	219.6	184.6	219.6

La caracterización de una mezcla de caucho está sometida a ciertos ensayos estandarizados que indicaran si ello es apto para soportar los requisitos exigidos, y de esta forma, tener garantía de que podrán operar satisfactoriamente en condiciones reales. A continuación se describen los ensayos que normalmente se le realizan a las mezclas de caucho.

*Resistencia a la Tensión:* este parámetro se determina utilizando el tensiómetro, figura 2.9 considerando la fuerza ejercida sobre una probeta de forma y dimensiones normalizadas (espesor aproximado de 0.078 pulgadas). El valor de la resistencia a la tensión se expresa en unidades de libra por pulgada cuadrada (PSI) o mega-pascales (Mpa).



Figura 2.9. Tensiómetro

*Resistencia de la abrasión:* está relacionada directamente con el desgaste de la placa en la prensa. Es medida por la cantidad de material perdido durante la interacción con una rueda abrasiva estándar cargada con un peso dado; el ensayo requiere para su ejecución de un periodo de tiempo. El instrumento utilizado para este ensayo es una máquina de afilar de Tabor, por lo que es común que esta prueba se denomine Tabor Abrasión (figura 2.10). Los resultados se expresan generalmente en gramos.

Para realizar el ensayo se utiliza una muestra de forma rectangular con un peso inicial de aproximadamente 10g la cual se monta en una barra la cual se aprieta contra un disco giratorio de papel abrasión; en este ensayo se calcula el trabajo empleado en desgastar, por rozamiento, cierto volumen de la muestra.



Figura 2.10. Tabor abrasión



*Resistencia al desgarro:* en este ensayo el caucho es estirado registrando la resistencia a la rotura; para este ensayo, y poder determinar la resistencia del material, se utiliza una placa de aproximadamente 0.132 pulgadas de espesor y una maquina la cual se utiliza para aplicar la fuerza necesaria para elongar la probeta hasta alcanzar la rotura final. El resultado se expresa en libras fuerza por pulgada (PIW) [24].

*Adherencia:* se considera la adhesión como la unión química entre el caucho y la lona, la cual debe tener un tratamiento especial con resina RLF (resorcinol, latex y formol) en solución acuosa. La fuerza que se necesita para despegar el caucho de la lona depende de la composición de la mezcla porque normalmente la formulación de la resina RLF es solamente una.

*Alargamiento:* es una medida de la capacidad que tiene un compuesto de caucho de estirar hasta romperse. El modulo de extensión es un parámetro que está relacionado con la fuerza requerida para estirar una muestra estándar una cantidad dada (100%, 200% o 300% veces su longitud inicial).

El Modulo al 100% es el esfuerzo necesario para deformar la probeta de prueba a un 100% de su longitud y se expresa en las mismas unidades que la tensión, su rango está entre 60 y 200 PSI.

*Dureza:* es una característica del material que está determinada por su resistencia a ser penetrado por un instrumento estándar de prueba. Es la propiedad mas fácil de determinar para ello se emplea un Durómetro calibrado en una escala de 0 a 100 puntos definidos en unidades Shore A. [24]

## *CAPITULO 3*



## *RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

### 3.1. CURVAS DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA Y CONDUCTIMÉTRICA

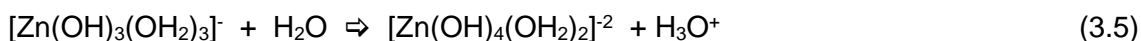
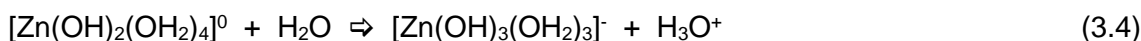
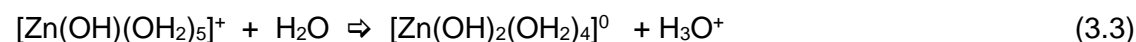
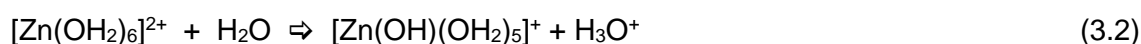
#### 3.1.1. Precursor sulfato de cinc

Para determinar los cambios de pH y conductividad del sistema  $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  y  $\text{ZnSO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , durante la adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se realizaron valoraciones potenciométrica y conductimétrica a sistemas con diferentes concentraciones de sulfato de cinc figura 3.2, determinando a través de estas curvas el comportamiento del sistema durante la adición del precipitante. Además, estas curvas dan información sobre los fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante el proceso y sirven como medio de control para garantizar la reproducibilidad del método de síntesis.

Al conformar la solución acuosa de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , sal de partida de estructura octaédrica [40], se obtiene un sistema transparente y homogéneo y se debe presentar la disolución parcial del precursor de cinc que estaría representado por la siguiente reacción:



Si el  $\text{ZnSO}_4$  se disociara totalmente quedando especies  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , debido al gran poder de solvatación de las moléculas de agua, se formaría la especie  $[\text{Zn}(\text{OH})_6]^{2+}$  la cual podría reaccionar produciendo las siguientes especies:



Espontáneamente es muy poco probable que ocurran estas reacciones por lo que es necesario adicionar una base.

Otras especies que se podrían formar a través de reacciones de hidrólisis son las siguientes:

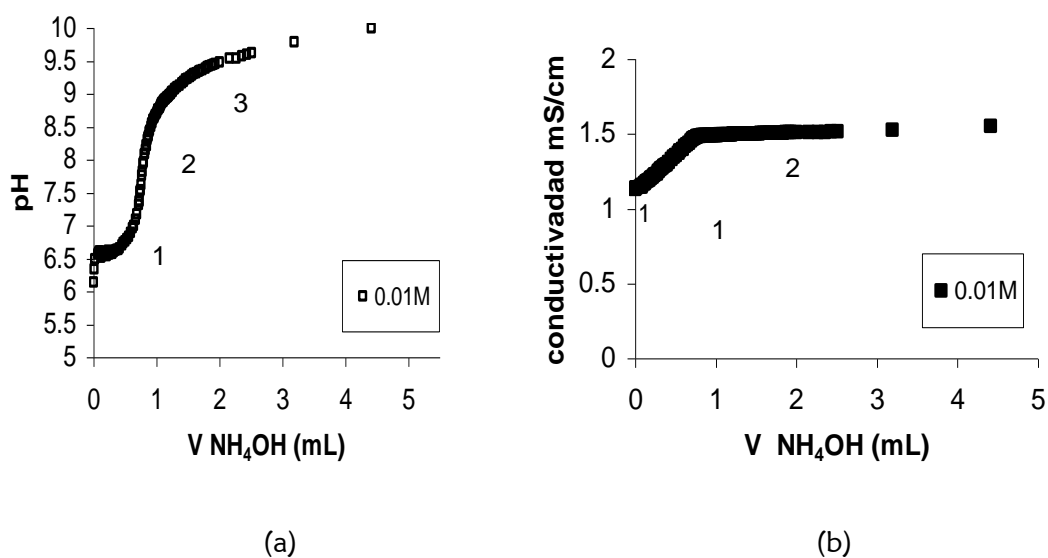
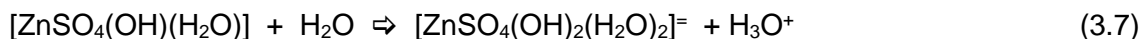
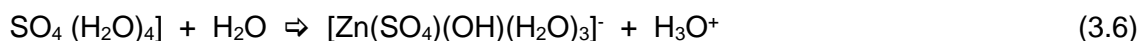
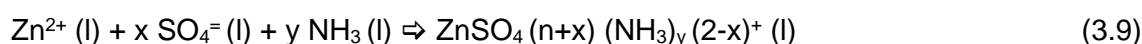


Figura 3.1. (a) Curva de valoración potenciométrica y (b) curva de valoración conductimétrica de solución acuosa de sulfato de cinc a una concentración 0.01M.

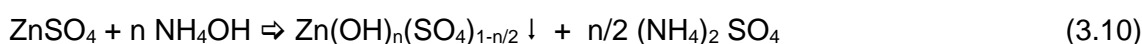
Si se observa el valor de pH inicial de los sistemas de  $\text{ZnSO}_4$  estudiados figuras 3.1 (a) y 3.2 (a), estos están ligeramente por debajo de pH 7 lo que indica que las reacciones de hidrólisis, anteriormente indicadas, no presentan un gran desarrollo.

En la figura 3.1 se muestra la curva de valoración potenciométrica y conductimétrica obtenida para la solución de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , 0.01M. Su curva de valoración potenciométrica (a), presenta al inicio una variación lenta de pH, con un punto de equivalencia a pH 7.62 ( $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0.758 \text{ mL}$ ), indicando un gran consumo de los  $\text{OH}^-$  suministrados por el  $\text{NH}_4\text{OH}$  que se está adicionando; finalmente la curva tiende a saturación.

Al adicionar el  $\text{NH}_4\text{OH}$ , la curva de valoración potenciométrica debe representar los diferentes procesos que ocurren en el sistema como la formación de complejos intermedios de cinc. Teniendo en cuenta que uno de los cationes importantes en el sistema es el  $\text{NH}_4^+$ , que es suministrado por el  $\text{NH}_4\text{OH}$  y que además en él existe  $\text{SO}_4^{2-}$ , se puede formar un complejo sulfato-amónico de acuerdo a la siguiente reacción [29]:

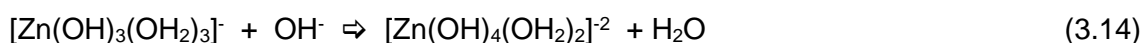
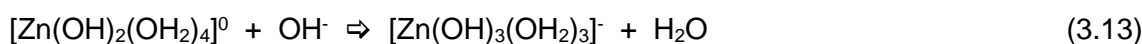
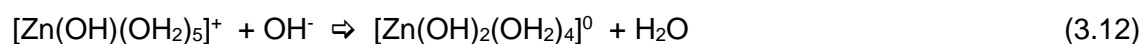
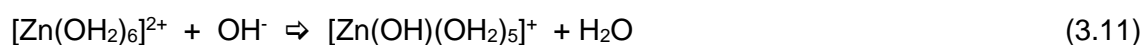


Por otro lado, al ir adicionando  $\text{NH}_4\text{OH}$  se debe formar en el seno de la disolución un sulfato básico de cinc a través de la siguiente reacción [29]:



donde la precipitación de estos sulfatos básicos de cinc debe ocurrir, principalmente, en la zona 1.

Además, cuando se adiciona el  $\text{NH}_4\text{OH}$  las reacciones de hidrólisis se ven favorecidas, y se podrían formar especies como las siguientes:



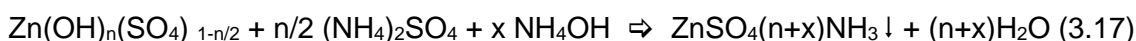
En la solución se producirán especies polinucleares a través de procesos de agregación y oxolación como se indica a continuación:



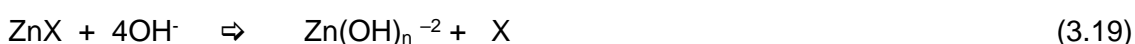
que se mantendrán estables y que luego estructurarán los embriones que al alcanzar su tamaño crítico generarán una estructura sólida interna (núcleo) [15, 22]. Especies como el  $[\text{ZnSO}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  y el  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$  se pueden considerar la base para la formación del sulfato básico en el sistema, proceso importante en la zona 1 de la curva de valoración potenciométrica figuras 3.1 y 3.2(a).

Por otro lado, la condensación de los complejos acuo-hidroxo neutros  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^0$  permitiría la formación de partículas coloides, de hidróxido de cinc que en presencia del  $\text{SO}_4^-$  formaría una sal básica.

En la zona 3 debe presentarse la disolución de dichos sulfatos básicos, debido al exceso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , produciendo una sal básica de cinc con  $\text{NH}_3$  de acuerdo con la siguiente reacción [29]:



Además en esta zona deben ocurrir reacciones relacionadas con la re-disolución de la fase sólida que se puede representar por las ecuaciones siguientes, donde X representa al ion  $\text{SO}_4^-$ :



Los procesos de saturación y redisolución de la fase sólida se manifiestan a través de los cambios de viscosidad ya que la solución después de ser muy viscosa, primera parte de la zona 3, pasa a ser transparente, parte final de la zona 3. El amoníaco que se adiciona al sistema sufre autoionización al formarse los iones amonio y amida a través de la siguiente reacción [7]:



Las curvas potenciométricas y conductimétricas, correspondientes a diferentes concentraciones de precursor se indican en la figura 3.2, disoluciones acuosas de 0.01M, 0.1M y 0.34M de  $\text{ZnSO}_4$ , tal que independiente de la concentración el comportamiento de la curva es similar. La curva correspondiente a la concentración 0.1M presenta un punto de equivalencia a pH 7.21 ( $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 7.202 \text{ mL}$ ), un aumento apreciable de pH al ir incrementando la cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , otro punto de equivalencia a pH 8.98 ( $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 12.118 \text{ mL}$ ); finalmente la curva tiende a la saturación.

La curva para el sistema con 0.34M de sulfato de cinc presenta una variación lenta al principio con un punto de equivalencia a pH 7.14 ( $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 25.258 \text{ mL}$ ) y otro a pH 8.99 ( $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 46.136 \text{ mL}$ ). Lo que se observa en las curvas es que para concentraciones mayores de precursor se presentan dos puntos de equivalencia relacionados con la reacción de neutralización de los  $\text{H}^+$  presentes en el sistema y las reacciones con el  $\text{SO}_4^-$  para conformar los compuestos básicos de cinc.

Las curvas de valoración potenciométrica de la figura 3.2 presentan tres zonas, bien definidas, considerando el cambio de pendiente de la curva. La primera zona, a valores de pH bajos, debe contener información sobre la formación de compuestos de cinc en el seno de la disolución. En la segunda zona, se produce un alto consumo de  $\text{OH}^-$ , que depende claramente de la concentración de  $\text{ZnSO}_4$  ya que si ésta es alta se requiere un mayor número de grupos  $\text{OH}^-$  para neutralizar el sistema o sea un mayor volumen de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Al alcanzarse el segundo punto de equivalencia se observa una cantidad apreciable de precipitado. En la tercera zona se presenta un leve aumento en el pH para luego pasar a una saturación del sistema.

La figura 3.2 (b) muestra las curvas de valoración conductimétrica correspondientes a las disoluciones de 0.01M, 0.1M y 0.34M de  $\text{ZnSO}_4$ , notándose que la conductividad varía linealmente con el volumen de  $\text{NH}_4\text{OH}$  que se va adicionando; este comportamiento se debe principalmente a la alta concentración del hidróxido de amonio empleado y que se adiciona a la suspensión. Al ir incrementando la presencia del  $\text{NH}_4\text{OH}$  en el sistema se favorece la formación de complejos de cinc, a través de las reacciones de hidrólisis y condensación por ello el aumento inicial en la conductividad.

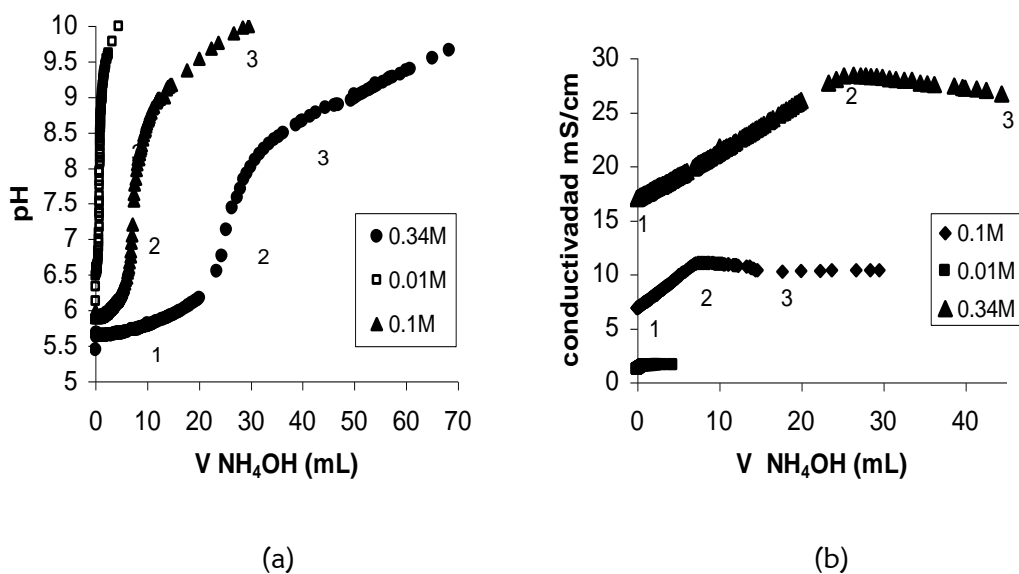
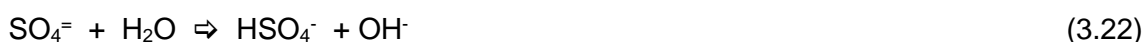


Figura 3.2. (a) Curva de valoración potenciométrica y (b) curva de valoración conductimétrica de solución acuosa de sulfato de cinc a diferentes concentraciones.

Posteriormente se alcanza una condición de saturación o sea que el  $\text{NH}_4\text{OH}$  agregado está poco ionizado ocasionando que la conductividad llegue a la saturación adquiriendo con un valor de conductividad específica relativamente constante.

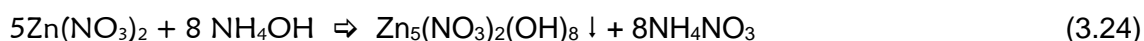
Observando las curvas de conductividad, se ve claramente que el comportamiento de las mismas depende de la concentración inicial del  $\text{ZnSO}_4$ ; la extensión de la parte lineal de la curva aumenta al incrementarse la concentración inicial del  $\text{ZnSO}_4$ . La forma de la curva de valoración conductimétrica indica que se presenta la valoración de un ácido débil con una base débil, [30], ya que la adición del precipitante se hace en forma controlada se debe presentar una variación del número o tipo de especies ionizadas presentes, entre las cuales debe estar el ácido débil  $\text{HSO}_4^-$  producido a través de la siguiente ecuación:



Para el estudio del sistema que contenía ácido nítrico,  $\text{ZnSO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , se realizaron curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica, figura 3.3, donde se agregó  $\text{HNO}_3$  con el fin de favorecer la disolución del  $\text{ZnSO}_4$  y aumentar la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$ , pero la adición de este ácido generó la producción de otras especies químicas en el sistema tales como un complejo cinc- nitrato, dado que el cinc es un catión tipo B, de acuerdo a la siguiente reacción:



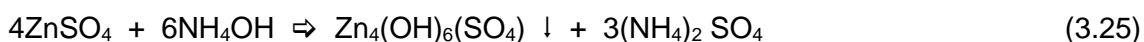
Al ir adicionando el  $\text{NH}_4\text{OH}$  al sistema se favoreció la formación de un complejo de cinc a través de la siguiente reacción:



El comportamiento de las curvas de valoración potenciométrica para el sistema  $\text{ZnSO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , a diferentes concentraciones (figura 3.3 (a)), se ve más detallado al observar la curva correspondiente a la concentración 0.34M de  $\text{ZnSO}_4$ , figura 3.4.

La primera zona de la curva presenta un incremento suave de los valores de pH, y termina con un salto abrupto del mismo; esta zona debe presentar la neutralización por el  $\text{NH}_4\text{OH}$  de los protones que se generan por la disolución del  $\text{HNO}_3$  y la hidrólisis de los complejos de cinc, además, en esta zona debería formarse el complejo de cinc-nitrógeno que daría origen a los embriones y núcleos de la fase sólida de este tipo de compuestos, (reacciones 3.22 y 3.23).

En la zona II, región donde se observa poca variación de los valores de pH y que se denomina "plateau", se presenta un alto consumo del  $\text{OH}^-$  suministrado por la base. En esta zona se conformarían especies polinucleares de cinc – sulfato, principalmente, favoreciéndose los sulfatos básicos y los compuestos amino sulfatados, que se producirían a través de la siguiente reacción:





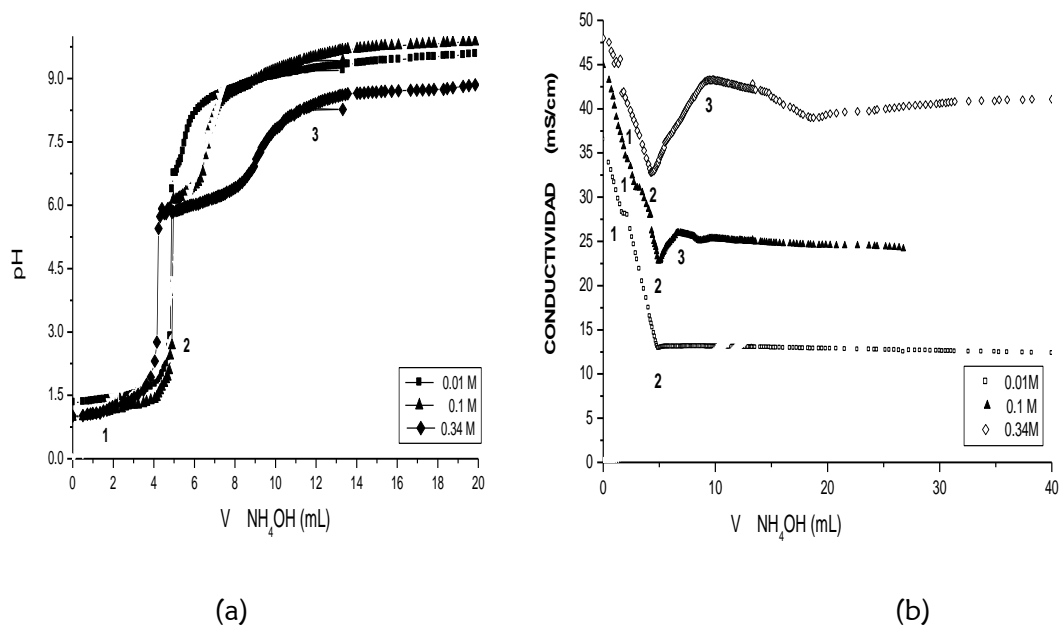


Figura 3.3. (a) Curva de valoración potenciométrica y (b) curva de valoración conductimétrica de sulfato de cinc a diferentes concentraciones en solución de HNO<sub>3</sub> 0.1 N.

El segundo incremento apreciable de pH ocurre al inicio de la zona III, al final del “plateau”, donde al iniciar el proceso de lavado se empiezan a identificar fases. Por ultimo al final de la zona III de la curva de valoración potenciométrica se presenta una suave variación, donde se toma la muestra número tres a pH 9.1  $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 111.376$  mL presentando tanto en la muestra sin proceso de lavado y con lavado, sulfatos básicos y la formación de la fase de interés el ZnO cincita (análisis con DRX presentado mas adelante) y la notable presencia de fases sin identificar teniendo en cuenta que en esta zona se llega a la saturación.

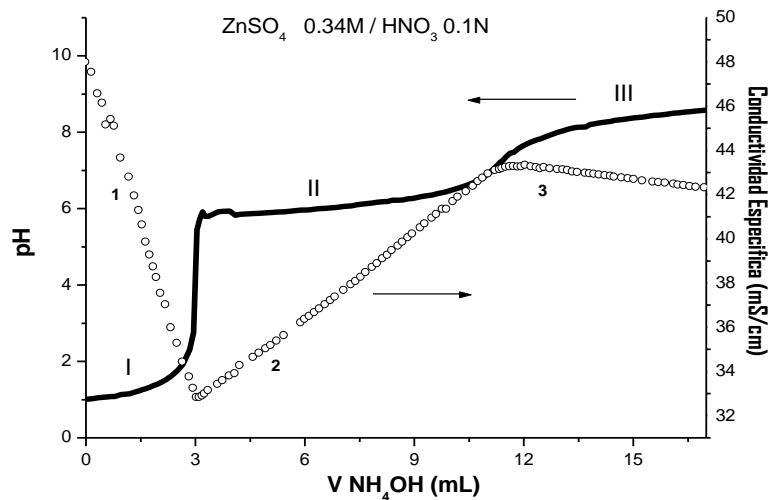


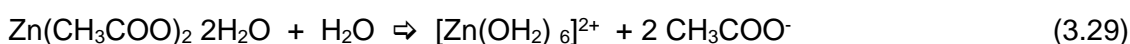
Figura 3.4. Valoración Potenciométrica y Conductimétrica de solución 0.34 M de sulfato de cinc.

Las curvas de valoración potenciométricas para las diferentes concentraciones de  $\text{ZnSO}_4$  disuelto en  $\text{HNO}_3$  0.1N figura 3.3 (a), presentan las mismas tres zonas que para el sistema con concentración 0.34M (figura 3.4); en la primera zona se observa poca variación del pH, o sea un alto consumo de  $\text{OH}^-$ , tal que al final de la misma se presenta una variación significativa de pH; en la segunda zona tampoco se da una variación apreciable del pH y al final de la misma ocurre un cambio significativo de este parámetro que da paso a la última zona que es la de saturación del sistema.

Con respecto a la curva de valoración conductimétrica, figuras 3.3 (b) y figura 3.4, se presenta gran variación con respecto al sistema sin ácido ya que en ellas se observa, al inicio de la curva (zona 1) cuando el  $\text{NH}_4\text{OH}$  se empieza a adicionar a la disolución, una caída en la conductividad indicando que se está presentando la valoración de un ácido fuerte presente en el sistema. Luego la conductividad aumenta (zona 2) y representaría la valoración de un ácido débil con base débil; la extensión de esta zona se incrementa al aumentar la concentración inicial del  $\text{ZnSO}_4$ . Finalmente, la zona 3 de la curva de valoración conductimétrica representa la saturación del sistema adquiriendo un valor de conductividad constante.

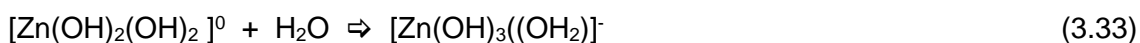
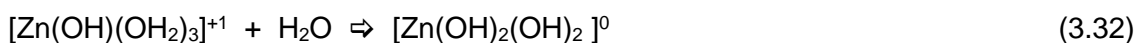
### 3.1.2. Precursor acetato de cinc

En la solución inicial de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , previo a la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , las principales especies que se conforman son complejos acuo de los siguientes iones:  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH}_2)_n$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$ , así como las especies hidrolizadas de los mismos a través de las siguientes reacciones dentro de las posibilidades que brinda la química del proceso:



La sal de partida, el  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , es octaédrica y el ion acetato del compuesto es de naturaleza bidentada favoreciendo la formación de un quelato [39]. La naturaleza del precursor de cinc debe favorecer la formación del complejo  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , existiendo además especies hidroxio  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  cuya estabilidad se justifica a través de una serie de reacciones que se indican más adelante y que se ve favorecida porque el Zn disuelto en una base tiene la tendencia a formar iones cincato tales como [7]:

$[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$  o  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , la conformación de estas especies ocurren a través de las siguientes reacciones:



Dado que el pH inicial de la solución 0.34M  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  es de 6.3, esto indica que las reacciones de hidrólisis de los complejos de cinc no se desarrolla de manera amplia porque si así ocurriera el valor de pH debería estar muy por debajo de pH 7.

En la figura 3.5 se muestra la curva potenciométrica correspondiente a la concentración 0.01M. El valor de pH inicial fue de 7.24 ( $V_{NH_4OH} = 0$  mL), experimentando un pequeño salto en la zona 1 hasta un valor de pH de 7.46,  $V_{NH_4OH} = 0.314$  mL, indicando que hay un alto consumo de  $OH^-$  y que debe estar asociado a la neutralización de los protones que existen en el sistema por el  $NH_4OH$  suministrado. La concentración de  $H^+$  en el sistema disminuye por lo que al seguir adicionando precipitante, para un volumen de  $NH_4OH$  mayor a 0.602mL, el pH empieza a incrementarse (zona 2), en esta segunda zona se encuentra un punto de equivalencia a un pH de 8.8,  $V_{NH_4OH} = 4.940$  mL. Finalmente se alcanza una condición de saturación del sistema a un pH de 9,  $V_{NH_4OH} = 4.620$  mL, donde el  $NH_4OH$  esta prácticamente ionizado, y por ello la concentración de  $OH^-$  es casi constante al igual que el valor de pH.

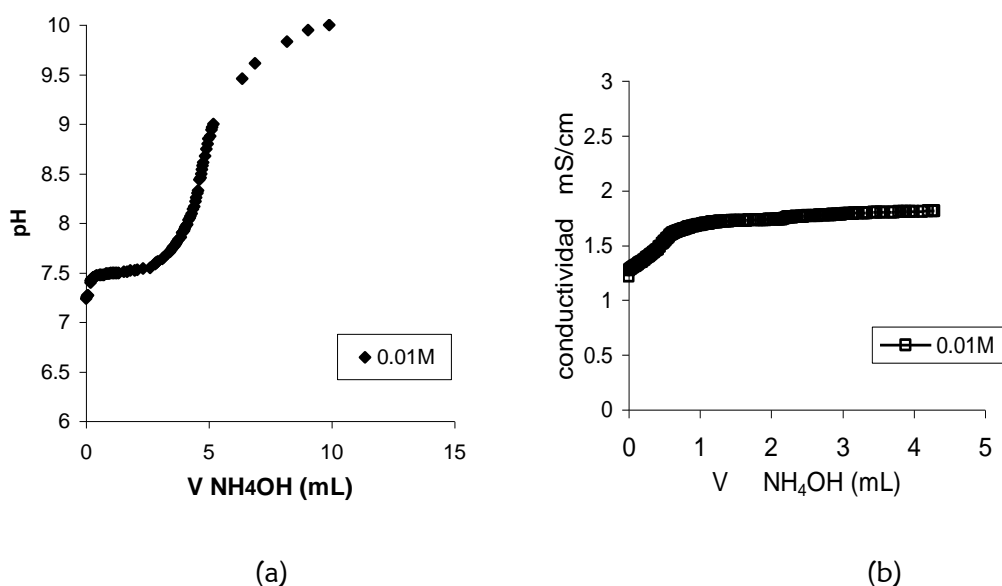
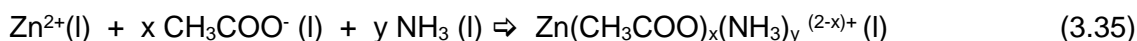
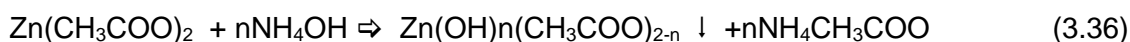


Figura 3.5. (a) Curva de valoración potenciométrica y (b) curva de valoración conductimétrica de solución acuosa de acetato de cinc a una concentración 0.01M.

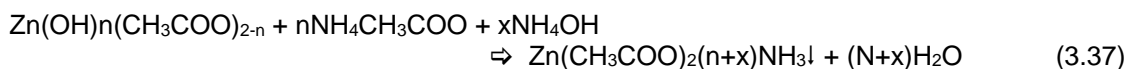
Al adicionar  $\text{NH}_4\text{OH}$  al sistema con cinc puede ocurrir reacciones que produzcan complejos de acetato-amónico en el sistema dependiendo del pH del mismo. Se puede formar complejos a través de reacciones de la siguiente naturaleza [18].



Como el  $\text{Zn}^{2+}$  es un catión tipo B, más afin al nitrógeno, al adicionarse  $\text{NH}_4^+$  a la solución, él desplazaría al ligando acuo de la esfera de coordinación del  $\text{Zn}^{2+}$ , favoreciendo la formación de un acetato básico de cinc de acuerdo a la siguiente reacción [31]:



Como se observa en la curva de la figura 3.5, esta alcanza una condición de saturación y se observa experimentalmente que la solución comienza a redisolverse produciéndose, posiblemente, un complejo de cinc a través de la siguiente reacción:



Para complementar el estudio del sistema  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O}$  se tomaron curvas de valoración potenciométrica, figura 3.6 (a) y conductimétrica, figura 3.6 (b), para tres concentraciones: 0.01M, 0.1M y 0.34M. Estas curvas presentan tres zonas características, considerando los cambios de pendientes tal que se van extendiendo a medida que la concentración inicial del  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aumenta.

Al observar las curvas de valoración potenciométrica de la figura 3.6 (a) para las concentraciones 0.1M y 0.34M, se observa el mismo comportamiento que para la curva anterior de concentración 0.01M, figura 3.5, siendo la única diferencia la extensión de las zonas al aumentar la concentración inicial de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; además es evidente la existencia de dos puntos de equivalencia para la concentración 0.34M a pH 6.9, ( $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 5.112 \text{ mL}$ ) y pH 8.02, ( $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 11.558$ ), indicando la existencia en la disolución de grupos  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  [18].

La figura 3.6 (b) presenta las curvas conductimétricas obtenidas para la solución de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , a diferentes concentraciones (0.01M, 0.1M y 0.34M). En ellas se observa un comportamiento similar a las curvas obtenidas para el precursor  $\text{ZnSO}_4$ , figura 3.2 (b), presentándose dos (2) zonas donde la conductividad específica varía linealmente con el volumen de base adicionada.

La acción reguladora del sistema se pone en evidencia al inicio región de la curva, suministro inicial de agente precipitante, y el valor de la conductividad se incrementa por la formación progresiva de complejos de cinc en la disolución del sistema, alcanzándose al final la saturación ( $\text{NH}_4\text{OH}$  poco ionizado) a valores altos de pH.

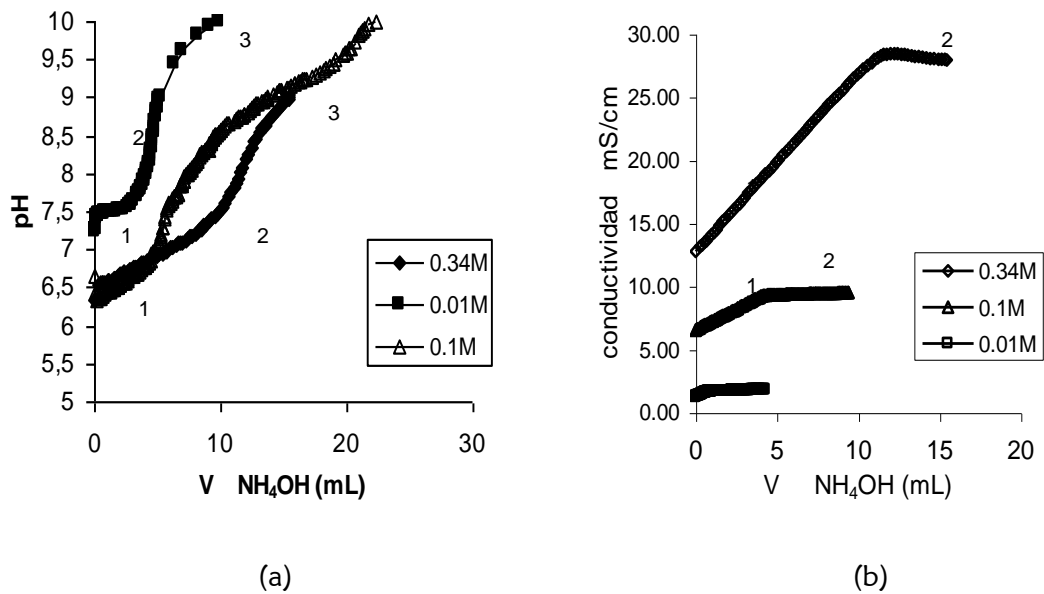


Figura 3.6. (a) Curva de valoración potenciométrica y (b) curva de valoración conductimétrica de suspensiones acuosas de acetato de cinc a diferentes concentraciones.

Para el sistema  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$  se determinaron, durante la adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$ , los cambios de pH y conductividad. Para ello se realizaron valoraciones potenciométricas y conductimétricas, (figura 3.7) a sistemas con diferentes concentraciones de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.01M, 0.1M y 0.34M), disueltos en agua acidulada ( $\text{HNO}_3$  0.1N), con el fin de favorecer la disociación del acetato de cinc y aumentar así la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$ .

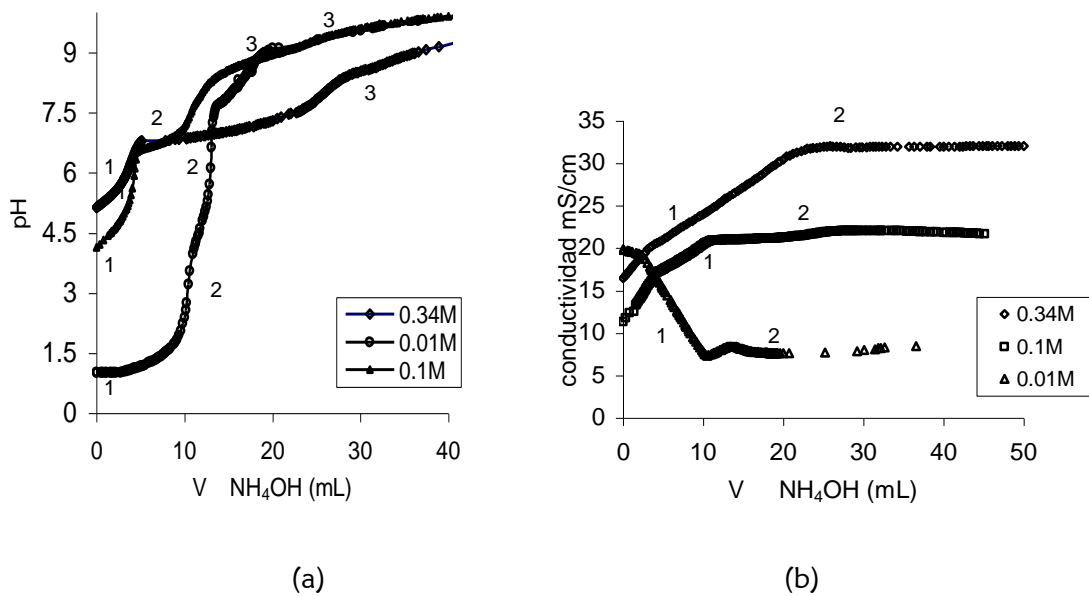
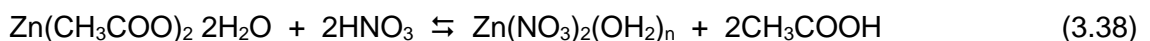


Figura 3.7. (a) Curva de valoración potenciométrica y (b) curva de valoración conductimétrica de acetato de cinc a diferentes concentraciones, en solución de HNO<sub>3</sub> 0.1 N.

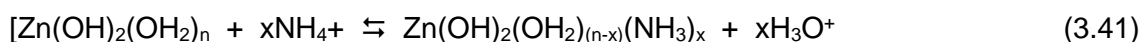
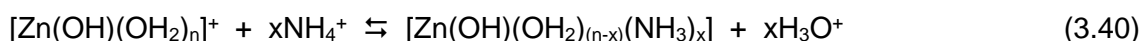
Al observar la curva de valoración potenciométrica de la figura 3.8, correspondiente al sistema 0.34M de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, se perciben claramente tres (3) zonas que se pueden definir por los cambios de pendiente en la curva.

La adición del ácido afecta principalmente la zona 1, incrementando su extensión ya que se necesita adicionar una cantidad mayor de NH<sub>4</sub>OH para neutralizar el ácido fuerte existente en el sistema. Las zonas 2 y 3 de la curva de valoración sufren muy pocos cambios y son muy similares a los de la curva potenciométrica de la figura 3.5, y que corresponde a un sistema sin HNO<sub>3</sub>.

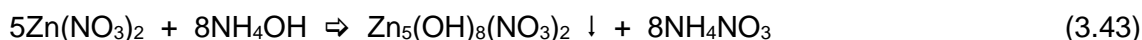
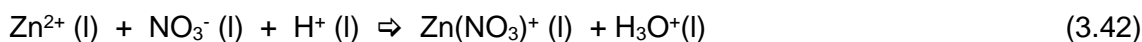
Una reacción importante que debe ocurrir durante las primeras etapas del proceso, disolución inicial y zona 1 de la curva de valoración potenciométrica, es la relacionada con la formación de un nitrato básico a través de la siguiente reacción:



Reacción que se justifica por la afinidad que presenta el  $Zn^{2+}$  por el nitrógeno, lo que ocasionaría el desplazamiento de los demás ligandos. Al adicionar  $NH_4OH$ , el  $OH^-$  neutralizaría los  $H^+$  provenientes del ácido nítrico y el  $NH_4^+$  podría desplazar al ligando acuo de la esfera de coordinación del  $Zn^{2+}$ , esto ocurriría solo si los iones  $H^+$  del medio son consumidos a través de reacciones de neutralización, ya que este desplazamiento generaría más acidez en el sistema. Por lo tanto es posible que en el sistema ocurran las siguientes reacciones:



La presencia del ion  $NO_3^-$  en el sistema favorecería la formación de la especie polinuclear  $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2NH_3$  durante el secado debido a que en el sistema pueden ocurrir las siguientes reacciones:



Además, dado que en el sistema existen los compuestos  $Zn_5(OH)_8(NO_3)$  y  $Zn(CH_3COO)_2$ , se favorece la conformación del acetato básico de cinc en la suspensión coloidal, a través de la reacción indicada en la ecuación 3.36, tal como sucede con los compuestos sintetizados por Kawai y colaboradores [31]. A continuación la presencia de  $Zn_5(OH)(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$  en el sólido se pone en evidencia en los resultados de DRX que se indican más adelante.

Por otro lado, en la zona I deben ocurrir, reacciones de hidrólisis de los complejos acuo que existen en el sistema. Una vez neutralizado el ácido, y continuando con la adición de base, otras posibles especies químicas que se pueden conformar 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.



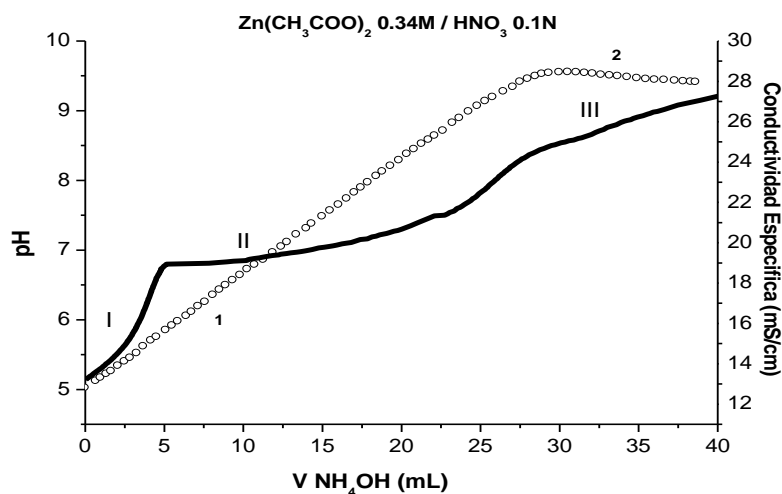


Figura 3.8 Curva de valoración potenciométrica y conductimétrica de solución 0.34M de acetato de cinc.

Las reacciones de formación de especies polinucleares ocurren principalmente en la Zona II de las curva de valoración potenciométrica, figura 3.8, donde se presenta un alto consumo de OH; esto indica una alta conformación de puentes “ol” y “oxo” entre las especies químicas existentes en el sistema, es por ello que allí se tomo la primera muestra a pH 7.6  $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 23.570 \text{ mL}$ ; como lo indican los resultados de DRX de esta muestra sin lavado las fases cristalinas son  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)$  y  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . En la zona III las reacciones principales son las de redispersión de la fase sólida para formar cincatos [7], debido al exceso de base presente, zona donde se aprecia el segundo incremento de pH presentándose a continuación un “plateau”, a partir de un valor de pH de  $\sim 8.5$  [38]; por ello se tomo una muestra a pH 8.4  $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 29.494 \text{ mL}$ , en la cual las especies principales son el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)$  y  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  según los resultados de DRX.

Las curvas de valoración potenciométrica de la figura 3.7 (a) tienen un comportamiento similar al de la curva de la figura 3.8 correspondiente al sistema 0.34M de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

En la figura 3.7 (b) se muestran las curvas de valoración conductimétrica, para diferentes concentraciones de precursor, donde la variación más importante se presenta en la curva para la concentración de 0.01M de acetato de cinc donde se considera que ella representa la valoración de un ácido fuerte,  $\text{HNO}_3$ , por una base débil,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; la disminución de la conductividad se debe al reemplazo de los  $\text{H}^+$  móviles por los  $\text{NH}_4^+$  que provienen de la base y que tienen menor conductividad molar. Para la concentración 0.1M de acetato, la curva muestra una valoración inicial del ácido fuerte, que aun existe en el sistema, y seguidamente un pequeño tramo que corresponde a la valoración de los grupos ácido carboxílico. En la siguiente zona hay un aumento de la conductividad con un cambio de pendiente con relación a la zona anterior que se incrementa al aumentar la concentración del acetato. Finalmente se observa un tramo donde la conductividad específica varía poco y que debe representar la valoración del exceso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ligeramente ionizado que existe en la suspensión.

## **3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA FASE SÓLIDA OBTENIDA A DIFERENTES VALORES DE pH**

Como se mencionó en el capítulo anterior la caracterización de las muestras se realizó por espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET) y análisis térmico diferencial (ATD/TG).

### **3.2.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FT IR)**

Con el fin de determinar los grupos funcionales más importantes presentes en las muestras sólidas, y las posibles variaciones que pueden ocurrir al pasar de un pH a otro, se analizaron los espectros correspondientes a los distintos sistemas de interés.

#### **3.2.1.1. Precursor sulfato de cinc**

Utilizando espectroscopia infrarroja se caracterizaron muestras sólidas correspondientes a suspensiones coloidales a diferentes valores de pH.

En la figura 3.9 se muestran espectros infrarrojos del sistema  $\text{ZnSO}_4\text{-NH}_4\text{OH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  para la concentración 0.34M de  $\text{ZnSO}_4$  de muestras precipitadas a valores de pH de 6.4, 8.6 y 9.1 respectivamente.

Los iones sulfato,  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , pueden formar numerosos complejos y su distinción se puede realizar con base en los modos de tensión del S-O. El ion sulfato libre es tetraédrico ( $T_d$ ) con modos fundamentales solamente  $\nu_3$  y  $\nu_4$  activos en el espectro infrarrojo, pero cuando entra a ser parte de un complejo la simetría disminuye, las vibraciones se degeneran y la simetría puede ser monodentada ( $C_{3v}$ ) o bidentada ( $C_{2v}$ ). [7]

Los principales modos vibracionales que se presentan en los espectros de la figura 3.9 (a), (b) y (c) corresponden a un modo simétrico  $\nu_1$  y antisimétrico  $\nu_3$  de las vibracionales de tensión del O-H del agua, asociados a la banda intensa entre  $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  y  $3200 \text{ cm}^{-1}$ ; las bandas a  $1631 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1619 \text{ cm}^{-1}$  y  $1621 \text{ cm}^{-1}$  se pueden asociar al modo de flexión del H-O-H [32].

En la muestra de sulfato de cinc a pH 6.4, figura 3.9 (a), se pueden identificar los compuestos coordinados a la molécula de cinc al igual que al ion  $\text{SO}_4^{2-}$ . De acuerdo a la bibliografía, los complejos de sulfato son monodentados con una banda pequeña, a  $954 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$ , otra banda a  $450 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$ , una banda intensa a  $\sim 1124 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$ , un pequeño hombro a  $1056 \text{ cm}^{-1}$ , una banda mediana a  $\sim 648 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$ , y una banda mas intensa a  $599 \text{ cm}^{-1}$  [32].

Además se pueden identificar iones libres de  $\text{SO}_4^{2-}$  por la presencia de una banda pequeña a  $954 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$ , una banda intensa a  $\sim 1124 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$ , y una banda mediana a  $\sim 599 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$ . La banda a  $1385 \text{ cm}^{-1}$  justifica la presencia del enlace M-NH<sub>3</sub> que puede corresponder al compuesto  $(\text{NH}_4)_2(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2)$  presente en la fase sólida tal como lo indicará el estudio con DRX y cuyos resultados se mencionaran más adelante.

La presencia en el sistema de los grupos funcionales NH<sub>3</sub> y el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se puede confirmar por las bandas a  $3322 \text{ cm}^{-1}$ , que aunque es una banda ancha puede contener el modo vibracional  $\nu_3$  del enlace N-O, además las bandas a  $1631 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_d$ ,  $1245 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_s$ ,  $954 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_s$ , y  $670 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_r$ , se pueden asociar al NH<sub>3</sub>, y para el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> le puede corresponder los modos vibracionales  $\nu_3$ ,  $1385 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$ ,  $1056 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_4$ ,  $772 \text{ cm}^{-1}$ ; el modo vibracional  $\nu_2$  puede estar solapado por las bandas entre  $954 \text{ cm}^{-1}$  y  $772 \text{ cm}^{-1}$ , esta última que se puede asignar al agua de coordinación. La banda a  $521 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo vibracional de tensión del Zn-O.

En la figura 3.9 (b) se muestra el espectro IR del sólido obtenido a pH 8.6. La existencia de NH<sub>3</sub> en la muestra se puede confirmar por la presencia de la banda ancha alrededor de  $\sim 3323 \text{ cm}^{-1}$ , y de otras a  $1619 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_s$ ,  $1249 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_s$ ,  $959 \text{ cm}^{-1}$  y a  $663 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_r$ . Por otro lado, el grupo funcional NO<sub>3</sub><sup>-</sup> presenta una banda a  $\sim 1382 \text{ cm}^{-1}$ , modo vibracional  $\nu_3$ , y sus otras bandas estarían solapadas tal como lo indican las bandas anchas que aparecen en las regiones de interés.

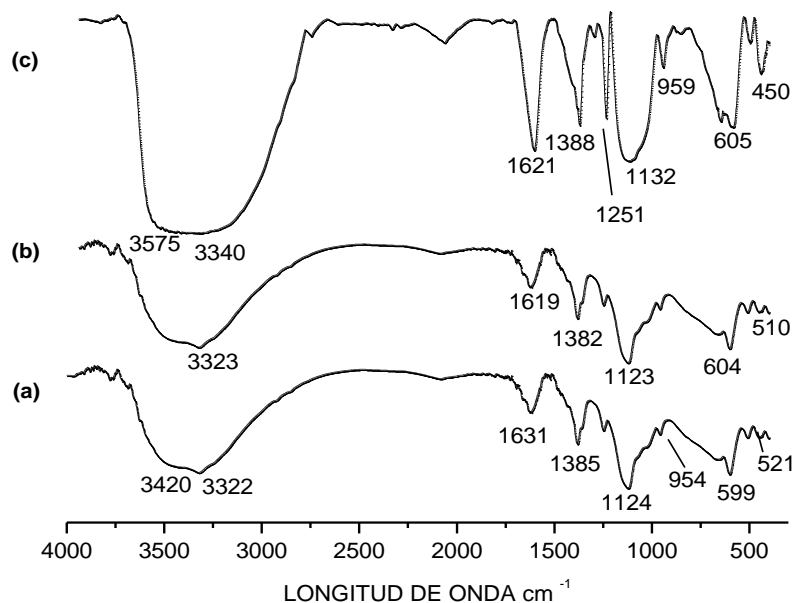


Figura 3.9. Espectros infrarrojos de muestras sólidas de sulfato de cinc, sin lavado, obtenidas a pH: (a) 6.4, (b) 8.6 y (c) 9.1.

La existencia del ion  $\text{SO}_4^{2-}$  en la muestra se hace evidente por las bandas a  $959 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$ ,  $454 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$ ,  $1123 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$ , y  $604 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$ , lo que indica que en los compuestos se sulfato el ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , es de naturaleza monodentada.

La banda a  $\sim 1382 \text{ cm}^{-1}$  justifica la existencia del enlace  $\text{M}-\text{NH}_3$  y del grupo funcional  $\text{NO}_3^-$  en los complejos, lo que confirmaría la conformación de compuestos del tipo  $\text{ZnSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , fases cristalinas que se observan en los difractogramas de rayos X de las muestras sólidas. La banda a  $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$  se asigna al enlace  $\text{Zn}-\text{O}$  [33].

En la figura 3.9 (c) se muestra el espectro del sólido obtenido a un pH de 9.1. La presencia del grupo funcional  $\text{NH}_3$  se verifica por la existencia de una bandas ancha a  $3340 \text{ cm}^{-1}$  que debe contener el modo vibracional  $\nu_3$ ; y de otras bandas a  $1621 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1251 \text{ cm}^{-1}$   $960 \text{ cm}^{-1}$  y  $664 \text{ cm}^{-1}$  [32].

La banda centrada en  $1132\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$ , es muy ancha y puede contener bandas asociadas tanto a un complejo bidentado, como a uno monodentado o a un ion libre de sulfato; Además están presentes en el espectro las bandas a  $960\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$ ,  $457\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$ , y  $604\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$ . La banda a  $\sim 1388\text{ cm}^{-1}$  confirma la presencia del enlace M-NH<sub>3</sub> y del grupo funcional NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Como en los espectros anteriores, las bandas a  $\sim 457\text{ cm}^{-1}$  y  $514\text{ cm}^{-1}$ , justifican la formación del enlace Zn-O.

En la tabla 3.1 se indican las bandas más representativas de los espectros correspondientes a muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH, sin ningún proceso de lavado, y su respectiva asignación. El pequeño hombro alrededor de  $1056\text{ cm}^{-1}$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$  se solapa totalmente en la muestra correspondiente al pH mayor indicando que el ion SO<sub>4</sub><sup>=</sup>, para pH mayores, puede estar como grupo monodentado (C<sub>3v</sub>), libre o como complejo bidentado (C<sub>2v</sub>); la banda característica del ion SO<sub>4</sub><sup>=</sup> es muy ancha por lo que es muy difícil determinar su naturaleza en el complejo. En el espectro del sólido obtenido a un pH en la zona II de la curva de valoración potenciométrica, figura 3.4, la ubicación de las bandas asociadas al ion SO<sub>4</sub><sup>=</sup> indican que él está como complejo monodentado (C<sub>3v</sub>). Para valores de pH menores, se evidencia claramente que el SO<sub>4</sub><sup>=</sup> forma complejos monodentados y que posiblemente existen iones en estado libre.

Tabla 3.1. Bandas representativas del espectro de IR del sólido obtenido de la suspensión de sulfato de cinc, sin lavado, a diferentes valores de pH.

MUESTRAS DE SULFATO DE CINC SIN LAVADO			
pH 6.4 Bandas $\text{cm}^{-1}$	pH 8.6 Bandas $\text{cm}^{-1}$	pH 9.1 Bandas $\text{cm}^{-1}$	Asignación
3420	3489	3575	$\nu(\text{OH})$ hidrox
3322	3323	3340	$\nu$ (NH <sub>3</sub> )
1631	1619	1621	$\delta_d(\text{NH}_3)$ , (H <sub>2</sub> O)
1385	1382	1388	M-NH <sub>3</sub> , $\nu_3$ (NO <sub>3</sub> )
1295	1249	1251	$\delta_s(\text{NH}_3)$
1056	1040		$\nu_1$ (NO <sub>3</sub> )
1124	1123	1132	$\nu_3$ (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )
954	959	960	$\nu_1$ (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ), $\delta_s(\text{NH}_3)$
772			H <sub>2</sub> O Coordinada, $\nu_4$ (NO <sub>3</sub> )
670	663	664	$\rho_r(\text{NH}_3)$
648			$\nu_4$ (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )
599	604	604	
521	510	514	$\nu$ (Zn-O)
450	454	457	$\nu_2(\text{SO}_4^{-2})$

### 3.2.1.2. Precursor acetato de cinc

En el sistema que contiene  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  se caracterizaron muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH (7.8, 8.4 y 9.0), utilizando para ello espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FT-IR) como se ilustra en la figura 3.10, varias de las bandas de absorción de estos espectros coinciden con las bandas características del  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (figura 1 anexo II). Se observan bandas de tensión a  $\sim 3433 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3482 \text{ cm}^{-1}$  y  $3481 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos funcionales O–H y N–H, poniendo en evidencia la presencia de  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4^+$  en la muestra que se puede justificar con base en la afinidad del  $\text{Zn}^{2+}$  por el nitrógeno como átomo donador.

Las bandas alrededor de  $3433 \text{ cm}^{-1}$  y  $3482 \text{ cm}^{-1}$  corresponden al modo vibracional de tensión asimétrico, y la banda a  $\sim 3329 \text{ cm}^{-1}$  al modo simétrico, del amoniaco ligado al  $\text{Zn}^{2+}$  (ácido de lewis superficial) a través de un par de electrones del nitrógeno, lo que generaría un enlace muy fuerte favoreciendo la quimisorción del amoniaco la banda alrededor de  $762 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\delta_r(\text{NH}_3)$  [32].

En la región entre  $678 \text{ cm}^{-1}$  y  $609 \text{ cm}^{-1}$  se encuentran bandas correspondientes a modos vibracionales de los grupos  $\text{COO}^-$  y del CO, principalmente los identificados como  $\rho_w(\text{COO})$  y  $\pi(\text{COO})$ .

En la figura 3.10 (a) se muestra el espectro IR del sólido obtenido a pH 7.8, donde las bandas a  $1579 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración asimétrica de tensión del  $\text{COO}^-$   $v_{as}$ , y a  $1388 \text{ cm}^{-1}$ , a la vibración simétrica,  $\text{COO}$ ,  $v_s$ , presentan una separación de frecuencias de  $\Delta v = 191 \text{ cm}^{-1}$  que hace prever la existencia de un ligando acetato tipo bi-dentado, "puente" tipo III, pero con tendencia a ligando monodentado tipo I [34].

La banda a  $1024 \text{ cm}^{-1}$  puede asociarse a la vibración  $\delta(\text{CH}_3)$  aunque, también puede tener información del grupo  $\text{NO}_3^-$ ; la banda a  $526 \text{ cm}^{-1}$  correspondería nuevamente al enlace Zn-O [33].

En el espectro de IR del sólido obtenido a pH 8.4, figura 3.10 (b), las bandas a  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  y  $1330 \text{ cm}^{-1}$  se pueden asociar a los modos de vibracionales asimétrico,  $v_{as}$ , y simétrico,  $v_s$ , de tensión del  $\text{COO}$ , respectivamente, con una separación de frecuencias,  $\Delta v = 250 \text{ cm}^{-1}$ , indica la presencia de un enlace monodentado [34].

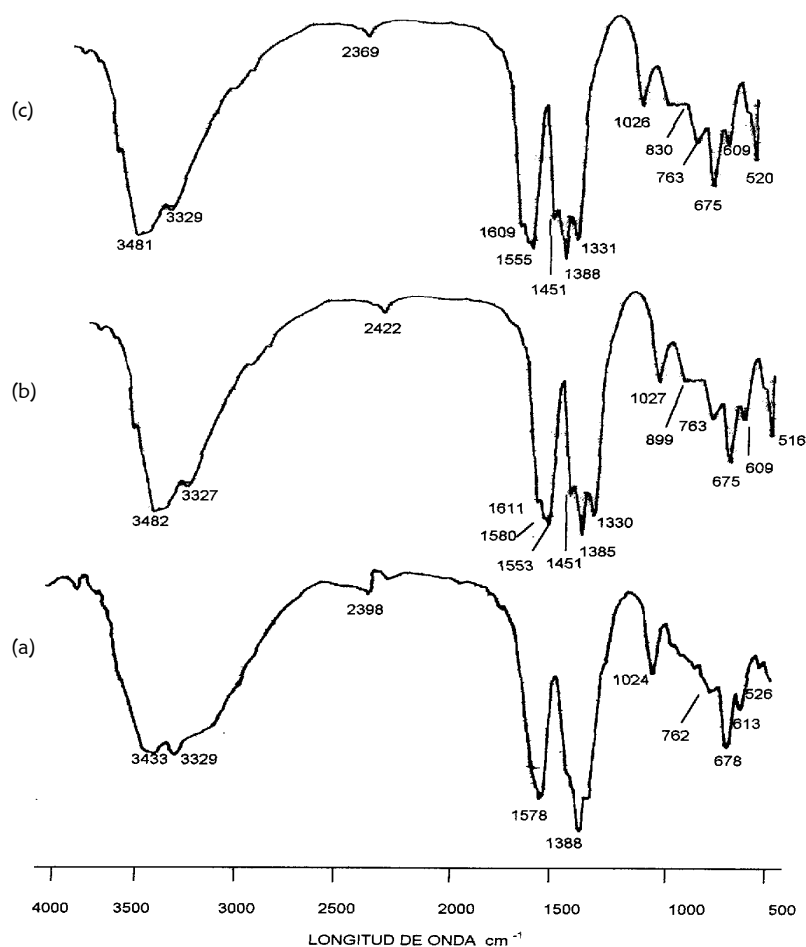


Figura 3.10. Espectros infrarrojos de muestras sólidas de acetato de cinc, sin lavado, obtenidos a pH: (a) 7.8, (b) 8.4 y (c) 9.0.

La existencia en el sistema del grupo funcional  $\text{NO}_3^-$  se pone en evidencia por la presencia en el espectro de las bandas a  $\sim 1027 \text{ cm}^{-1}$ , banda aguda que puede contener el modo vibracional  $\nu_1$ , además de las bandas  $\nu_3$   $1385 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$   $762 \text{ cm}^{-1}$  y una banda centrada entre  $860 \text{ cm}^{-1}$  y  $763 \text{ cm}^{-1}$  que contiene el modo vibracional  $\nu_2$  del  $\text{NO}_3^-$ . Las bandas alrededor del  $899 \text{ cm}^{-1}$  y  $830 \text{ cm}^{-1}$ , de la figura 3.10 (b) y (c), corresponden al modo de vibración simétrico del grupo CCN ( $\nu_s$ ) y al  $\delta$  del ONO que para el espectro de la figura 3.10 (a) están solapadas en una banda muy ancha. La banda a  $516 \text{ cm}^{-1}$  indica la formación del enlace de Zn-O.

En la figura 3.10 (c) se muestra el espectro del sólido obtenido a pH 9.0. Las bandas a  $1555\text{ cm}^{-1}$  y  $1388\text{ cm}^{-1}$  son los modos vibracionales de tensión asimétrico,  $\nu_{as}$ , y simétrico,  $\nu_s$ , del grupo COO, respectivamente. La separación de frecuencias entre estas dos bandas,  $\Delta\nu = 167\text{ cm}^{-1}$ , indica que el grupo carboxilo presenta un enlace monodentado [34].

Al igual que en los espectros anteriores, las bandas a  $1331\text{ cm}^{-1}$  y  $1026\text{ cm}^{-1}$  corresponden al grupo  $\text{NO}_3^-$  y la banda a  $1451\text{ cm}^{-1}$  pone en evidencia la formación del enlace C-N que solo aparece en los espectros de muestras obtenidas a pH alto.

En la tabla 3.2 se presenta un resumen de las bandas más representativas de los espectros que corresponden a muestras obtenidas a diferentes valores de pH y sin ningún proceso de lavado. Además se realiza la asignación de bandas considerando los posibles grupos funcionales presentes en el sistema.

Tabla 3.2. Bandas representativas del espectro de IR del sólido obtenido de la suspensión de acetato de cinc, sin lavado, a diferentes valores de pH.

<b>MUESTRAS DE ACETATO DE CINC SIN LAVADO</b>			
<b>pH 7.8</b> Bandas $\text{cm}^{-1}$	<b>pH 8.4</b> Bandas $\text{cm}^{-1}$	<b>pH 9.0</b> Bandas $\text{cm}^{-1}$	Asignación
3526	3593	3589	$\nu$ (OH)
3433	3483	3481	$\nu_{as}$ ( $\text{NH}_3$ ), $\nu$ (OH) hidrox
3329	3329	3329	$\nu_s$ ( $\text{NH}_3$ )
	1611	1609	$\nu$ (CO) + $\delta$ (HOH) + $\delta$ ( $\text{NH}_2$ )
1579	1581 1553	1555	$\nu_{as}$ (COO)
		1451	$\nu$ (CN)
1388	1385 1330	1388 1331	$\nu_s$ (COO), $\delta_s$ ( $\text{CH}_3$ ), $\nu$ ( $\text{NO}_3$ )
1024	1027	1026	$\delta$ ( $\text{CH}_3$ ), $\nu_1$ ( $\text{NO}_3$ ), $\rho_r$ ( $\text{CH}_3$ )
	899 860	899 860 830	$\nu_s$ (CCN), $\delta$ (ONO)
762	763	763	$\rho_r$ ( $\text{NH}_3$ )
678 613	675 609	676 609	$\rho_w$ (COO), $\pi$ (CCO) / $\pi$ (CH) $\pi$ (COO)
526	516	520	$\nu$ (Zn-O)



### 3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

Para identificar y determinar las principales fases cristalinas presentes en las muestras sólidas de interés se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX); se caracterizaron las muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH y obtenidas de diferentes precursores.

#### 3.2.2.1. Precursor sulfato de cinc

Los difractogramas de las muestras sólidas, obtenidas a diferentes valores de pH, se indican en la figura 3.11 ellas fueron obtenidas tomando como precursor el sulfato de cinc, sin lavado, y los valores de pH analizados fueron: (a) 6.4, (b) 8.6 y (c) 9.1. Se observa que la muestra (a) figura 3.11 no está bien cristalizada, los picos son muy anchos, y las principales fases cristalinas que se encuentran son sulfatos básicos de cinc, sulfatos de cinc con amonio hidratado y no hidratado, por lo que a valores bajos de pH del sistema, zona I de la curva de valoración (figura 3.4), predominan estas fases cristalinas en el sólido.

El difractograma de la muestra obtenida a pH 8.6 figura 3.11 (b) presenta picos muy agudos, que representan fases bien cristalizadas, y corresponden a algunas de las fases que se observaron en la muestra anterior; esto indica que a valores de pH intermedios, zona II de la curva de valoración (figura 3.4), las fases están más cristalizadas y aparecen además otros compuestos como  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4 H_2O$  (PDF 44 0673),  $(Zn(OH)_2)_3 (ZnSO_4) (H_2O)_5$  (PDF 78 0246),  $ZnSO_4 (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6 H_2O$  (PDF 01 0414) y una fase sin identificar.

La muestra sólida obtenida a pH 9.1 presenta buena cristalización, como lo indica el difractograma de la figura 3.11 (c), y contiene sulfatos básicos de cinc y fases no identificadas; éstas últimas presentan sus picos más intensos a bajos valores de  $2\theta$  por lo que el valor de los espaciamientos entre planos es grande lo que hace prever que las estructuras cristalinas sin identificar sean muy abiertas. Se empieza a evidenciar la formación de ZnO indicando que a valores de pH altos, zona III de la curva de valoración figura 3.4, se favorece la formación de ZnO en sistemas que contienen sulfatos básicos de cinc.

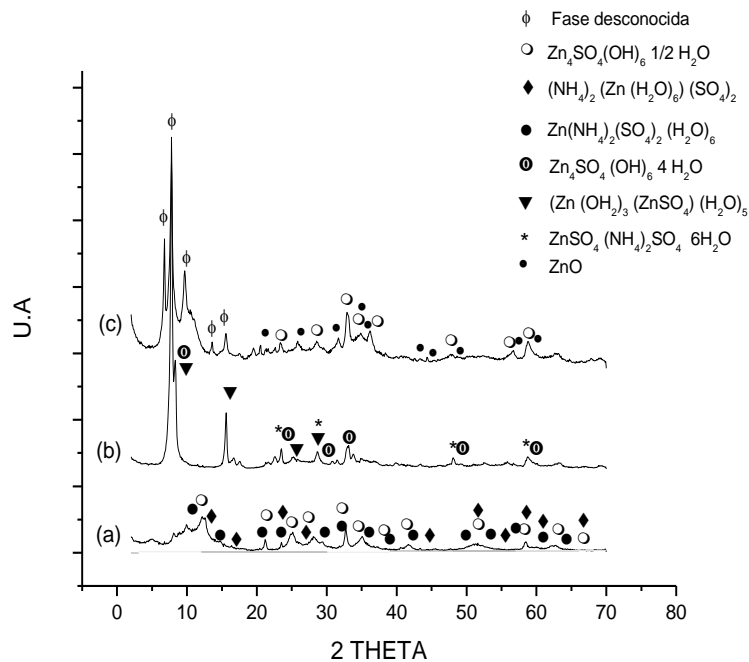


Figura 3.11. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas de Sulfato de cinc, sin lavado, obtenidas a pH: (a) 6.4, (b) 8.6 y (c) 9.1.

En la tabla 3.3 están resumidas las principales fases cristalinas que se determinaron en los sólidos que se conformaron en la solución de sulfato de cinc, sin lavado, a diferentes valores de pH. En ella se observa que a valores de pH menores existen principalmente fases como  $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot (H_2O)_6$  (PDF 72 1108) y  $(NH_4)_2(Zn(H_2O)_6)(SO_4)_2$  (PDF 79 0099). A valores de pH intermedios, zona II de la curva de valoración potenciométrica (figura 3.5(a)), la fase  $(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_5$  (PDF 78 0246) empieza conformarse y persistir la fase  $ZnSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  (PDF 01 0114). A pH mayores, solo se conserva la fase  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 1/2 H_2O$  (PDF 44 0674) y es evidente que se ha formado, o se está formando, el ZnO con estructura Wurtzita.

Tabla 3.3. Fases cristalinas más representativas de los difractogramas de rayos X correspondientes al sólido obtenido de la suspensión de sulfato de cinc, sin lavado, a diferentes valores de pH.

MUESTRA pH 6.4	MUESTRA pH 8.6	MUESTRA pH 9.1
$Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (PDF 440674)	$Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4 H_2O$ (PDF 440673)	$Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (PDF 440674)
$Zn(NH_4)_2(SO_4)_2(H_2O)_6$ (PDF 721108)		
$(NH_4)_2 (Zn(H_2O)_6) (SO_4)_2$ (PDF 790099)		
$ZnSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (PDF 010414)	$ZnSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (PDF 010414)	
	$(Zn(OH)_2)_3 (ZnSO_4) (H_2O)_5$ (PDF 780246)	
		ZnO wurtzita (PDF 270985)
	Fase no identificada ( $2\theta = 7.82$ )	Fase no identificada ( $2\theta = 6.80$ ), ( $2\theta = 7.80$ ) y ( $2\theta = 9.70$ )

### 3.2.2.1.2. Precursor acetato de cinc

Los difractogramas de muestras sólidas obtenidas a diferentes de pH, y en los que se ha utilizado el acetato de cinc como precursor, se indican en la figura 3.12 Los difractogramas de rayos X de los sólidos obtenidos del acetato de cinc, sin lavado, a valores de pH de (a) 7.6 y (b) 8.4 corresponden a muestras de las zonas II y III de la curva de valoración potenciométrica; en la tabla 3.4 se indican las principales fases cristalinas presentes. Para valores de pH bajos, figura 3.8 (a) predomina un pico intenso a un ángulo de  $2\theta \sim 28.86^\circ$ , corresponde a fases no identificadas y además como principales fases cristalinas  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (PDF 14 0902) y  $C_4H_{12}N_2O_4 \cdot Zn$  (PDF 27 1482).

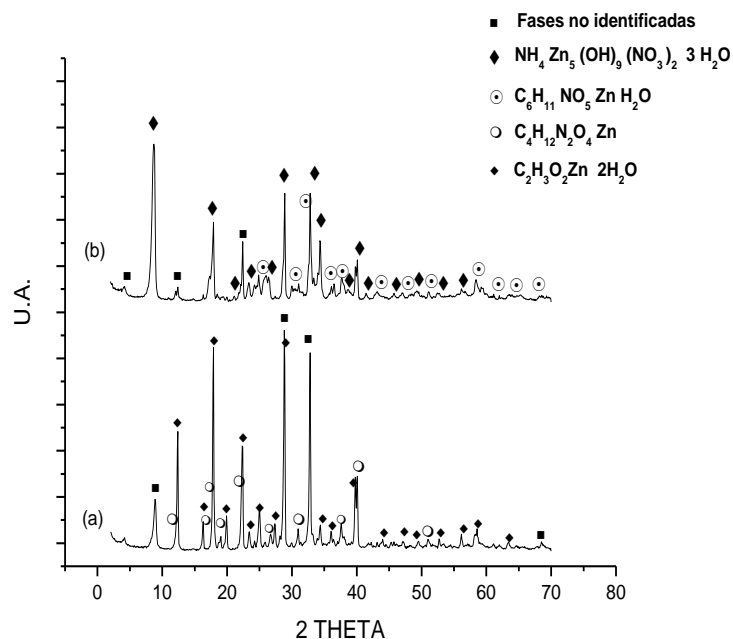


Figura 3.12. Difractogramas de rayos X de muestras sólidas de Acetato de cinc 0.01M, sin lavado, obtenidas a pH: (a) 7.6 y (b) 8.4.

Para valores altos de pH predominan las fases  $\text{NH}_4\text{Zn}_5(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (PDF 44 0738) y  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (PDF 34 0819). Dado que el cinc es un catión tipo B él tenderá a unirse más con el nitrógeno que con el oxígeno lo que puede ocasionar un intercambio de ligandos que generaría la salida del  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y la incorporación del  $\text{NO}_3^-$ . Por otro lado, la presencia del  $\text{OH}^-$  en el compuesto es un indicio del avance de las reacciones de hidrólisis de las especies de cinc existentes en el sistema ya que la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , en la esfera de coordinación del cinc, libera un  $\text{H}^+$  quedando un exceso de carga negativa que se compensa al incorporarse el  $\text{NH}_4^+$  en la esfera de coordinación del cinc. La formación del acetato de cinc con acetamida hidratada puede ocurrir a través de un proceso de intercalación donde la acetamida, especie neutra, se originaría del ácido acético que se forma en el sistema y que al reaccionar con el amonio acuoso formaría una sal de amonio. Al secarse este compuesto se evapora el agua y dado que los coloides son muy reactivos, esta deshidratación permite la formación de la acetamida, que entra a reemplazar a las moléculas de agua enlazadas al acetato de cinc formándose así el compuesto indicado [13, 18].

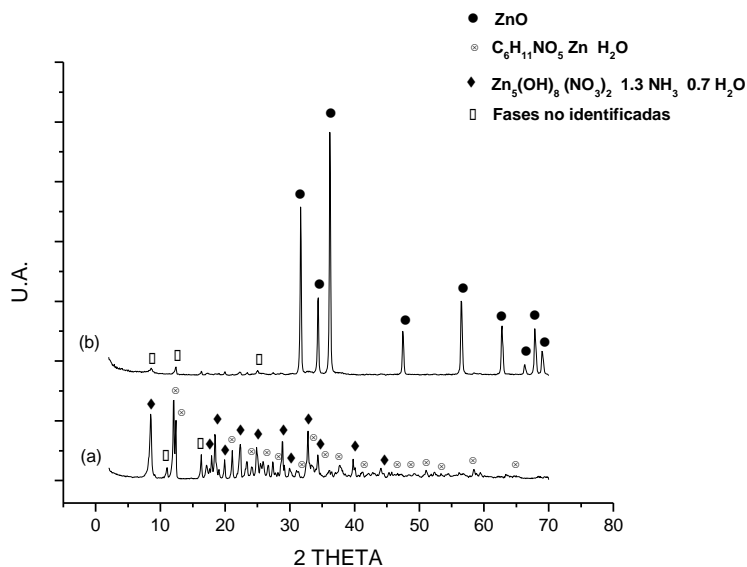


Figura 3.13. Difractogramas de rayos X de muestras sólidas de Acetato de cinc 0.1M, sin lavado, obtenidas a pH: (a) 7.6 y (b) 8.4.

En la figura 3.13 contienen los difractogramas correspondientes al sólido obtenido de una suspensión coloidal de concentración 0.1M de acetato de cinc a diferentes valores de pH: (a) 7.6 y (b) 8.4. En la tabla 3.4 están consignadas las principales fases cristalinas presentes en estas muestras.

Observando la figura 3.13 (a) se puede concluir que para un valor bajo de pH, zona 2 de la curva de valoración potenciométrica, figura 3.7 (a), predominan los nitratos básicos de cinc con amonía  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 1.3 NH_3 \cdot 0.7 H_2O$  (PDF 40 1459), que se obtienen por el reemplazo de moléculas de  $H_2O$  por moléculas de  $NH_3$ , y el acetato de cinc con acetamida  $C_6H_{11}NO_5 Zn H_2O$  (PDF 34 0819); existen atrás fases cristalinas que no se han podido identificar con el pico más intenso a  $2\theta = 11.04$  y  $19.96$ .

Tabla 3.4. Fases cristalinas más representativas del difractograma de rayo X del sólido

obtenido de la suspensión de acetato de cinc 0.01M, 0.1M y 0.34M sin lavado.

	<b>Muestra pH 7.6</b>	<b>Muestra pH 8.4</b>
<b>0.01M</b>	Fases no identificadas ( $2\theta = 8.94, 28.86, 32.82$ )	Fases no identificadas ( $2\theta = 4.22, 12.42, 22.42$ )
	$C_2H_3O_2 Zn 2H_2O$ (PDF 140902)	
	$C_4H_{12}N_2O_4 Zn$ (PDF 271482)	
		$C_6H_{11}NO_5 Zn H_2O$ (PDF 340819)
		$NH_4 Zn_5(OH)_9 (NO_3)_2 3H_2O$ (PDF 440738)
	<b>Muestra pH 7.6</b>	<b>Muestra pH 8.4</b>
<b>0.1M</b>		ZnO (PDF 792205)
	$(Zn_5(OH)_8 (NO_3)_2 1.3 NH_3 0.7 H_2O$ (PDF 401459)	
	$C_6H_{11}NO_5 Zn H_2O$ (PDF 340819)	
	Fases no identificadas ( $2\theta = 11.04, 19.96$ )	Fases no identificadas ( $2\theta = 8.58, 12.42, 25.10$ )
	<b>Muestra pH 7.6</b>	<b>Muestra pH 8.4</b>
<b>0.34M</b>	$C_6H_{11}NO_5 Zn H_2O$ (PDF 340819)	$C_6H_{11}NO_5 Zn H_2O$ (PDF 340819)
	$C_4H_{12}N_2O_4 Zn$ (PDF 271482)	
		Zn (OH) <sub>2</sub> (PDF 380356)
	$C_4H_{10}N_2O_2 Zn (CH_3COO)_2$ (PDF 331977)	$C_4H_{10}N_2O_2 Zn (CH_3COO)_2$ (PDF 331977)
	$Zn(NO_3)(OH)_8 2NH_3$ (PDF 45-5930)	$Zn(NO_3)(OH)_8 2NH_3$ (PDF 45-5930)

La figura 3.13 (b) corresponde al difractograma tomado a una muestra de acetato de cinc a un pH alto, zona 3 de la curva de valoración potenciométrica, figura 3.7 (a), y en el que están presentes los picos de difracción característicos del ZnO con estructura wurtzita (PDF 79 2205).

En la figura 3.14 se observan los difractogramas de muestras sólidas obtenidas de suspensiones coloidales con concentración 0.34M de acetato de cinc a diferentes valores de pH: (a) 7.6 y (b) 8.4. Las fases cristalinas más importantes en las muestras obtenidas a pH bajo, zona II de la curva de valoración potenciométrica, figura 3.8), son  $C_6H_{11}NO_5 Zn H_2O$  (PDF 34 0819),  $C_4H_{10}N_2O_2 Zn (CH_3COO)_2$  (PDF 33 1977) y  $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 2NH_3$  (PDF 45-5930).

El difractograma de la figura 3.14 (b) indica que las fases cristalinas más importantes en la muestra obtenida a pH 8.4 son las siguientes:  $C_4H_{10}N_2O_2 Zn(CH_3COO)_2$  (PDF 33 1977),  $Zn(OH)_2$  (PDF 38 0356),  $C_6H_{11}NO_5 Zn H_2O$  (PDF 34 0819) y  $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 2NH_3$  (PDF 45-5930), destacando la presencia del  $Zn(OH)_2$  (PDF 38-0356) como fase cristalina muy importante.

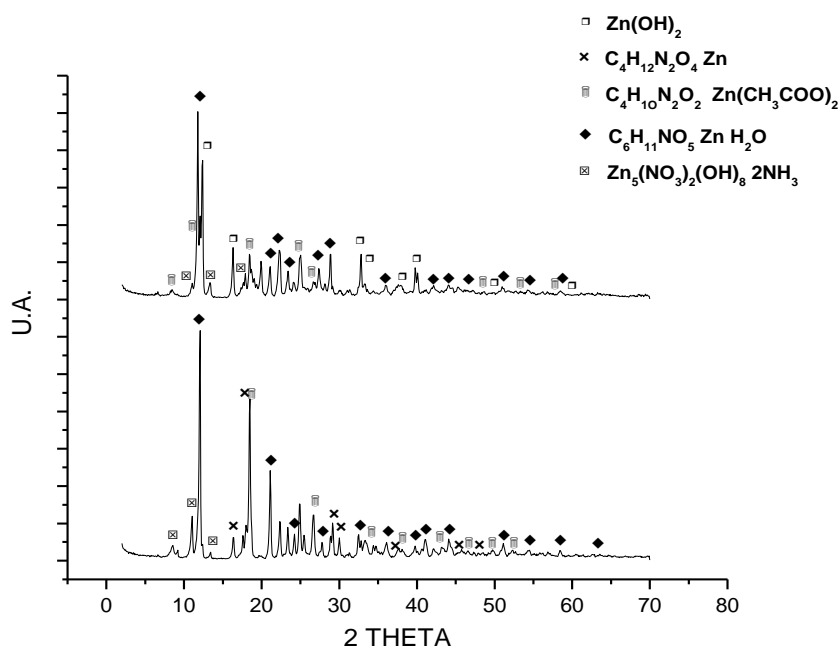


Figura 3.14. Difractogramas de rayos X de muestras sólidas de Acetato de cinc 0.34M, sin lavado, obtenidas a pH: (a) 7.6 y (b) 8.4.

Observando los diferentes difractogramas de las muestras analizadas, figuras 3.12, 13 y 14 y el resumen de la tabla 3.4 donde están las fases cristalinas mas representativas, la muestra sólida obtenida del sistema con acetato de cinc de concentración 0.1M presenta el  $ZnO$  como fase mayoritaria, por lo que sería el sistema con condición de síntesis más favorable para obtener el  $ZnO$  requerido. Sin embargo, al terminar el proceso de lavado y mirar la morfología, ésta no presenta partículas con forma acicular, figura 3.16 (b), que es lo que se busca. Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que la fase de interés, el  $ZnO$ , se forma favorablemente a valores altos de pH ósea en la zona II de la curva de valoración potenciométrica (figura 3.8).

### 3.2.3. Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Para determinar el tamaño y la morfología de las partículas y el efecto de las diferentes variables utilizadas en el método de síntesis sobre estas características se utilizó la microscopia electrónica de transmisión.

#### 3.2.3.1. Precursor sulfato de cinc

En la figura 3.15 se muestran las fotografías del sólido obtenido de la suspensión coloidal de sulfato de cinc a diferentes valores de pH. En la figura 3.15 (a) se ilustran las partículas del sólido obtenido a pH 6.4, sin lavado, observándose que no presentan ninguna uniformidad en su morfología, son irregulares y un tamaño de aglomerado de  $\cong 2\mu\text{m}$ .

En la figura 3.15 (b) se muestra la fotografía del sólido obtenido de la suspensión a pH 8.6 sin ningún proceso de lavado; la morfología que presentan las partículas es muy irregular, con un tamaño pequeño de partícula, y gran aglomeración. Los aglomerados presentan un tamaño de  $\cong 2\mu\text{m}$ .

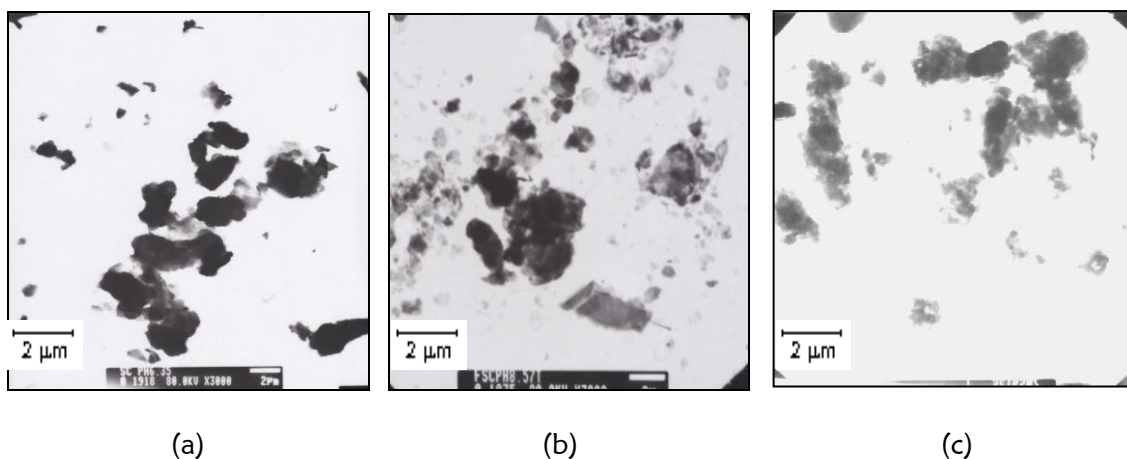


Figura 3.15. Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas del sistema sulfato de cinc, sin lavado, sintetizadas a diferentes valores de pH: (a) 6.4, (b) 8.6 y (c) 9.1.



El sólido obtenido de la suspensión a pH 9.1, figura 3.15 (c), no presenta ninguna variación en la morfología y tamaño de las partículas con relación a las muestras anteriores, figuras 3.15 (a) y (b), lo que indica que para ninguno de los tres pH de trabajo las partículas presentan forma definida en la etapa inicial del proceso de síntesis del material.

### 3.2.3.1. Precursor acetato de cinc

Se tomaron fotografías a los sólidos obtenidos utilizando como precursor  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , a diferentes valores de pH y diferente concentración, para determinar el efecto de estas variables sobre el tamaño y morfología de las partículas. La figura 3.16 (a) se presenta la fotografía del sólido obtenido del sistema 0.1M a pH 7.6, observándose un tamaño de aglomerado de  $\cong 2\mu\text{m}$ , con una morfología muy irregular.

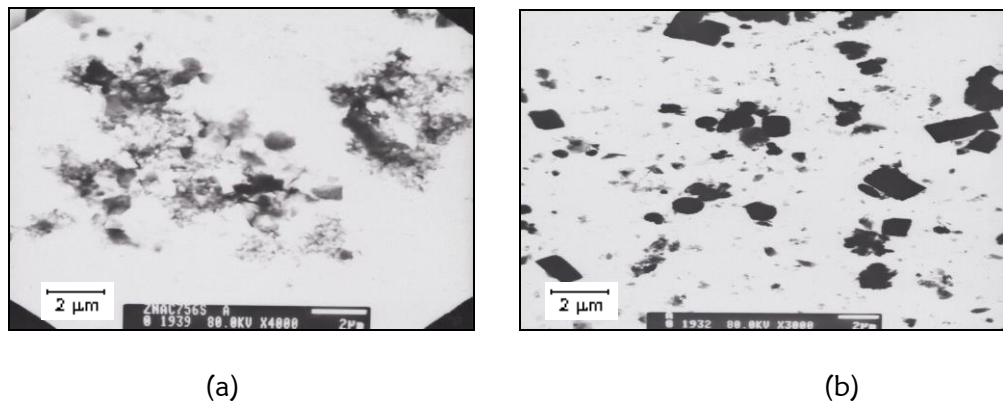
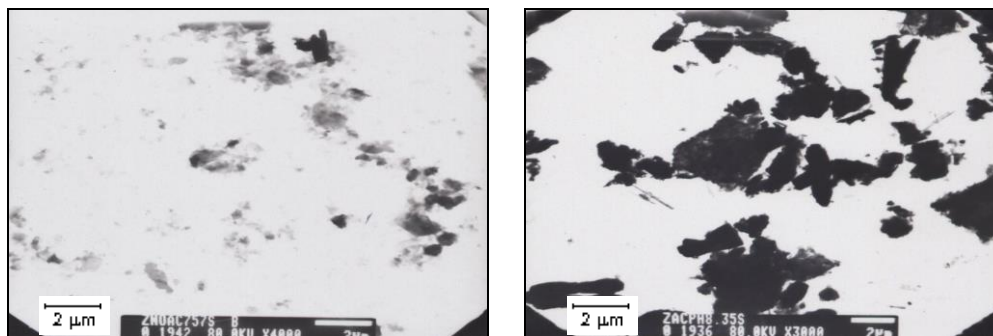


Figura 3.16. Fotografías obtenidas con MET del sistema acetato de cinc 0.1M, sin lavado, Sintetizadas a diferentes valores de pH: (a) 7.6 y (b) 8.4.

En la figura 3.16 (b) se ilustra la morfología y el tamaño de partícula de los polvos cerámicos obtenidos de la suspensión 0.1M de acetato de cinc a pH 8.4. Se observan formas irregulares, en cuanto a la morfología, y su distribución de tamaño de partícula no es uniforme; hay que resaltar que en los difractogramas para este sistema el ZnO es la fase mayoritaria (figura 3.13).



(a)

(b)

Figura 3.17. Fotografías obtenidas con MET del sistema acetato de cinc 0.34M, sin lavado, a diferentes valores de pH: (a) 7.6 y (b) 8.4.

Para las partículas obtenidas en el sistema de concentración 0.34M y a pH 7.6, figura 3.17 (a), se observa una forma irregular, con un tamaño de aglomerado de  $\cong 2\mu\text{m}$ . Algo similar se presenta para el sistema a pH 8.4; partículas con morfología muy irregular, con una cantidad de aglomerados y aparentemente con un mayor tamaño ( $\cong 2\mu\text{m}$ ).

### 3.3. DIFERENTES ETAPAS DE LAVADO

Con base en lo enunciado en el capítulo anterior sección 2.1.1., partiendo de la curva de valoración y definido el valor del pH, se tomó el precipitado y se le realizó un proceso de ablución, filtrado y re-dispersión proceso denominado “Lavado”, en el cual se utilizó como solvente agua con el fin de eliminar complejos solubles que existan en el sistema, y que contengan los aniones de las sales empleadas, y determinar el efecto que éste tiene sobre los coloidales presentes en la suspensión, concretamente sobre su morfología y tamaño [35]. Al terminar el proceso, que se repitió por tres ocasiones consecutivas, se filtro la suspensión y se secó a 80°C por 72 horas en una estufa, al termino de esté tratamiento térmico, el sólido se macero en un mortero de ágata y el polvo obtenido se caracterizó utilizando las diferentes técnicas para tal fin. Esto permitió conocer los cambios químicos que experimentaron las muestras durante el proceso de lavado, cambios que se presentan a continuación para los diferentes precursores.

### 3.3.1. DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES

Una de los principales cambios que pueden experimentar las muestras está relacionada con los grupos funcionales presentes en ellas, para determinar estas variaciones como consecuencia del lavado se utilizó espectroscopia infrarroja.

#### 3.3.1.1. Precursor sulfato de cinc

Al terminar el proceso de lavado del sistema  $\text{ZnSO}_4\text{-NH}_4\text{OH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , en los espectros de muestras obtenidas a diferentes valores de pH, figuras 3.18 (a), (b) y (c), se observan bandas alrededor de  $\sim 3550\text{ cm}^{-1}$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes al modo simétrico  $\nu_1$  y antisimétrico  $\nu_3$  de las vibraciones de tensión del O-H del agua, que se conservan para las tres muestras a los diferentes valores de pH en estudio; igualmente se observa bandas alrededor de  $1610\text{ cm}^{-1}$  asociadas al modo de flexión del H-O-H.

En la figura 3.18 (a), espectro IR de la muestra a pH 6.4, se observa que la banda a  $1385\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la presencia del enlace M-NH<sub>3</sub> y al grupo funcional NO<sub>3</sub>, no aparece indicando que en el sistema no es evidente la presencia de compuestos que contengan estos grupos funcionales y que deben existir principalmente compuestos que contengan el ion SO<sub>4</sub><sup>=</sup>. Se observa el desplazamiento de la banda a  $1633\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_d$ , hacia bajos números de onda y el solapamiento de las bandas alrededor de  $\sim 648$  a  $670\text{ cm}^{-1}$ , también es evidente que la banda a  $\sim 1124\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$ , de la figura 3.9 (a) (muestra sin lavado) asignada al ion SO<sub>4</sub><sup>=</sup> se desdobla, al lavar la muestra en  $\sim 1159\text{ cm}^{-1}$  y  $1121\text{ cm}^{-1}$  lo que indica que el complejo monodentado o en estado libre en la muestra sin lavado, pasa a formar un complejo bidentado para la muestra con el proceso de lavado [32].

La presencia del enlace Zn-O, figura 3.18 (a) se hace evidente por la presencia de bandas, con mayor intensidad, a  $512\text{ cm}^{-1}$  y  $452\text{ cm}^{-1}$  [33].

En la figura 3.18 (b) se ilustra también el espectro IR del sólido para el pH de 8.6, donde aparece una banda a  $\sim 1283\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al  $\delta_s$  (NH<sub>3</sub>), y donde bandas alrededor de  $\sim 3344\text{ cm}^{-1}$ , a  $1619\text{ cm}^{-1}$ ,  $962\text{ cm}^{-1}$  y  $638\text{ cm}^{-1}$ , reiteran la presencia del NH<sub>3</sub>. El modo vibracional  $\nu_3$  del sulfato corresponde a las bandas  $1076\text{ cm}^{-1}$  y  $1121\text{ cm}^{-1}$  indicando que el ion SO<sub>4</sub><sup>=</sup> está como anión monodentado en los complejos que esta especie a conformado en el sistema.

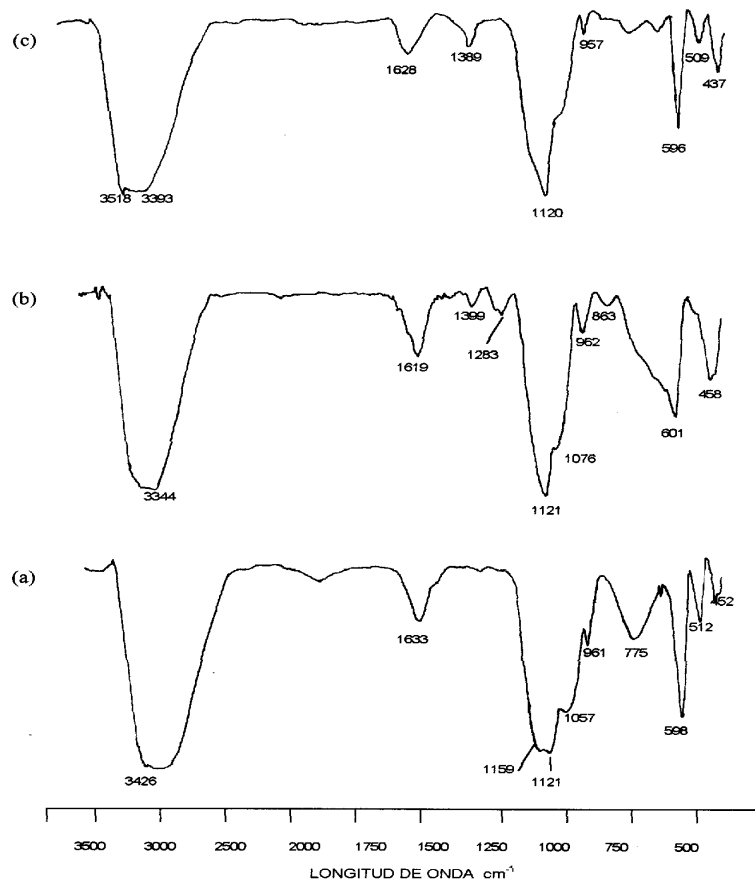


Figura 3.18. Espectro infrarrojo de muestras sólidas de sulfato de cinc, tercer lavado, obtenido a pH: (a) 6.4, (b) 8.6 y (c) 9.1.

En la figura 3.18 (c) se presenta el espectro del sólido obtenido a un pH de 9.1, sometido al proceso de lavado, y en el aparecen las bandas del ion  $\text{SO}_4^{2-}$   $\sim 957 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$ ,  $\sim 437 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$ ,  $\sim 1132 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$ , y  $\sim 604 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$ , indicando que está conformado un enlace monodentado en los complejos que existen en el sistema.

La banda a  $1389 \text{ cm}^{-1}$  confirma la presencia del enlace  $\text{M-NH}_3$  y del grupo funcional  $\text{NO}_3^-$ . No se observan las bandas a  $664 \text{ cm}^{-1}$ , asignada al modo  $\rho_r(\text{NH}_3)$ , y  $1251 \text{ cm}^{-1}$ , modo  $\delta_s(\text{NH}_3)$ , que si aparecen en el espectro IR de la muestra sin lavar figura 3.9 (b). Se presenta como en los espectros anteriores, bandas alrededor de  $437 \text{ cm}^{-1}$  y  $509 \text{ cm}^{-1}$  que indican la formación del enlace de  $\text{Zn-O}$ . A continuación en la tabla 3.5, se presenta el resumen de las principales bandas para las muestras sólidas de sulfato de cinc con diferentes valores de pH.

Tabla 3.5. Bandas representativas del espectro de IR del sólido obtenido de la suspensión de sulfato de cinc, tercer lavado a diferentes valores de pH.

MUESTRA DE SULFATO DE CINCO TERCER LAVADO			
PH 6.4 Bandas $\text{cm}^{-1}$	PH 8.6 Bandas $\text{cm}^{-1}$	PH 9.1 Bandas $\text{cm}^{-1}$	Asignación
3426	3344	3518 3393	$\nu(\text{OH})$ hidrox, $\nu(\text{NH}_3)$
1633	1619	1628	$\delta_s(\text{NH}_3)$ , $(\text{H}_2\text{O})$
	1399	1389	M-NH <sub>3</sub> , $\nu_3(\text{NO}_3)$
	1283		$\delta_s(\text{NH}_3)$
1057 1159 1121	1076 1122	1120	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$
961	962	957	$\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ , $\delta_s(\text{NH}_3)$
775			H <sub>2</sub> O Coordinada, $\nu_4(\text{NO}_3)$
	638		$\rho_t(\text{NH}_3)$
598	601	596	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$
512		509	$\nu(\text{Zn-O})$
452	458	437	$\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$ , $\nu(\text{Zn-O})$

En la figura 3.19 se muestran los espectros correspondientes a sólidos obtenidos en las diferentes etapas de la muestra sintetizada a pH 8.6. En ellos es evidente una banda ancha entre  $\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  que deben contener información de los modos antisimétrico  $\nu_{as}$ , y simétrico  $\nu_s$  de las tensiones del O-H del agua, al igual que la banda alrededor de  $1620 \text{ cm}^{-1}$  asociada al modo de flexión del H-O-H como en los espectros anteriores.

Las bandas relacionadas con el ion  $\text{SO}_4^{2-}$  están situadas en posiciones que coinciden con la ubicación de las bandas características del anión en el  $\text{ZnSO}_4$  (figura anexo I). Por lo tanto, las bandas  $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$  y  $1123 \text{ cm}^{-1}$  en la muestra sin lavado,  $1081 \text{ cm}^{-1}$  y  $1123 \text{ cm}^{-1}$  en la muestra para el primer lavado,  $1082 \text{ cm}^{-1}$  y  $1121 \text{ cm}^{-1}$  en la muestra de segundo lavado y  $1076 \text{ cm}^{-1}$  y  $1122 \text{ cm}^{-1}$  para el último lavado, corresponden al modo  $\nu_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , la banda que se encuentra entre  $601$  y  $609 \text{ cm}^{-1}$  en los espectros de la figura 3.19, corresponden al modo  $\nu_4$ , del  $\text{SO}_4^{2-}$  y la banda entre  $\sim 959$  y  $962 \text{ cm}^{-1}$  se asocia al modo vibracional  $\nu_1$  del mismo. El modo vibracional  $\nu_2$  del  $\text{SO}_4^{2-}$  se asocia a la banda que se encuentra entre  $454$  y  $466 \text{ cm}^{-1}$ . Los resultados anteriores llevan a la conclusión de que el  $\text{SO}_4^{2-}$  se encuentra en los complejos enlazados de manera monodentada y que no presenta ninguna variación durante el proceso de lavado [32].

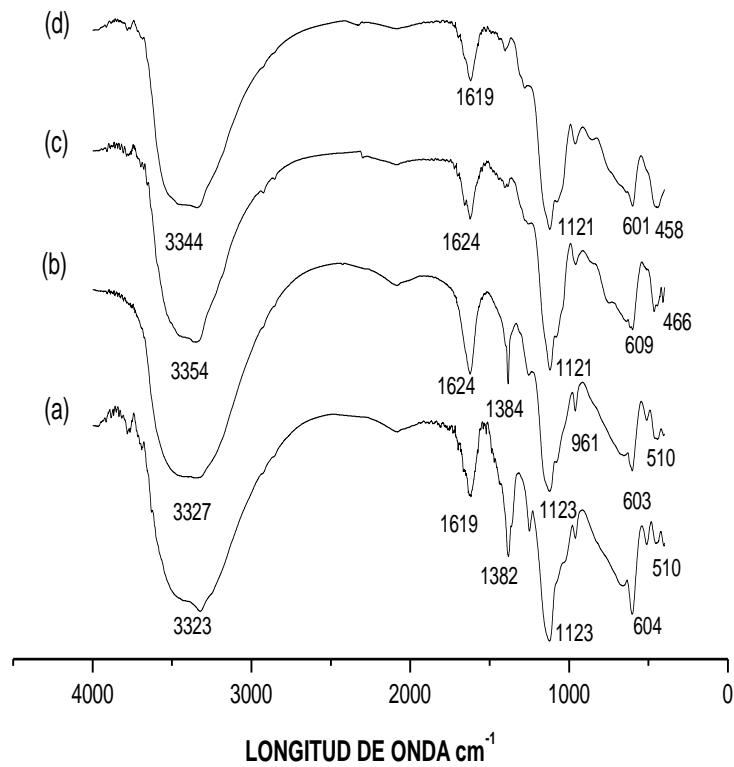


Figura 3.19. Espectro infrarrojo de muestras sólidas obtenidas a pH 8.6 de sulfato de cinc:  
 (a) Sin lavado, (b) primer lavado, (c) segundo lavado, (d) tercer lavado.

La banda a  $\sim 1382 \text{ cm}^{-1}$ , muestras sin lavado y primer lavado, justifica la presencia del enlace  $\text{M-NH}_3$  y del grupo funcional  $\text{NO}_3^-$  y por lo tanto los compuestos  $\text{ZnSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , como fases cristalinas en el sólido tal como se observada en los difractogramas de rayos X correspondiente a estas muestras (figuras 3.11 (b), y 3.22 (a), (b)).

La banda a  $510\text{ cm}^{-1}$  que aparece tanto en el espectro de la muestra sin lavar, figura 3.19 (a), como en la de primer lavado, figura 3.19 (b), no es evidente en los otros dos espectros, figuras 3.19 (c) y (d), por el contrario se resalta la banda a  $\sim 466\text{ cm}^{-1}$ , en la muestra de segundo lavado, y  $\sim 458\text{ cm}^{-1}$ , para el tercer lavado, y que se asigna al enlace Zn-O; lo anterior se puede justificar considerando que se debe favorecer un cierto modo vibracional debido a la morfología que adquiere la partícula. En la tabla 3.6 que se presenta a continuación se hace un resumen de las principales bandas asignadas a cada etapa de lavado.

Tabla 3.6. Bandas representativas del espectro de IR del sólido obtenido de las suspensión de sulfato de cinc, sin lavado, primer lavado, segundo lavado y tercer lavado

SULFATO DE CINCO pH 8.6				
Sin lavado Bandas $\text{cm}^{-1}$	1er lavado Bandas $\text{cm}^{-1}$	2do lavado Bandas $\text{cm}^{-1}$	3er lavado Bandas $\text{cm}^{-1}$	Asignación
3323	3327	3354	3344	$\nu(\text{OH})$ hidrox , $\nu(\text{NH}_3)$
1619	1624	1619	1619	$\delta_d(\text{NH}_3)$ , $(\text{H}_2\text{O})$
1382	1384			M- $\text{NH}_3$ , $\nu_3(\text{NO}_3)$
1249	1255	1263	1283	$\delta_s(\text{NH}_3)$
1040	1081	1082	1076	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ , $\nu_1(\text{NO}_3)$
1123	1123	1121	1122	
959	961	960	962	$\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ , $\delta_s(\text{NH}_3)$
663	653	639	638	$\rho_r(\text{NH}_3)$
604	603	609	601	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$
510	511			$\nu(\text{Zn-O})$
454	458	466	458	$\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$ , $\nu(\text{Zn-O})$

### 3.3.1.2. Precursor acetato de cinc

Con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en muestras obtenidas a diferentes valores de pH y lavadas tres veces, figura 3.20, y las variaciones que se presentan durante el lavado, figura 3.21, se analizan los sólidos obtenidos de suspensiones conformadas a valores de pH 7.8, 8.4 y 9.0 tomando como precursor el acetato de cinc.

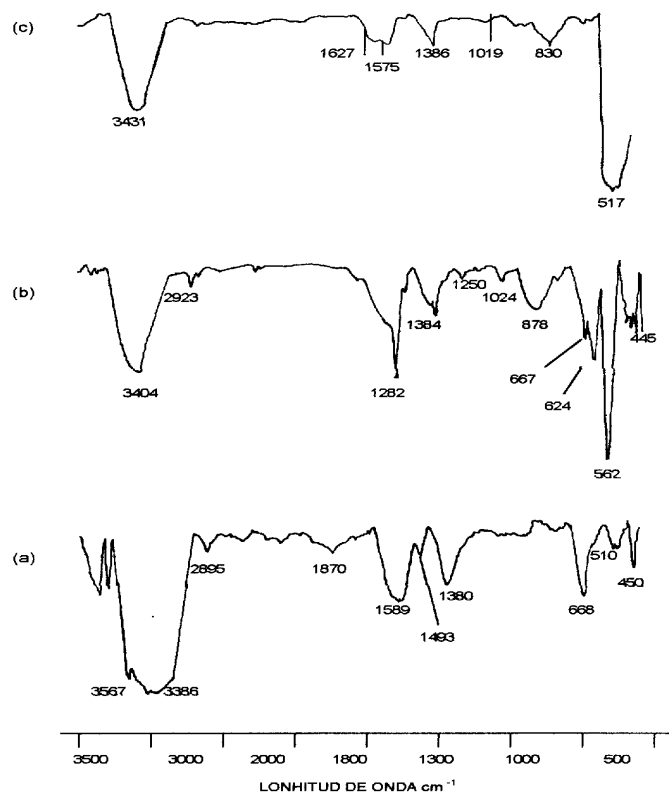


Figura 3.20. Espectro infrarrojo de muestras de acetato de cinc, tercer lavado a:  
 (a) pH 7.8, (b) pH 8.4 y (c) pH 9.0.

Las bandas a  $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$  pueden indicar la presencia de grupos hidroxilos superficiales que presentan enlaces intermoleculares. Estas bandas, además, pueden contener información de los modos de tensión asimétrico,  $\nu_{as}$  y simétrico,  $\nu_s$ , respectivamente para el amoniaco ligado al  $\text{Zn}^{+2}$ . La banda estrecha a  $3567\text{ cm}^{-1}$  en la figura 3.20 (a), es un indicio de que existen grupos  $\text{OH}^-$  enlazados de manera intramolecular y las bandas ubicadas a  $3404\text{ cm}^{-1}$  y  $3431\text{ cm}^{-1}$ , figuras 3.20 (b) y (c), reiteran la existencia de enlaces intermoleculares entre los  $\text{OH}^-$ .



Observando cuidadosamente los espectros de la figura 3.20, se ven principalmente cambios en la definición e intensidad de las bandas que se encuentran entre  $1800\text{ cm}^{-1}$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  que corresponden principalmente a los modos vibracionales de deformación y flexión del enlace N-H y a los de tensión del  $\text{COO}^-$  y CO. En cuanto a la zona entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $500\text{ cm}^{-1}$ , las bandas se desplazan ligeramente y otras aumentan su intensidad; en la zona entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  algunas bandas se solapan indicando una mayor interacción entre los grupos funcionales carboxilo y amino, principalmente [18].

La mayor diferencia en la intensidad de las bandas la presentan los espectros en la zona correspondiente a bajas frecuencias; las bandas a  $450\text{ cm}^{-1}$ ,  $510\text{ cm}^{-1}$  y  $562\text{ cm}^{-1}$ , están asociadas al enlace de Zn-O [33], y se hacen más evidentes para las muestras a pH 8.4 y 9.0 (figura 3.20 (b) y (c)). En la tabla 3.7 esta el resumen de las principales bandas asignadas para los diferentes valores de pH.

Tabla 3.7. Bandas representativas del espectro de IR del sólido obtenido de la suspensión de acetato de cinc de tercer lavado, a diferentes valores de pH.

<b>MUESTRA DE ACETATO DE CINCO TERCER LAVADO</b>			
<b>PH 7.8</b> <b>Bandas <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>PH 8.4</b> <b>Bandas <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>PH 9.0</b> <b>Bandas <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>Asignación</b>
3567			$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ , $\nu(\text{OH})$ hidrox
	3404	3431	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3386	3392		$\nu(\text{NH}_3)$
		1627	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{HOH}) + \delta(\text{NH}_2)$
1587	1583	1575	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1380		1386	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
	1384		
	1024	1019	$\nu(\text{NO}_3)$ , $\nu(\text{CH}_3)$
	878	880	$\nu_{\text{s}}(\text{CCN})$ $\delta(\text{ONO})$
668	667 624	672	$\delta(\text{COO})$ , $\pi(\text{CCO}) / \pi(\text{CH})$ $\pi(\text{COO})$
510 450	562 446	517	$\nu(\text{Zn-O})$

Como se verá más adelante, la muestra que presenta la morfología de interés es la obtenida a pH 8.4 (figura 3.33) por lo que fue a ella a la que se le hizo el estudio de la evolución de grupos funcionales durante el lavado. En la figura 3.21 se presentan los espectros FT-IR del sólido obtenido a pH 8.4, y de sus diferentes etapas del proceso de lavado. Las bandas anchas entre  $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$  pueden contener los modos de tensión correspondientes a los grupos funcionales O-H y N-H, siendo más evidentes las que se asocian al enlace N-H del  $\text{NH}_3$  físicamente adsorbido. La banda a  $\sim 3337\text{ cm}^{-1}$  está indicando el enlace que establece el  $\text{NH}_4^+$  con un ión menos polarizable.

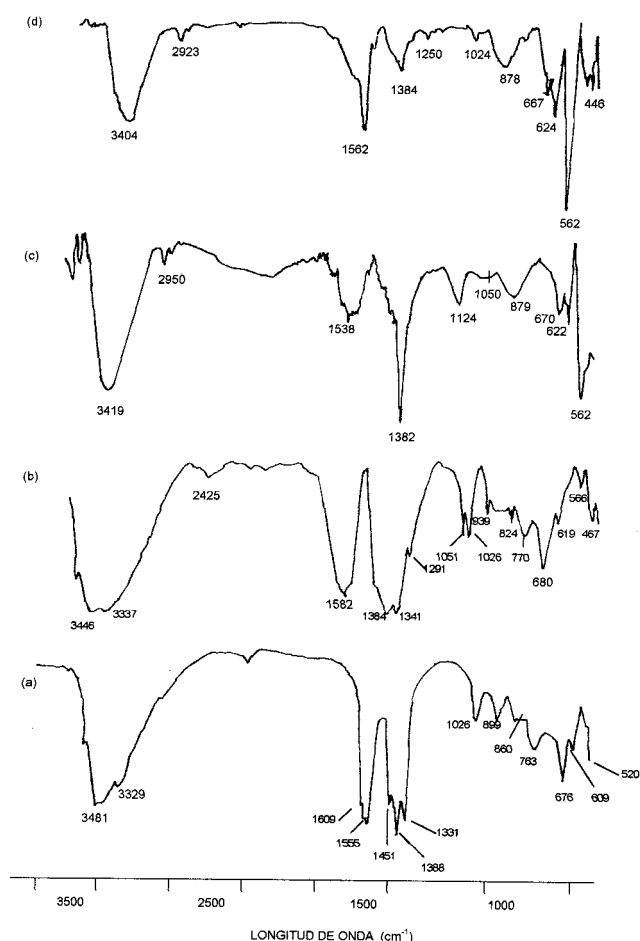


Figura 3.21. Espectro infrarrojo de muestras sólidas de acetato de cinc obtenidas a pH 8.4:

(a) Sin lavado, (b) primer lavado, (c) segundo lavado, (d) tercer lavado.

Las bandas entre  $3404\text{ cm}^{-1}$  y  $3327\text{ cm}^{-1}$  también están asociadas al  $\text{NH}_3$  [32]. En la zona entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  se observan grandes cambios en la intensidad de las bandas durante el proceso de lavado (ver también tabla 3.8). Las bandas a  $1582\text{ cm}^{-1}$  y  $1341\text{ cm}^{-1}$ , del espectro de la muestra del primer lavado se asignan a los modos tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ , y presentan con una separación de frecuencia  $\Delta\nu = 241\text{ cm}^{-1}$  indicando la formación de un compuesto monodentado con el grupo carboxilo. Pero si se considera que las bandas anchas alrededor de  $1582\text{ cm}^{-1}$  y entre  $1384\text{ cm}^{-1}$  y  $1341\text{ cm}^{-1}$  pueden contener información adicional de especies bidentadas quelantes y punte del carboxilo, en el sistema existen tanto especies monodentado como bidentados que el ir avanzando en el proceso de lavado se fortalece uno de ellos como se observa en la figura 3.21.

Tabla 3.8. Bandas representativas del espectro de IR del sólido obtenido de la suspensión de acetato de cinc: (a) sin lavado, (b) primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado.

ACETATO DE CINCO PH 8.4				
Sin lavado Bandas $\text{cm}^{-1}$	1er lavado Bandas $\text{cm}^{-1}$	2do lavado Bandas $\text{cm}^{-1}$	3er lavado Bandas $\text{cm}^{-1}$	Asignación
3593				$\nu$ (OH)
3483	3446	3419	3404	$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NH}_3$ )
3329	3337	3348	3392	$\nu_{\text{s}}$ ( $\text{NH}_3$ )
1611				$\nu$ (CO) + $\delta$ (HOH) + $\delta$ ( $\text{NH}_2$ )
1581	1582	1538	1582	$\nu_{\text{as}}$ (COO)
1553				
1385	1384	1382	1384	$\nu$ ( $\text{NO}_3$ ), $\delta_{\text{s}}$ ( $\text{CH}_3$ )
1330	1341			$\nu_{\text{s}}$ (COO)
	1291			$\delta_{\text{s}}$ ( $\text{NH}_3$ )
		1124		$\nu_{\text{t}}$ (C-O)
1026	1051	1050	1024	$\nu$ ( $\text{NO}_3$ ), $\rho_{\text{r}}$ ( $\text{CH}_3$ )
	1026			
	939			$\nu$ (CC), $\nu$ ( $\text{NO}_3$ )
899		878	878	$\nu_{\text{s}}$ (CCN) $\delta$ (ONO)
860	824			
763	769			$\rho_{\text{r}}$ ( $\text{NH}_3$ )
675	680	670	667	$\rho_{\text{w}}$ (COO) y $\pi$ (COO) $\pi$ (CCO) / $\pi$
609	619	622	624	(CH)
516	566	562	562	$\nu$ (Zn-O)
			446	$\rho_{\text{t}}$ ( $\text{NH}_3$ )

En el espectro de la muestra del segundo lavado aparecen las bandas a  $1538 \text{ cm}^{-1}$  y  $1382 \text{ cm}^{-1}$ , con una separación de frecuencia de  $\Delta\nu = 156 \text{ cm}^{-1}$  indicando la presencia de un enlace bidentado. La muestra correspondiente al tercer lavado presenta en su espectro una separación de las bandas, asociadas al grupo funcional  $\text{COO}^-$ , de  $\Delta\nu = 198 \text{ cm}^{-1}$  ya que el  $\nu_{\text{as}}$  se puede asociar a la banda ubicada a  $1582 \text{ cm}^{-1}$  y el  $\nu_{\text{s}}$  a la que se encuentra a  $1384 \text{ cm}^{-1}$ , indicando que el ion acetato se coordina al metal conformando una estructura puente y/o iónica a medida que se avanza en el proceso de lavado [34].

La banda a  $1124 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo  $\nu(\text{CO})$ , y la ubicada a  $622 \text{ cm}^{-1}$  se puede asociar a los modos  $\pi(\text{COO}) + \pi(\text{CH})$ . En la zona entre  $1000 \text{ cm}^{-1}$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$  se presentan cambios muy evidentes relacionados con la aparición de nuevas bandas así como con el aumento en la intensidad de las existentes a medida que se avanza en el proceso de lavado. Las bandas a  $\sim 562 \text{ cm}^{-1}$ , segundo y tercer lavado, y  $446 \text{ cm}^{-1}$ , para el tercer lavado, se indican de manera evidente la presencia del enlace Zn-O; el desplazamiento de las bandas de absorción se puede justificar con base en la evolución de la morfología de las partículas, figura 3.33.

### 3.3.2. Fases cristalinas

Para conocer las fases cristalinas presentes en los sólidos obtenidos de las diferentes etapas de lavado, y su evolución a medida que se avanza en el proceso, se utilizó difracción de rayos X y los resultados se indican a continuación.

#### 3.3.2.1. Precursor sulfato de cinc

Los precipitados que se conforman a medida que se avanza en el proceso de lavado presentan diferentes fases cristalinas. En la figura 3.22 se indican los difractogramas de rayos X obtenidos para la muestra sólida sintetizada a pH 8.6 sin lavado, figura 3.22 (a) que ya fue analizada previamente y las que corresponden a las diferentes etapas del proceso de lavado, figuras 3.22 (b), (c) y (d) se observa que a medida que se avanza en el proceso de lavado se forman compuestos como el  $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8(2H_2O)$  (PDF 24 1460) y  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4 H_2O$  (PDF 44 0673), poniendo en evidencia la dificultad de eliminar el ion  $SO_4^{2-}$  durante el proceso de lavado.

Observando la figura 3.22 (d), difractograma de la muestra sólida correspondiente al de tercer lavado, las principales fases cristalinas son el  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 5H_2O$  (PDF 39 0688) y el ZnO (PDF 80 0075). Esto lleva a concluir, que independientemente del proceso de lavado, siempre están presentes en la muestra sólida principalmente un sulfato básico de cinc y fases no identificadas, adicionalmente a las fases cristalinas de compuestos de cinc que se indican en los difractogramas correspondientes; en la muestra sólida del tercer lavado, donde esta presente la fase de interés, no aparecen fases sin identificar lo que lleva a, considerar que esta última puede ser un precursor que favorece la formación de la cincita durante el proceso de lavado.

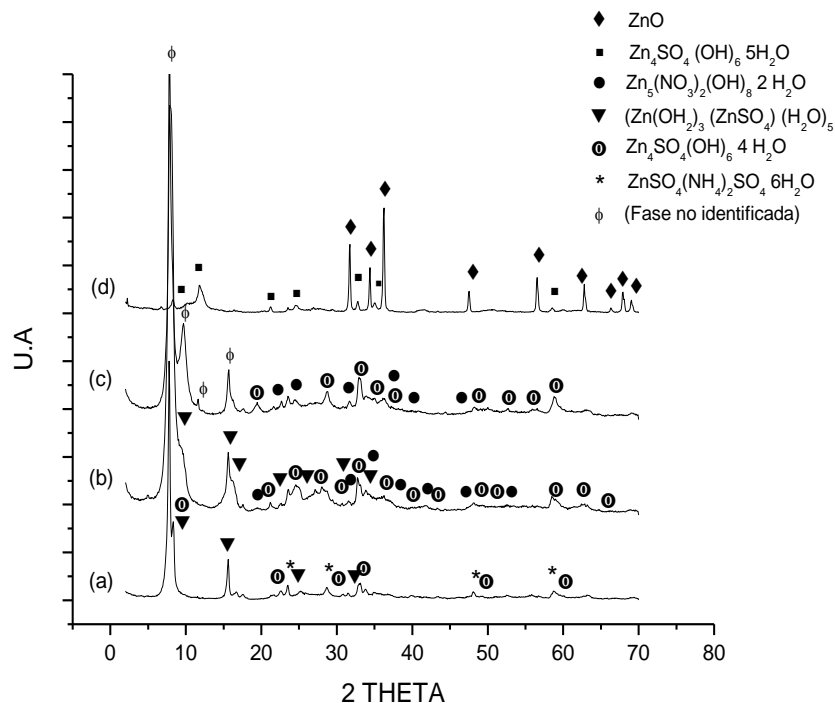


Figura3.22. Difractogramas de rayos X de muestras sólidas obtenidas del sistema Sulfato de cinc, a pH 8.6, y sometidas al proceso de lavado: (a) Sin lavado, (b) primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado.

### 3.3.2.2. Precursor acetato de cinc

Para el precursor  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  se presentan en la figura 3.23 los difractogramas donde se analizan las fases cristalinas presentes en muestras sólidas que se han obtenido a medida que se avanza en el proceso de lavado. En el difractograma de la figura 3.23 (b) empiezan a ser evidentes los picos de difracción característicos del ZnO (PDF 36 1451), además de los que corresponden a las siguientes fases cristalinas :  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (PDF 48 1066) y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{NH}_3$  (PDF 45-5930). Las fases presentes en el sólido correspondiente al segundo lavado son: ZnO (PDF 79 2205),  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (PDF 48 1066) y para la muestra del tercer lavado: ZnO (PDF 79 2205),  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (PDF 48 1066) y  $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)(\text{OH})_8 \cdot 2\text{NH}_3$  (PDF 45-5930).

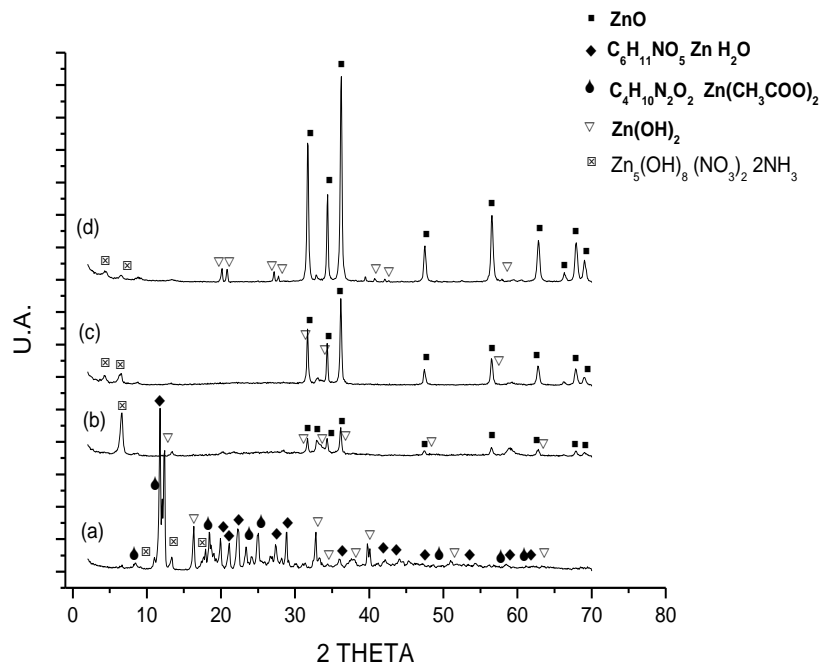


Figura 3.23. Difractogramas de rayos X de muestras sólidas obtenidas del sistema de acetato de cinc 0.34M, a pH 8.4; y que fueron sometidos al proceso de lavado: (a) Sin lavado, (b) primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado.

A diferencia de los otros difractogramas estudiados, el de la figura 3.23 (d) es el que presenta más definidos los picos característicos de ZnO con estructura Wurtzita, cincita (PDF 79 2205), siendo además esta la fase cristalina más importante presente en el sólido; como se verá más adelante ella presenta la morfología buscada, figura 3.33.

En el difractograma también se destaca la presencia del  $Zn(OH)_2$  (PDF 48 1066). La formación del ZnO (PDF 79 2205), se ve favorecida por la efectividad que presenta la acción cizalla para inducir descomposiciones químicas y/o transformaciones [18], que se generan durante la redispersión del sedimento al utilizar el equipo de alta cizalla a 10000 rpm.

### 3.3.3. Análisis térmico (ATD / TG)

Con esta técnica se determina las principales reacciones que ocurren al someter la muestra a tratamiento térmico, las cuales pueden ser de naturaleza exotérmica o endotérmica. Las curvas simultáneas de ATD y TG, correspondientes a muestras sólidas provenientes de los diferentes precursores, se indican a continuación.

#### 3.3.3.1. Precursor sulfato de cinc

En la figura 3.24 se muestra la curva de ATD de la muestra sólida obtenida del sistema con sulfato de cinc y que corresponde al último lavado. En ella se presenta un pico endotérmico a  $\sim 90^\circ\text{C}$ , asociado a pérdida de masa, y que da información sobre la salida del agua de coordinación, agua fisisorbida en la muestra [36].

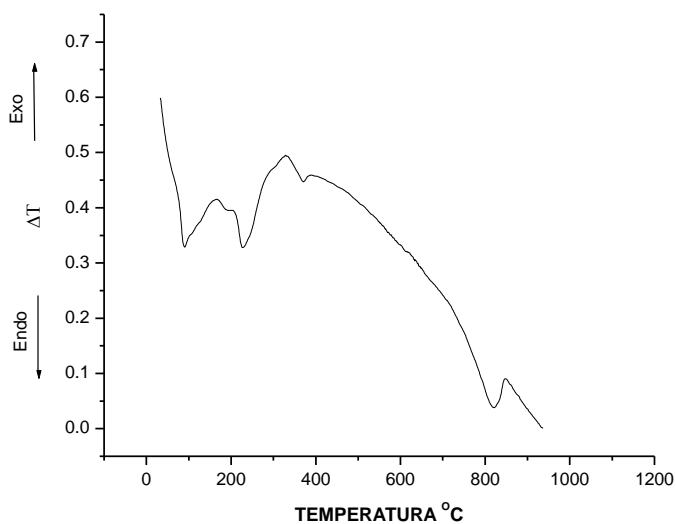


figura 3.24. curva de atd de la muestra sólida obtenida del sistema con sulfato de cinc correspondiente al tercer lavado.

Un segundo pico, también endotérmico, aparece a una temperatura de 227 °C y da información sobre la salida del agua de cristalización, agua involucrada con la estructura de la muestra, y del NH<sub>3</sub> de alguna sal de amonio que exista en el sólido. El tercer pico endotérmico que se observa está a 370 °C, y que corresponde a una reacción con una imperceptible pérdida debe indicar una transformación de fase.

En los difractogramas de rayos X de la figura 3.22 se encuentra presente el compuesto Zn<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O, en muestras de primer y segundo lavado, que se puede descomponer al tratar térmicamente la muestra de acuerdo a la siguiente reacción:

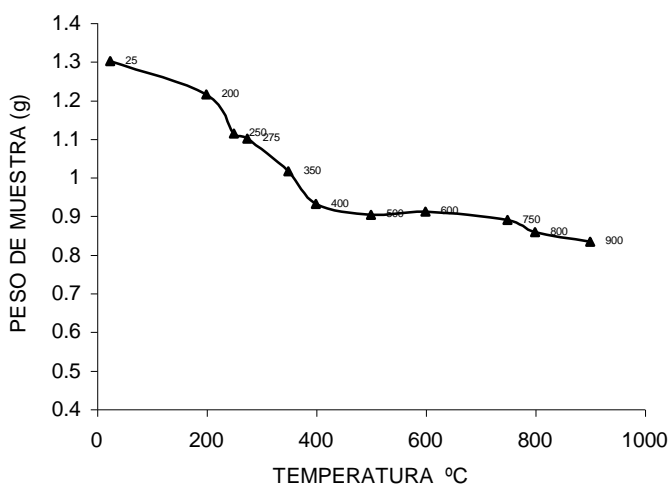
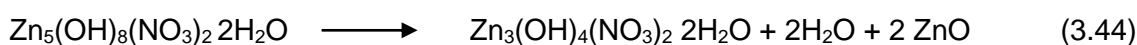


Figura 3.25. Curva de TG de la muestra sólida obtenida del sistema de sulfato de cinc correspondiente al tercer lavado de la misma.



Por otro lado, la descomposición de los sulfatos básicos de cinc presentes en los difractogramas de rayos X de la figura 3.22, y por lo tanto la liberación de  $\text{SO}_4^{2-}$ , se debe presentar con una pérdida significativa de masa por lo que el último pico endotérmico, ubicado a  $817^\circ\text{C}$ , debe dar información sobre esta reacción de descomposición. Una característica a destacar de la curva de ATD de la figura 3.24, es la gran variación de la línea de base lo que indica que se activan los mecanismos de difusión y por lo tanto la sinterizadas.

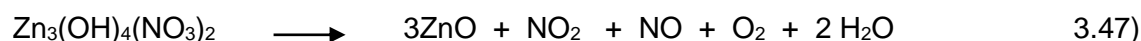
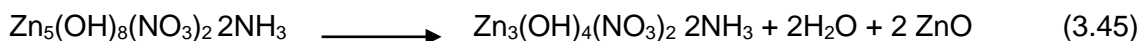
En la figura 3.25 se presenta la curva de TG de la muestras sólida obtenida del sistema sulfato de cinc del de tercer lavado. En ella es evidente la pérdida de peso significativa que experimenta la muestra entre  $200^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ ; como se indico para la curva de ATD de esta muestra, esta pérdida de masa puede corresponder a la salida de agua de coordinación, agua estructural.

Desde  $400^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$  se presenta una pérdida de masa no tan significativa como la anterior, siendo mayor al final de la curva, alrededor de los  $800^\circ\text{C}$  lo que debe representar la salida de los  $\text{SO}_4^{2-}$  de la muestra sólida.

### 3.3.3.2. Precursor acetato de cinc

La curva de la figura 3.26 muestra los resultados de ATD para una muestra sólida del sistema acetato de cinc del tercer lavado; se observan unos pequeños picos endotérmicos alrededor de  $100^\circ\text{C}$  que se pueden asociar a la salida de agua de coordinación de la muestra. Otros picos endotérmicos pequeños, entre  $100$  y  $200^\circ\text{C}$ , pueden representar la liberación de  $\text{NH}_3$ .

Según los resultados de DRX de estas muestras, figura 3.23, el compuesto presente es el  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  que se puede descompone así [31]:



Generándose como productos de las reacciones un hidroxí-nitrato de cinc, más agua y  $\text{ZnO}$ , así como la liberación de  $\text{NH}_3$ , entre  $100$  y  $200^\circ\text{C}$ , tal como se indicó anteriormente.

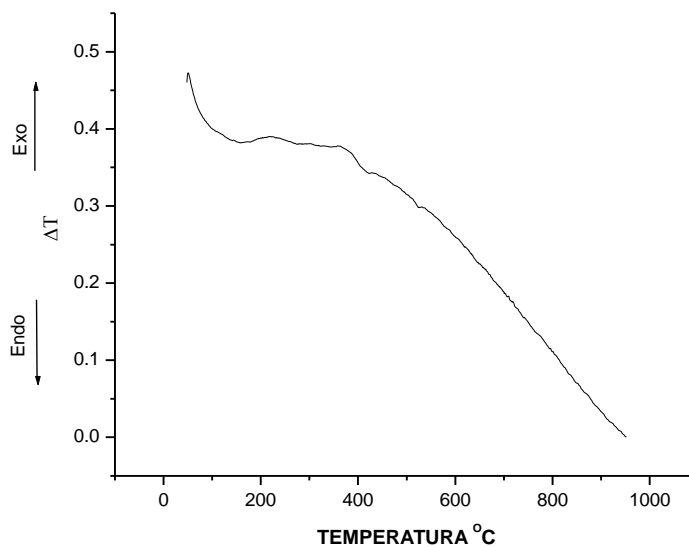


Figura 3.26. Curva de ATD de la muestra sólida obtenida del sistema acetato de cinc correspondiente al tercer lavado.

Los pequeños picos exotérmicos que aparecen cerca de los  $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  pueden corresponder a la descomposición de los nitratos, (ec. 3.46) lo que permitirá la formación de ZnO que según los difractogramas de rayos X de la muestra sólida obtenida del tercer lavado, presenta una estructura intermedia entre la Wutzita y la cincita.

La transformación final a ZnO (cincita) se produce alrededor de los  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , según la figura 3.26 de ATD, y puede representarse utilizando las ecuaciones 3.46 y 3.47. Es de nuevo evidente en la figura 3.26 la gran variación de la línea de base debido a que se activan los mecanismos de sinterización. En la figura 3.27 se muestra la curva de TG correspondiente a la muestra sólida obtenida del tercer lavado. El primer pico endotérmico, aproximadamente a los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , está asociado a una pérdida de masa debido a la salida de agua. Entre  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $275\text{ }^{\circ}\text{C}$  se presenta una segunda pérdida notable de masa, debido a la descomposición de los compuestos orgánicos que aún existen en la muestra o a los de los nitratos, considerando los resultados de las graficas de ATD.

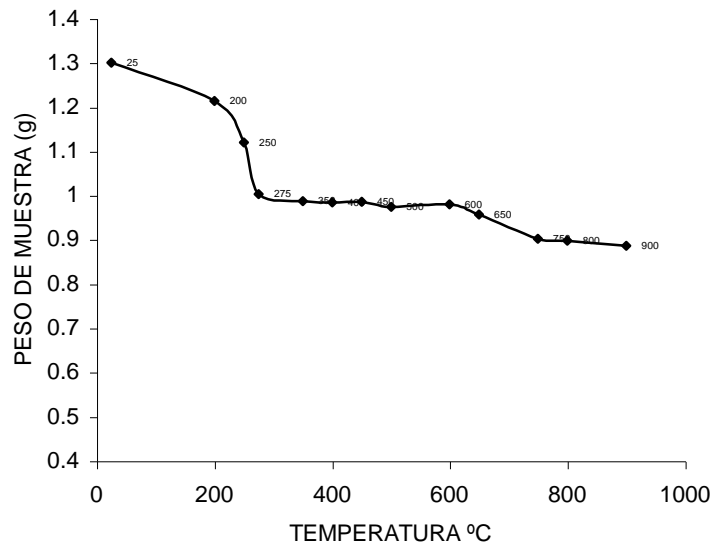


Figura 3.27. Curva de TG de la muestra sólida obtenida del sistema de acetato de cinc correspondiente al tercer lavado.

### 3.3.4. Tamaño y morfología de las partículas

La interacción entre o con las partículas, por ejemplo durante la sinterización de las mismas, se ve afectada cuando se reduce el tamaño de las partículas; es por ello que el tamaño es una de las características más importantes de ellas. Por otro lado, la forma de las partículas determina la uniformidad de la microestructura del cuerpo sinterizado por lo que constituye en otro parámetro importante de las características del polvo cerámico. A continuación se presenta el resultado de la caracterización de los sólidos después del proceso de lavado, centrandó el interés en el tamaño y forma de las partículas.

### 3.3.4.1. Precursor sulfato de cinc

La figura 3.28 ilustra la morfología y el tamaño de partícula de los polvos sintetizados a partir de suspensiones obtenidas a pH 6.4, figura 3.28 (a), y pH 9.1, figura 3.28 (b) y que fueron sometidos al proceso de lavado. La figura 3.28 (a) muestra aglomerados de partículas con forma irregular y un tamaño de  $\cong 2\mu\text{m}$ . Se observó que a medida que se avanzaba en el proceso de lavado, la muestra obtenida a pH 6.4 no cambian en forma ni en su tamaño manteniendo las características que muestra la figura 3.15 (a), donde el sólido no tenía ningún proceso de lavado.

Para el caso del sólido correspondiente a la suspensión a pH 9.1, figura 3.28 (b), se observa una mezcla de partículas algunas de las cuales tienen forma de plaqueta, con un tamaño de  $\cong 1\mu\text{m}$ , y otras con forma irregular. Esta muestra obtenida de la suspensión del tercer lavado si presenta cambios en su morfología si se compara con la figura 3.15 (c), donde la morfología de las partículas, sin lavar, era irregular.

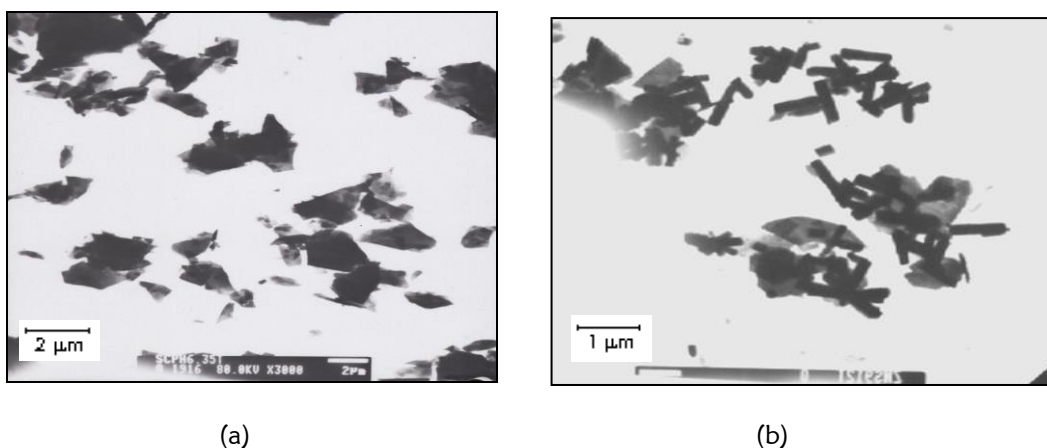


Figura 3.28. Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas del tercer lavado y que corresponden al sistema sulfato de cinc 0.34 M a diferentes valores de pH: (a) 6.4 y (b) 9.1.

La figura 3.29 ilustra la evolución de la morfología de las partículas de la muestra, obtenida a pH 8.6, durante el proceso de lavado. En la figura 3.29 (a) se observa que la morfología del sólido después de haberle realizado el primer lavado, no es totalmente irregular y forma aglomerados de un tamaño de  $\cong 2\mu\text{m}$ . Al someter la muestra a un segundo lavado, figura 3.29 (b), las partículas empiezan a adquirir cierta morfología y conforman aglomerados con un tamaño de  $\cong 2\mu\text{m}$ .

Al culminar el proceso de lavado de la muestra, las partículas adquieren una morfología definida, tipo plaqueta, y un tamaño de  $\cong 1\mu\text{m}$ . Lo anterior indica que la morfología de las partículas y su tamaño se van modificando a medida que se avanza en el proceso de lavado. El proceso como el desgaste químico de las partículas, debido a la interacción soluto-solvente, disolución y recristalización deben ser los responsables de esta transformación.

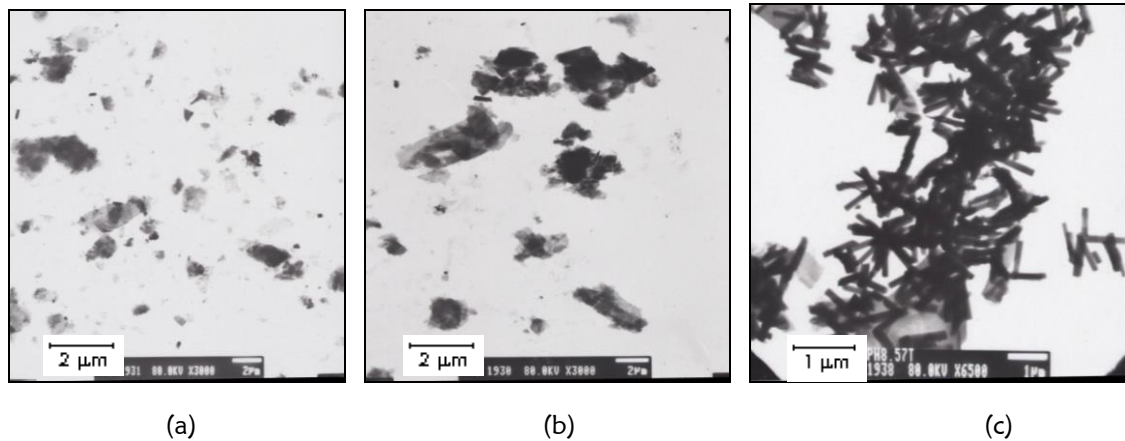


Figura 3.29. Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas del sistema sulfato de cinc 0.34M sintetizadas a pH 8.6 y sometidas a: (a) primer lavado, (b) segundo lavado y (c) tercer lavado.

### 3.3.4.1. Precursor acetato de cinc

Las fotografías de la figura 3.30 corresponden a muestras sólidas del sistema  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0.01M, a pH 7.6 y 8.4, sometidas al proceso de lavado. Las partículas obtenidas a pH 7.6, figura 3.30 (a), no presentan una morfología específica y están muy aglomeradas, con un tamaño de partícula de  $\cong 500\text{nm}$ . Para la muestra de pH 8.6, figura 3.30 (b), las partículas empiezan a presentar menor aglomeración y una forma un poco más definida.

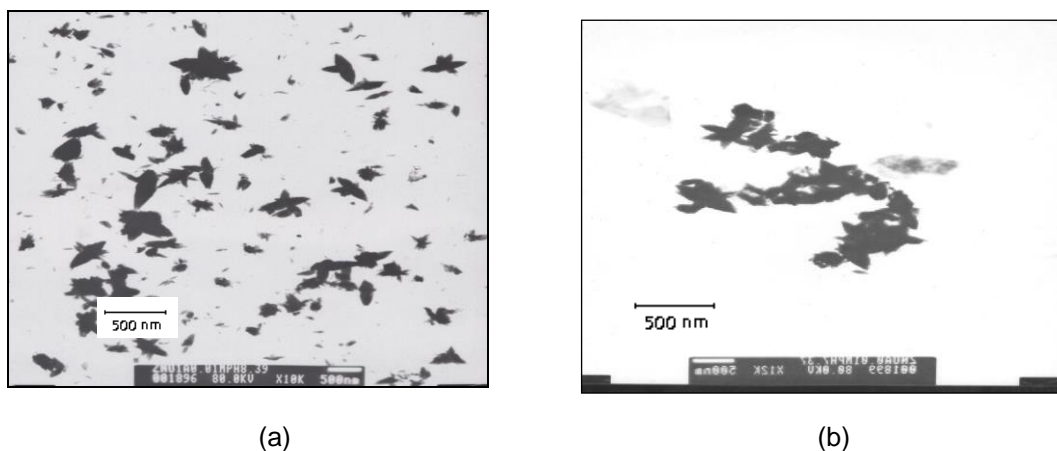


Figura 3.30. Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas del sistema acetato de sintetizadas a : (a) pH 7.6 y (b) pH 8.4 y que fueron sometidas al proceso de lavado.

La morfología y el tamaño de las partículas para la muestra sólida obtenida del sistema  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0.1M, y pH 7.6, se ilustra en la figura 3.31 (a) donde se observa que las muestras sometidas a un proceso de lavado van adquiriendo cierta morfología y formando aglomerados de partículas con un tamaño de  $\cong 1 \mu\text{m}$ .

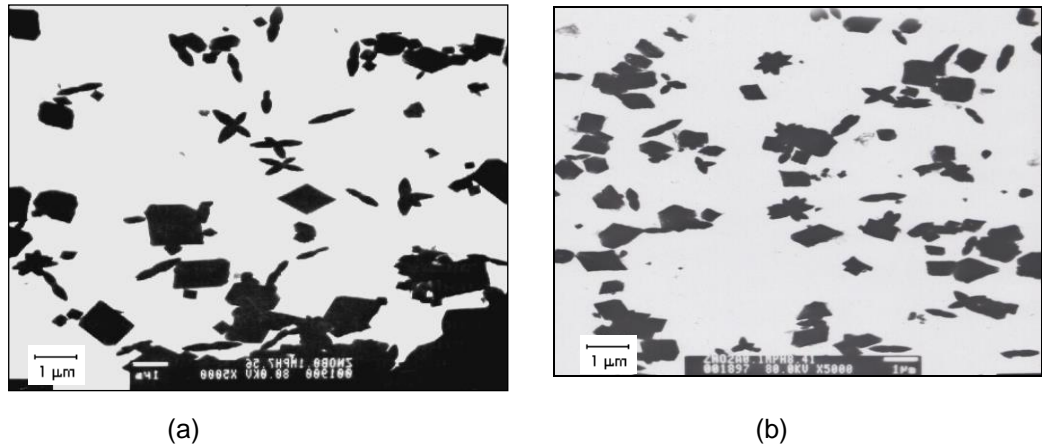
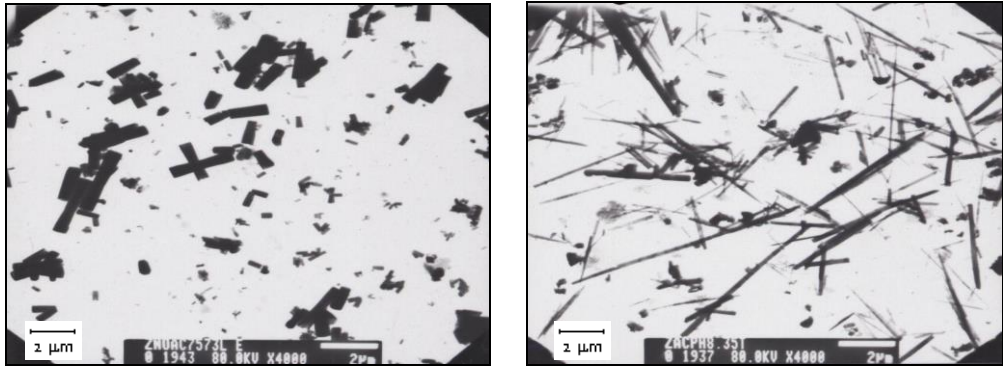


Figura 3.31. Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas del sistema acetato de cinc 0.1M sintetizadas a: (a) pH 7.6y (b) pH 8.4 y que se sometieron a un proceso de lavado.

A pesar de que la muestra obtenida del sistema  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0.1M a pH 8.4 sin lavado (figura 3.13), la fase mayoritaria es el  $\text{ZnO}$ , y se mantiene durante el proceso de lavado, no se obtiene la morfología acicular deseada.

La figura 3.32 (a) ilustra la morfología y el tamaño de partícula de una muestra de acetato de cinc 0.34M, a pH 7.6, sometida a un proceso de lavado. En ella se observa que la forma de las partículas es mucho más definida, no se presenta tanta aglomeración entre ellas y el largo de las partículas es de  $\cong 2 \mu\text{m}$ . Al aumentar el pH a 8.4 y someter la suspensión al proceso de lavado, la morfología de las partículas se hace más definida, obteniéndose la morfología acicular al finalizar el proceso de lavado.



(a)

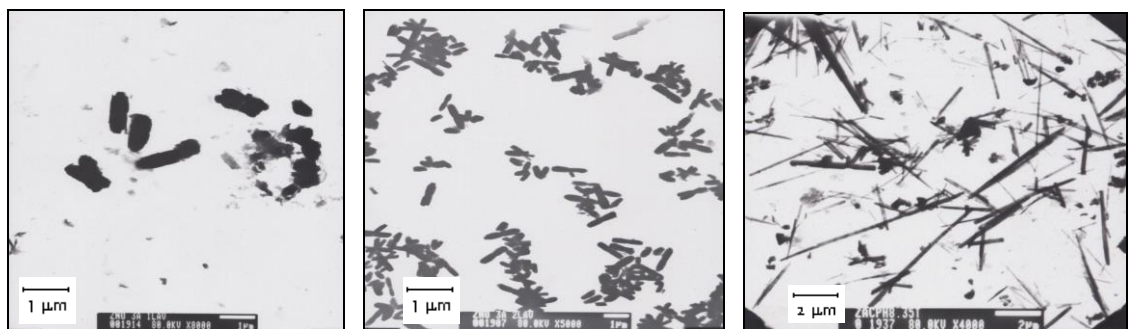
(b)

Figura 3.32. Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas del sistema acetato de cinc 0.34M Sintetizadas a: (a) pH 7.6 y (b) pH 8.4 y sometidas a un proceso de lavado.

En la figura 3.33 se ilustra la evolución de la morfología de las partículas al someter la suspensión obtenida a pH 8.4 al proceso de lavado. La figura 3.33 (a), muestra la morfología las partículas que resultan del primer lavado, las cuales presentan gran aglomeración y un tamaño de  $\cong 1 \mu\text{m}$ . La fotografía de la figura 3.33 (b) corresponde a partículas del segundo lavado, algunas de las cuales ya presentan morfología acicular, la aglomeración es menor y largo de la partícula es de  $\cong 1 \mu\text{m}$ .

En la muestra correspondiente al tercer lavado, sus partículas presentan claramente la forma acicular, con un tamaño nanométrico, aunque el largo de las pequeñas fibras es del orden de las micras, y existen pequeños aglomerados.

Según del difractograma de rayos x, de la figura 3.23, esta muestra contiene ZnO, como fase mayoritaria, y un nitrato básico que se eliminó realizándole al sólido un tratamiento térmico de acuerdo a los resultados del análisis térmico, ATD/TG, de la muestra de interés.



(a)

(b)

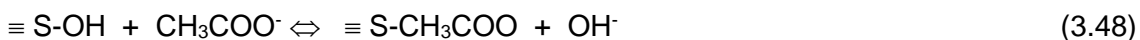
(c)

Figura 3.33. Fotografías obtenidas con MET de muestras sólidas obtenidas del sistema acetato de cinc 0.34M, a pH 8.4 sometidas a procesos de lavado: (a) primer lavado, (b) segundo lavado y (c) tercer lavado.

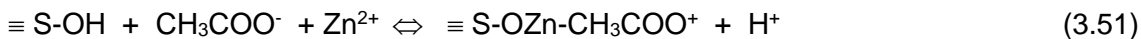
### 3.3.5. Modelo propuesto para justificar las transformaciones de fase durante el proceso de lavado con agua

Con la utilización del método de precipitación controlada se obtienen partículas con un tamaño y una morfología definida, tal como se observó al analizar las muestras obtenidas para los diferentes precursores utilizados (figuras 3.29 y 3.30). El método presenta diferentes etapas una de las cuales considera el filtrado, redispersión y envejecimiento en el solvente para este caso el agua destilada, dando lugar a diferentes reacciones químicas y transformaciones estructurales por la interacción soluto-disolvente, generando fenómenos como ataque químico, recristalización y redisolución de la fase sólida.

En el ataque químico el solvente tiene una gran influencia sobre la formación de la fase sólida, y se considera la adsorción, la base de una serie de procesos físico-químicos que ocurren en la superficie del sólido. La formación de complejos ocurre por las reacciones que se desarrollan durante el proceso de precipitación, favoreciéndose la formación de especies químicas que la combinan un átomo central, catión, con un ligando, anión o molécula, que posea electrones libres [42]. En el caso en el que existan ligandos en la solución, estos pueden reemplazar a grupos superficiales generando con ello un intercambio de ligandos, originando reacciones de adsorción que conducen a la formación de complejos superficiales del siguiente tipo:



donde  $\equiv \text{S}$  representaría un sitio superficial. Cuando la primera esfera de coordinación del complejo metálico contiene ligandos, la incorporación de otras especies permiten la formación de complejos ternarios de acuerdo a las siguientes reacciones [18]:



Otros tipos de reacciones superficiales están relacionadas con la redisolución de la fase sólida y el ataque químico por parte del disolvente, que pueden ocasionar la liberación de productos, teniendo en cuenta el pH de la disolución como variable importante. Si los ligandos que están en disolución se intercambian con el hidroxilo superficial, o con el ligando que exista en la superficie del sólido, se deben presentar reacciones superficiales que faciliten el desprendimiento de compuestos metálicos superficiales o del catión.



El  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y el  $\text{SO}_4^{=}$ , que se generan de la disociación del  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y  $\text{ZnSO}_4^{=}$ , respectivamente, participan en el proceso de intercambio de ligandos conjuntamente con el  $\text{Zn}^{2+}$  favoreciendo la formación de complejos superficiales como se observa en la figura 3.34. Teniendo en cuenta que el  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y  $\text{SO}_4^{=}$  que se adsorbe puede formar un enlace bidentado o monodentado, tal como se observó en los espectros de las figura 3.19 y 3.21, se podría conformar una estructura como la que se indica en la figura 3.29 y 3.34.

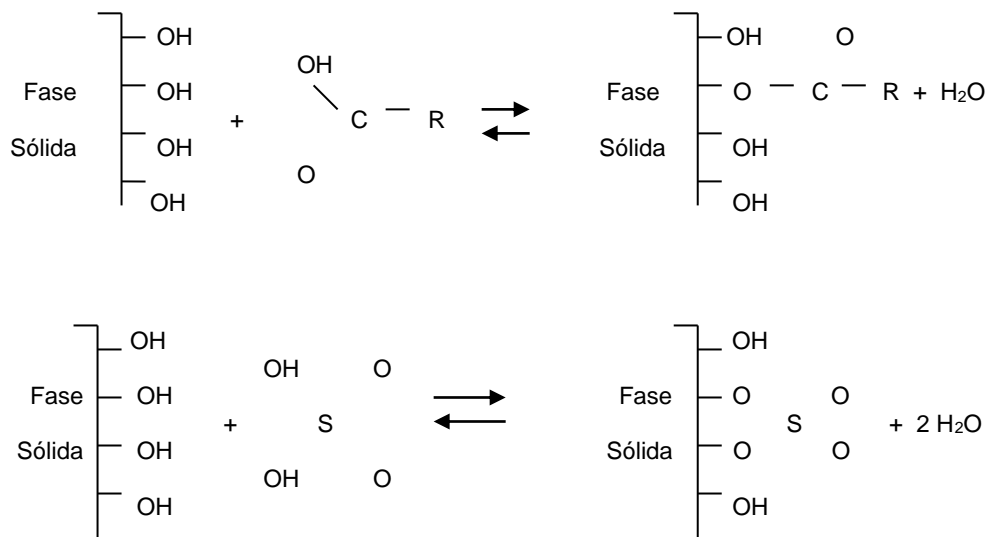
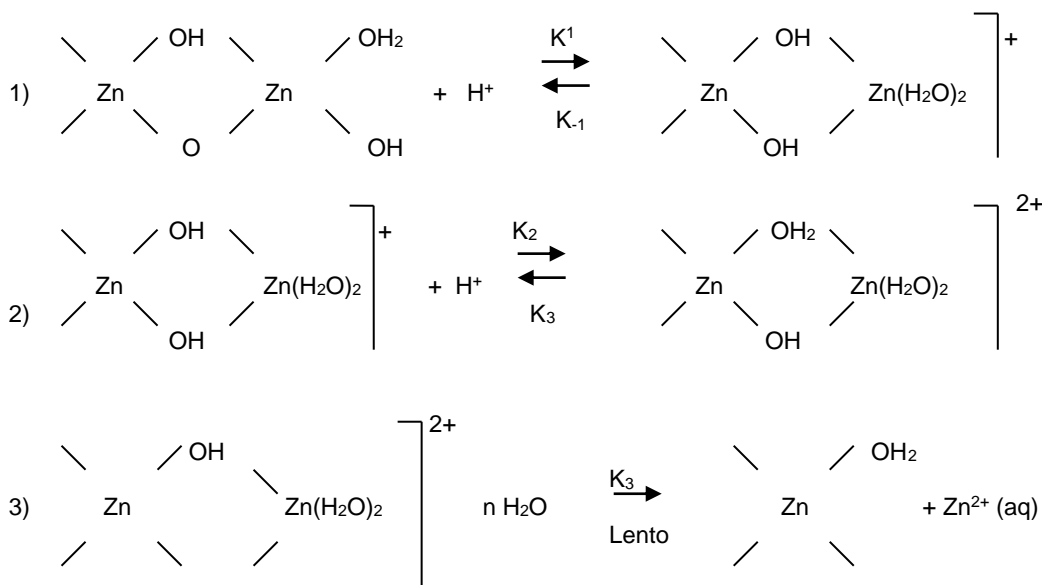
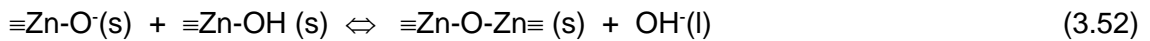


Figura 3.34. Estructuras que se conformaría en la superficie de los coloides presentes en las suspensiones por el intercambio de ligandos ocasionando por el  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (a) y el  $\text{SO}_4^{=}$  (b).

Si la redisolución fuera promovida por protones, éstos se enlazarían a los grupos hidroxilos, o a los aniones, polarizando el enlace existente entre el ion metálico y el anión, debilitando y promoviendo el desprendimiento de especies metálicas de acuerdo a la siguiente reacción:



Por otro lado, durante el efecto de lavado la redispersión de la fase sólida se realiza utilizando un efecto cizalla que puede ocasionar la activación de la superficie dando origen a superficies muy reactivas que acelerarían las reacciones entre la fase sólida y su entorno. Como ya se mencionó, durante el envejecimiento ocurre la interacción entre soluto y el disolvente por lo que al redispersar el sedimento en agua los ligandos tenderían a adsorberse, y formar complejos superficiales, más fácilmente dando origen a formación de puentes de oxígeno a través de la siguiente reacción:



Sin embargo, por el ataque químico y el debilitamiento de los enlaces cinc-anión por la acción de los dipolos del agua, puede ocurrir el desprendimiento del catión con la formación inicialmente de un complejo activado tal como se indica en la siguiente reacción [18]:



donde  $n_i$  sería el número de moléculas de agua, el \* indicaría el complejo activado y  $\equiv\text{S-O}_i^{\cdot}$  la especie residual.

Por lo tanto, a medida que se avanza en el proceso de filtrado, redispersión y envejecimiento con agua se va desarrollando el efecto del ataque químico y disolución produciéndose el desprendimiento de iones de cinc permitirán la conformación de especies acuó, hidroxó u oxo que interaccionan dando origen a embriones y núcleos. Es por ello que la nueva fase sólida, que se va conformando debe ser rica en  $\text{OH}^{\cdot}$  y  $\text{O}_2^{\cdot}$  lo que conduce a la formación del hidróxido de cinc y finalmente al óxido como se observa en los difractogramas de la figura 3.46 y 3.47.

Con base en lo enunciado y en los resultados de los difractogramas de DRX, para los precursores utilizados (figura 3.22 y 3.23), se concluye que al término del proceso de lavado se favorece la formación del ZnO. Lo anterior se puede explicar utilizando las teorías de intercambio de ligandos y/o la redisolución promovida por protones, ya que el proceso de lavado se van desprendiendo especies de  $\text{Zn}^{2+}$  que llevan a la formación o a la recristalización de la fase de interés; esto es más evidente para el precursor acetato de cinc (figura 3.23) que para el sulfato de cinc (figura 3.22).

Otro fenómeno que puede ocurrir durante el proceso de lavado es el de la disolución incongruente, figura 3.35, tal que partiendo de sitios superficiales activos se va formando sobre la partícula coloidal una caparazón de un nuevo compuesto de cinc que sería principalmente ZnO [42].

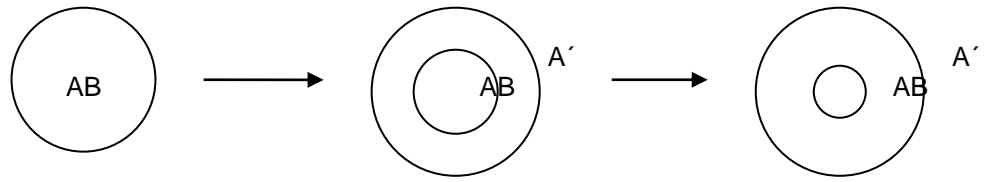


Figura 3.35. Esquema ilustrativo de la disolución incongruente donde AB representan un compuesto de cinc y A' al ZnO

### 3.4. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS DE CAUCHO

Antes de entrar de lleno en el tema de la caracterización de las mezclas de caucho, es necesario mencionar algunos aspectos relacionados con el diseño de experimentos que se requiere realizar para obtener resultados representativos y confiables de una serie de ensayos, que consideran gran cantidad de muestras y donde diversos parámetros entran en juego. La experimentación forma parte natural de la mayoría de las investigaciones científicas e industriales, en muchas de las cuales los resultados del proceso de interés se ven afectados por la presencia de distintos factores, influencia que en algunas ocasiones es de interés estudiar y que suele estar oculta por la variabilidad de los resultados.

Los modelos de "Diseño de experimentos" son modelos estadísticos clásicos cuyo objetivo es averiguar si unos determinados factores influyen en la variable de interés y, si existe influencia de algún factor, cuantificarla. La forma tradicional de experimentación, para realizar el estudio de estos problemas, se basaba en analizar los factores uno a uno, es decir, variar los niveles de un factor manteniendo fijos los demás.

Los diseños factoriales  $2^k$  son diseños en los que se trabaja con  $k$  factores, todos ellos con dos niveles (se suelen denotar + y -). Estos diseños son adecuados para tratar el tipo de problemas descritos porque permiten trabajar con un número elevado de factores y son válidos para estrategias secuenciales. Si  $k$  es grande, el número de observaciones que necesita un diseño factorial  $2^k$  es muy grande ( $n = 2^k$ ) y es por este motivo que las fracciones factoriales  $2^{k-p}$  son muy utilizadas. Estas últimas son diseños con  $k$  factores, a dos niveles, que mantienen la propiedad de ortogonalidad de los factores y donde se suponen nulas las interacciones de orden alto (se confunden con los efectos simples). Es por esto que para su utilización solo se necesitan  $2^{k-p}$  observaciones (cuanto mayor sea  $p$  menor sería el número de observaciones requeridas pero se generaría una mayor confusión entre los efectos); es por ello que el diseño factorial fraccionario  $2^{k-p}$  se usa en experimentos de escrutinio para identificar con rapidez, y de manera eficiente, el subconjunto de factores que son activos, además de para obtener alguna información sobre la interacción.

Debido a lo anterior, la década de los 80's Genichi Taguchi propuso la utilización de fracciones factoriales, con factores a tres niveles, en problemas de control de calidad industrial. El método Taguchi diseñado para garantizar procesos de calidad, donde la metodología permite reducir los costos emanados de la experimentación [37].

La combinación secuencial de estos diseños, a través del plegamiento, es una forma eficaz de obtener información extra acerca de las interacciones. El método que resuelve ambos problemas es el ANOVA (análisis de varianza), aunque tiene algo más ya que éste es un método que permite comparar medidas en diversas situaciones, condición muy ligada, al diseño de experimentos y, de alguna manera, es la base del análisis multivariante.

Para el estudio de las propiedades mecánicas de las muestras de caucho en este trabajo, se utilizó el diseño de experimentos de Taguchi, método que se utiliza normalmente en la industria del caucho; en la tabla 3.9 se indica el número de variables frente a el factorial (número de experimentos) [37].

Tabla 3.9. Numero de variables en función del factorial

N° DE VARIABLES	FACTORIAL
2	4

En la tabla 3.10 se muestra el esquema del diseño donde se especifica qué variables y qué niveles, de cada una de estas variables, se desea evaluar. Para evitar trabajar con las variables independientes expresadas en partes en peso, por 100 partes de caucho, se introducirá el concepto de nivel el cual se codifica con valores arbitrarios, tal como se indica en la tabla 3.10, donde phr significa peso en 100 partes de caucho.

Tabla 3.10. Numero de factores

FACTOR	NIVEL (-)	NIVEL (+)
ZnO	ICOBANDAS	UNIVERSIDAD
SiO <sub>2</sub>	15 phr	50 phr

En la tabla 3.11 esta el diseño factorial de acuerdo al método Taguchi [37], utilizado en este trabajo, donde esta señalado el numero de variables y las respuestas, según el efecto y la interacción, calculadas empleando el método donde el signo “-” representa el nivel (-) y el signo “+” el nivel (+).

Tabla 3.11. Método Taguchi L2

N° DESIGNACIÓN DEL ENSAYO	Respuesta	
	1	2
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+

La interacción y la asignación de los factores en columna, se indican en la tabla 3.12. De acuerdo a esta información este diseño de experimento proporcionó un número determinado mezclas que permitieron, una vez realizados los ensayos de las propiedades a analizar, hacer cálculos con el fin de optimizar dicho proceso.

Tabla 3.12. Asignación de factores en columna

N° DESIGNACIÓN DEL ENSAYO	ZnO	SiO <sub>2</sub>	INTERACCIÓN 1 & 2
1	-	-	-
2	-	+	+
3	+	-	+
4	+	+	-

Para realizar los ensayos mecánicos a las láminas obtenidas de la vulcanización de las mezclas de caucho que se estudiaron, se conformaron probetas utilizando material de la lámina; las probetas fueron especialmente moldeadas para dicho fin.

Existen varios métodos de ensayo para determinar la calidad de los productos de caucho pero la tensión es sin duda alguna uno de los más importantes y el más utilizado en la industria. El valor del esfuerzo para cada incremento en la elongación, y en el punto de rotura, es calculado sobre la base del área de la sección transversal original de la probeta no sometida a esfuerzo, en la tabla 1 (anexo III) se presenta el efecto de este factor sobre la tensión, donde el mayor valor se registra para el SiO<sub>2</sub> (372.42) y el menor valor para la interacción entre los factores (154.9). En la misma tabla se puede observar el incremento en la respuesta a la tensión para los diferentes ensayos que se realizaron de acuerdo a la formulación descrita anteriormente (ver columna denominada RTA TENSIÓN tabla I anexo III), observándose que se presenta un incremento del 74% si se compara el ensayo 1 con el ensayo 3 donde tanto las cantidades de SiO<sub>2</sub> como de ZnO son las mismas. Pero al comparar el ensayo 2 con el ensayo 4, el incremento solo es del 1%; en esta condición la cantidad de SiO<sub>2</sub> se ha aumentado, no así la de ZnO y por ello no se puede apreciar la influencia del ZnO.

En la figura 3.36 se presenta el diagrama de respuesta a la tensión realizado de acuerdo a el efecto de nivel de la tabla 2 (anexo IV), donde se observa un importante incremento en el efecto cuando se agrega el ZnO sintetizado en la universidad y que presenta una morfología acicular su equivalente es el ZnO normalmente usado en la fabrica y que no presenta ninguna morfología esencial. Igualmente, se presenta una respuesta favorable para el caso en el que se incremento el SiO<sub>2</sub> de 15phr a 50phr. Para la interacción 1 & 2, el resultado es menor que para los casos anteriores.

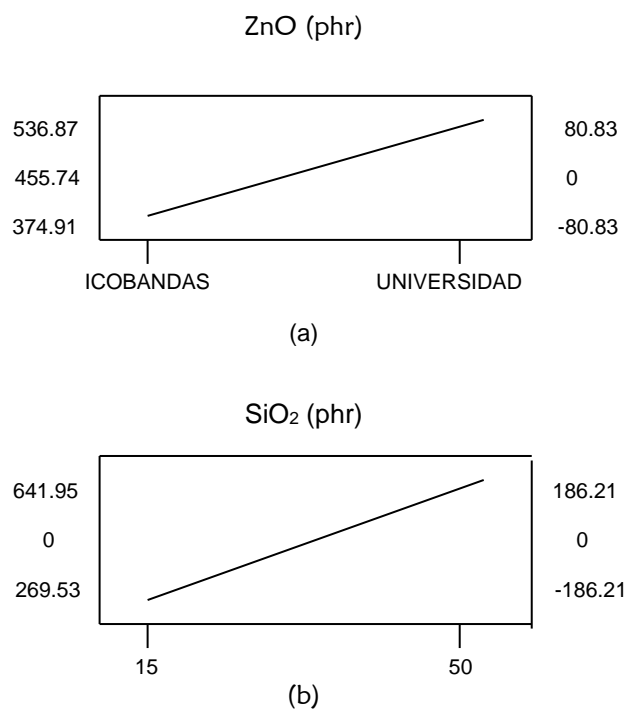


Figura 3.36. Diagramas de respuesta a la tensión para el ZnO, considerando su procedencia, (a) y para el SiO<sub>2</sub>, considerando la cantidad de óxido en la mezcla (b).

En la tabla 3 (anexo IV), se indica el análisis de varianza ANOVA [37] para la tensión donde se destaca que el mayor porcentaje de contribución corresponde al SiO<sub>2</sub> y que para este caso se presenta una pequeña diferencia entre la contribución del ZnO y la de la interacción entre los factores. Para este caso, el promedio de nivel se calculo con el uso de la siguiente expresión:

Promedio de nivel = [total suma (-) – total suma (+)] / No de observaciones

Y el % de contribución se determinó haciendo uso de la expresión:

% contribución = (promedio de nivel <sup>2</sup>) x 100 / suma total

Para el ensayo de desgarro, el caucho es estirado registrándose la resistencia a la rotura. Realizado el ensayo, en la tabla 4 (anexo V) se muestra el efecto del factor sobre el desgarro, observándose un efecto muy alto para el SiO<sub>2</sub> (69.69) y muy bajo para el ZnO (0.80), lo que indica la poca contribución de este óxido frente al desgarro.

Si se realiza el análisis individual de los ensayos se observa un incremento del 29% al pasar del ensayo 1 al ensayo 3, donde el contenido de SiO<sub>2</sub> es bajo (25phr). Lo contrario sucede al ver los resultados de los ensayos 2 y 4, donde hay una disminución en la respuesta al desgarro al incrementar la cantidad de SiO<sub>2</sub> en las muestras, esto impide que el efecto del ZnO sea percibo.

En la tabla 5, anexo VI, se presenta el efecto de nivel, donde el ZnO sintetizado en la universidad del Cauca presenta un efecto ligeramente más favorable si se compara con el ZnO que se utiliza normalmente por ICOBANDAS; el mayor incremento en el efecto se nota cuando se pasa de 15 phr de SiO<sub>2</sub> a 50 phr de SiO<sub>2</sub>. En la figura 3.37 se ilustra lo mencionado anteriormente.

La tabla 6, anexo VI, presenta la ANOVA para el desgarro reiterándose que la contribución más importante en este ensayo la aporta el SiO<sub>2</sub> y que el ZnO no contribuye de una manera notable.

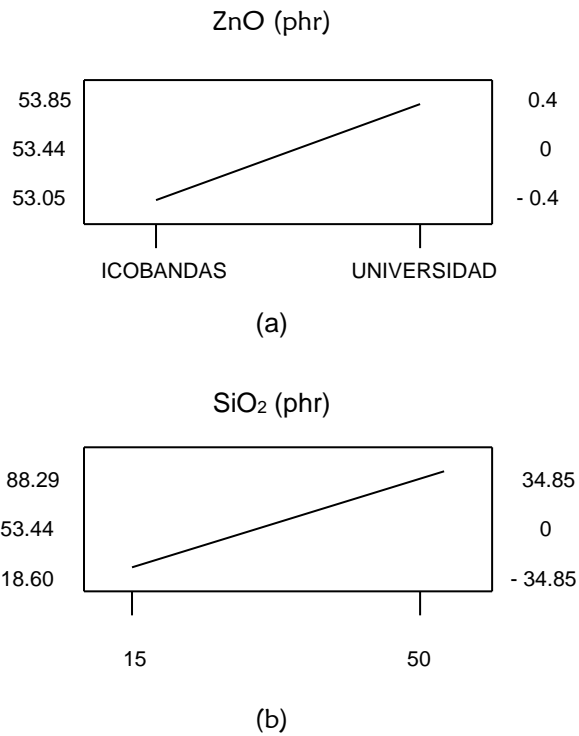


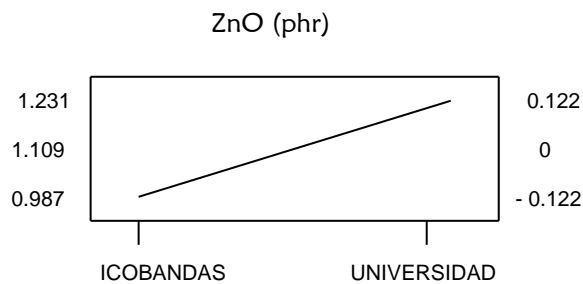
Figura 3.37. Diagrama de respuesta al desgarro para el ZnO, considerando su origen, (a) y para el SiO<sub>2</sub>, teniendo en cuenta la cantidad de éste óxido en la mezcla (b).

La resistencia a la abrasión es una propiedad que se considera en algunas aplicaciones del caucho, en llantas por ejemplo, pero en muchas otras ella no es relevante y por lo tanto depende mucho de la naturaleza del servicio para la que es conformada la pieza.

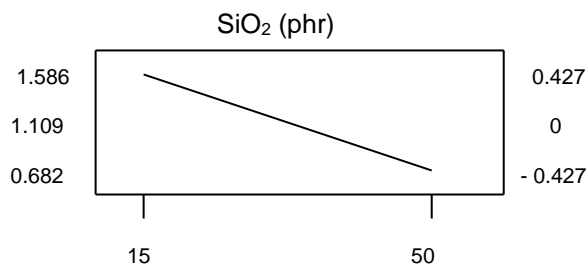
Para interpretar la tabla 7, anexo VII, es necesario indicar que el efecto más negativo es el ideal porque es el que indicaría una mayor resistencia a la abrasión (a menor desgaste mayor resistencia a la abrasión).

De acuerdo a lo anterior se puede indicar que el SiO<sub>2</sub> contribuye apreciablemente a la abrasión no así el ZnO. Observando la respuesta a la abrasión, en los ensayos individuales, se presenta más resistencia el ensayo 1 que en el ensayo 3 que son los que tienen las cantidades de SiO<sub>2</sub> de 15 phr y 25 phr de ZnO. También es evidente que al aumentar la cantidad de SiO<sub>2</sub>, ensayo 2 y 4, la respuesta a la abrasión es mayor para el ensayo 4, aumento que no es favorable si se tiene en cuenta que a menor abrasión mayor es la resistencia.





(a)



(b)

Figura 3.38. Diagramas de respuesta a la abrasión correspondiente al ZnO (a) y al SiO<sub>2</sub> (b).

En la figura 3.38 se presentan los diagramas de respuesta a la abrasión de acuerdo con los resultados de la tabla 8 (anexo VIII), reiterando que el SiO<sub>2</sub> es el que presenta mayor resistencia a la abrasión cuando se tiene 50 phr de el; al reemplazar el ZnO utilizado en ICOBANDAS por el ZnO sintetizado en la Universidad, este cambio no favorece la resistencia a la abrasión.

El porcentaje de contribución a la abrasión esta indicado en la tabla 9, anexo VIII, donde el SiO<sub>2</sub> es el que más contribuye, mientras que el porcentaje de aporte parte del ZnO y la interacción son muy similares.

Para el ensayo de adhesión, como se indica en la tabla 10 (anexo IX), el ZnO no presenta ningún efecto y fue por ello que no se grafico.

En la figura 3.39 se muestra el efecto del SiO<sub>2</sub>, sobre la adhesión con base en lo registrado en la tabla 11 (anexo X) cuando se pasa de utilizar 15phr a 50 phr, los resultados indican el mayor porcentaje de contribución proviene de este factor. Este resultado se corrobora al analizar los ensayos individuales ya que en los ensayos 1 y 3, donde la cantidad de SiO<sub>2</sub> es menor, el resultado de adhesión para el ensayo 1 es cero mientras que para el ensayo 3 se obtiene un valor boja pero, diferente de cero. Al aumentar la cantidad de SiO<sub>2</sub>, ensayos 2 y 4, la adhesión mejora y es mayor para la muestra que contiene el ZnO utilizado normalmente en la fábrica.

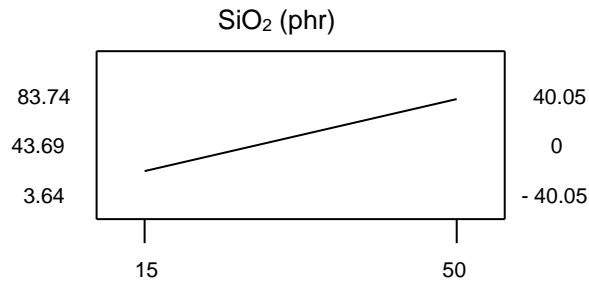
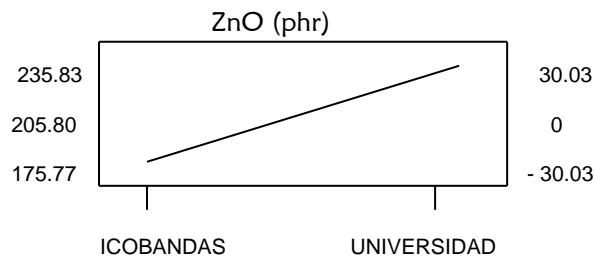


Figura 3.39. Diagrama de respuesta a la Adhesión.

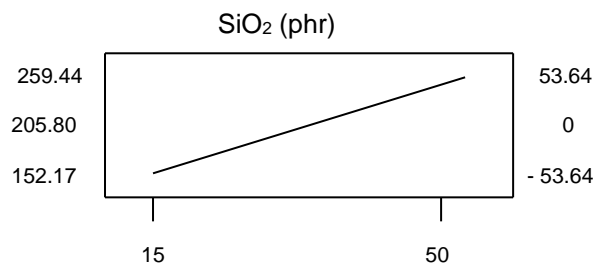
La fuerza necesaria para producir una elongación dada en la probeta se denomina modulo del material y el valor del esfuerzo para ocasionar cada incremento de la deformación está indicado en la tabla 13 (anexo XI), para la elongación, y en la tabla 16 (anexo XIII), para el modulo al 100%.

El efecto más importante sobre la elongación lo sigue aportando el SiO<sub>2</sub> y en cuanto al modulo al 100% el indica resultados muy semejantes con un leve incremento para el ZnO.

En los ensayos individuales, tabla 13 (anexo XI), hay un incremento del 54 % al comparar el ensayo 1 (94.95%) y el ensayo 3 (209.38%), donde la diferencia es el ZnO utilizado. Al analizar los ensayo 2 y 4 el incremento es del 2.2 % lo que indica que el efecto del ZnO no se puede determinar al incrementar la cantidad de SiO<sub>2</sub>. Algo similar sucede con el modulo al 100%, tabla 16 (anexo XIII) donde en el ensayo 3 (162.57%) presenta un incremento del 44 % con respecto al ensayo 1 (90.91%), el efecto del ZnO ya no tan notorio al pasar del ensayo 2 (159.69%) al 4 (156.91%).



(a)

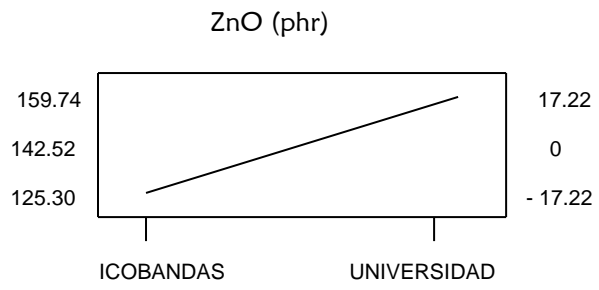


(b)

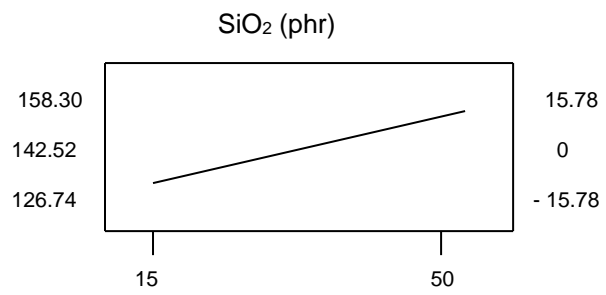
Figura 3.40. Diagrama de respuesta a la Elongación correspondiente al ZnO (a) y al SiO<sub>2</sub> (b).

En las figuras 3.40 y 3.41 se ilustran las respuestas de elongación y módulo al 100% de acuerdo a los resultados de las tablas 14 y 17 (anexo XII y XIV) respectivamente. Se observa un incremento muy favorable al utilizar el ZnO sintetizado en la Universidad, para ambos casos. En cuanto a la interacción, en el módulo al 100% esta es muy favorable, aunque los resultados son muy similares para todos los factores.

El porcentaje de contribución indicado en la tabla ANOVA 15 (anexo XII) muestra que, para la elongación la presencia del SiO<sub>2</sub> es un factor importante mientras que el ZnO y la interacción presenta un valor muy similar. En la tabla ANOVA 18 (anexo XIV), el ZnO es el que presenta el mayor porcentaje de contribución al módulo al 100% con relación al SiO<sub>2</sub>, valor que aumenta para la interacción entre los factores.



(a)



(b)

Figura 3.41. Diagrama de respuesta al modulo al 100% correspondiente al ZnO (a) y al SiO<sub>2</sub> (b).

## *CAPITULO 4*



*CONCLUSIONES*

## CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se pueden extraer de este trabajo son las siguientes:

1.-) Las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica, obtenidas para las diferentes concentraciones del precursor de cinc, permiten determinar las etapas del proceso de síntesis que ocurren durante la adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La curva de valoración potenciométrica presenta tres (3) zonas independientemente de la naturaleza del precursor. A valores de pH bajos, zona I, la neutralización del ácido presente en el sistema es el principal fenómeno, acompañado de las reacciones de hidrólisis de las especies acuo presentes. En la zona II deben ocurrir, principalmente, reacciones de policondensación de especies hidrolizadas (alto consumo de  $\text{OH}^-$ ) y en la zona III se deben formar cincatos por la re-disolución del sólido precipitado y el alto consumo de base en el sistema. La conductividad específica, al adicionar  $\text{NH}_4\text{OH}$  al sistema, pone de manifiesto la valoración de un ácido fuerte con una base débil. Las curvas de valoración obtenidas se constituyen en un medio de control para garantizar la reproducibilidad del método.

2.-) Utilizando el sulfato de cinc como precursor, el ion  $\text{SO}_4^{2-}$  está presente en la fase sólida que se conforma en las diferentes etapas del proceso. Algunas de las fases cristalinas presentes en las muestras sin lavar son:

$\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8(2\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6(5\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6(4\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ ,  $\text{ZnSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(6\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ .

3.-) Para el precursor de acetato de cinc, se pueden formar 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. Después de la iniciación del proceso de lavado es evidente la formación del  $\text{ZnO}$ , ya que en el difractograma aparecen sus picos de difracción característicos. Además pueden existir fases como el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8(2\text{NH}_3)$  y  $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)(\text{OH})_8(2\text{NH}_3)$ , como lo evidencian los resultados de DRX; estos últimos están en menor proporción que el  $\text{ZnO}$ .

4.-) Durante el proceso de lavado con agua destilada, una de las etapas del MPC para sintetizar el  $\text{ZnO}$ , la fase sólida obtenida de las suspensiones, a altos valores de pH del sistema, sufre transformaciones de fase conformándose principalmente  $\text{ZnO}$ , cincita, siendo esta fase la más importante después de varios lavados, de acuerdo a los resultados de rayos X. Sin embargo, la transformación final se produce sometiendo la muestra sólida a un tratamiento térmico alrededor de los  $350\text{ }^\circ\text{C}$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , según los resultados de ATD realizados para el precursor de acetato de cinc principalmente.

Para el caso de utilizar el precursor sulfato de cinc, después de terminado el proceso de lavado, la fase principal está acompañada, aunque en menor cantidad de  $Zn_4SO_4(OH)_8 \cdot 5H_2O$ , indicando que el ion  $SO_4^{=}$  está siempre presente en el desarrollo del proceso y que la descomposición de los sulfatos básicos de cinc se da después de tratar la muestra térmicamente, según los análisis de ATD, que lo corroboran con el análisis de TG, observándose una pérdida de peso alrededor de los  $800^\circ C$  lo que representa la salida de los  $SO_4^{=}$  de la muestra sólida.

5.-) El tamaño de partícula, para las muestras que se sometieron a un proceso de lavado, y que contenían gran cantidad de ZnO, es de  $\approx 1\mu m$  para el precursor sulfato de cinc; se observa que la morfología del sólido, según los resultados de MET, son partículas con morfología tipo tablonas para el sistema sintetizado a pH 8.6, ya que para otros valores de pH la morfología es muy irregular. Para el precursor acetato de cinc, la morfología obtenida, después de someter la muestra al proceso de lavado, es acicular, a pH 8.4, con un tamaño de partícula de  $\approx 2\mu m$  de largo pero menos de 200 nm de ancho.

6 -) Con el método de precipitación controlada se pueden obtener partículas con un tamaño y morfología definidos, ya que durante las etapas del método se desarrollan diferentes reacciones químicas que conllevan a una transformación estructural, donde la intervención de los solventes es importante ya que se generan fenómenos principalmente superficiales, como el ataque químico, la recristalización y la redisolución de la fase sólida. En el ataque químico, la formación de complejos ocurre a través de reacciones que se desarrollan durante la precipitación, ocasionando la redisolución de la fase sólida, el desprendimiento de iones de cinc permitiendo la conformación de especies que interaccionan entre si dando origen a embriones y posteriormente a núcleos; teorías como la de intercambio de ligandos y/o la redisolución promovida por protones, al igual que la disolución incongruente, son los fenómenos responsables de las transformaciones de fase del sólido que existe en la suspensión durante el proceso de lavado.

7 -) La utilización de materias primas de la región es una buena alternativa para la industria del caucho, ya que permite obtener buenas características para el producto que se elabora. Se debe considerar que en la industria del caucho se tiene una formulación especial de acuerdo al producto que se desee obtener y que de acuerdo a ello se requiere favorecer una u otra propiedad mecánica, o el sacrificio de alguna de ellas para favorecer otras. Concretamente, la fabrica Icobandas S. A. requiere buenas propiedades mecánicas en las láminas de caucho vulcanizado que se utilizan en la elaboración de bandas transportadoras, específicamente buenas propiedades de adhesión, flexión, tensión y desgarró. Con el uso del ZnO acicular, obtenido del acetato de cinc y que se incorpora a la mezcla con la que se conforma los elastómeros, se obtuvieron propiedades reforzantes de la matriz, no tan importantes como el  $SiO_2$  pero sí lo suficiente como para pensar en seguir estudiando esta condición en otro tipo de elastómeros. De igual forma se puede resaltar la versatilidad y utilidad del método para diseñar experimentos, método Taguchi, ya que este permite un análisis cuidadoso de los resultados utilizando las características que son de interés en un método de diseño tales como: importancia de cada una de las variables del proceso, su efecto y la interacción entre ellas, etc.



## *BIBLIOGRAFIA*



## Bibliografía

- [1] Obtenido de Internet en (<http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc>)
- [2] Obtenido de Internet en (<http://minerals.usgs.gov>)
- [3] Diccionario Enciclopédico Hispano-Americano, Tomo XXIII, Montaner y Simón Editores, Barcelona, (1998)  
Obtenido de (<http://enciclopedia.us.es/index.php/Cinc>)
- [4] Obtenido de ([http://www.iza.com/zwo\\_org/zwo00-index.htm](http://www.iza.com/zwo_org/zwo00-index.htm))
- [5] GREENWOOD, N. And EARNSHOW, A. **Chemistry of the element**. Cambridge, Gran Bretaña: Butterwoth-Heinemann. (1984). p.1395-1403
- [6] AVILA VANEGAS, H. A. **Síntesis y caracterización de polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co obtenidos a través de los métodos de Co-precipitación y precursor polimérico**. Tesis de grado Universidad del Cauca. (2004)
- [7] COTTON, F. A., Y WILKINSON, G. **“Avanced inorganic chemistry. A comprehensive text”**, 5°. Ed., New York, Wiley-Interscience.1980. p. 222
- [8] PERL A. S. **Zinc Oxide**, Am Ceram. Soc. Bull. Vol. 72. No 6, (1993). p. 122-123
- [9] USGS. Mineral industry Suurveys, **“Zinc”**, 1997 Annual Review, Reston, VA, USA, (09/1998)
- [10] LIVAGE J., HENRY M., SANCHEZ C. **Sol – gel Chemistry of transition metal oxides**, *prog. Solid St. hem*, vol.18. (1988). p. 259-341

[11] Wen-Jun Li, Er-Wei Shi, Ming-Yuan Tian, Wei-Zhong. **The synthesis of ZnO acicular particles by the hydrothermal discharging-gas method.** J. Mater. Res. Vol. 14. No. 4 (1999)

[12] VOGEL, E. Met. Al. **Materials for display devices based on metalorganic precursor**, p. 131-137 in Advanced Ceramic 21, Ceramic Power Science. Edited by G. L. Messing, K. S. Mazdiyasi, J. W. McCauley, R. A. Haber, Amer. Ceram. Soc, Wertenville OH. (1987)

[13] VIDAL PINILLA, A. K. **Determinación de compuestos intermediarios en el sistema  $Zn(CH_3COO)_2-NH_4OH-H_2O$  durante la síntesis de óxido de zinc por el método de precipitación controlada(MPC).** Tesis de grado Universidad del Cauca, (2003)

[14] 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

[15] BRACE R., MATIJEVIC E. J. Inorg nucl Chem. Vol.35. (1973). p.3691-3705

[16] ZHONG, Q. MATIJEVIC, E. **Preparation of uniform zinc oxide colloids by controlled double-jet precipitation.** J. Mater. Chem. Vol.6. (1996). p. 443-447

[17] FUJITA K et al, **Crystal shapes of zinc oxide prepared by the homogeneous precipitation method**, Yogyo-Kyokai-Shi, Vol. 92. (1984). p. 227-230

[18] 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)

[19] RODRIGUEZ PAÉZ, J. E. **Synthesis of nanoparticles of ZnO powders by controlled precipitation, in ceramic processing science:** Ceramic transactions. Vol. 83. (1998). p. 19-25

[20] JOLIVET J. **Metal oxide chemistry and synthesis**, John Wiley & Sons, Ltd., (2000)

[21] BASOLO FRED, JOHNSON R. **Química de los compuestos de coordinación.** Editorial Reveté, S. A. (1978). p. 81

[22] TEZAK B, "**Coulombic and Stereochemical Factor of Colloid stability of Precipitating Systems**", Disc. Faraday Soc, V.42. (1966). p. 175-186

[23] WALTON, A. G. **The formation and properties of precipitates**, Robert E. Krieger Publishing Company. (1979)

[24] ROBERT O. BABBIT. **The Vanderbilt rubber handbook**, Ed. R.T. Vanderbilt Company, 1978. p. 546-559

[25] KIRK, R. E., Y OTHMER, D. F. **Enciclopedia de tecnología química**, tomo 3, 1ra Ed, UTHEA México 1992. p. 996-1023-1033

[26] HARRIS D. **Análisis químico cualitativo**, Ed. Iberoamericana, 1992. p.385-394

[27] WALTON HAROLD F., REYES J. **Análisis químico e instrumental moderno**, Ed. Reveté, Barcelona 1978. p. 67-72

[28] SKOOG D., LEARY J. **Análisis Instrumental**, Ed McGraw-Hill, cuarta ed. 1994. p. 296-305-449-451

[29] KIRAKOSYAN A.K. "**Reaction of sulphate with ammonia in aqueous solution.** *J. of Russian inorganic chemistry.* (1960). p. 457-460

[30] CROW D.R. **Principles and applications of electrochemistry**, Chapman & Hall, cuarta edición. (1994)

[31] KAWAI A., SUGAHARA Y. **Preparation of zinc oxide powders from-2dimensional hydroxide-zinc complexes of basic zinc acetate.** Ceramic powder science IV, ceramic transaction Vol. 22. Ed. Hirano G.L. Messing, H. The American ceramic society, (1991). p. 75-80

[32] NAKAMOTO K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**, Part A, John Wiley & sons, Inc, 5a edición, (1997)

[33] FARMER Y. C. **The infrared spectra of minerals**, mineralogical society, (1974)

[34] DOEUFF S., HEHRY M., SANCHEZ C. Y LIVAGE J. **Hydrolysis of Titanium alkoxides: modification of the molecular precursor by acetic acid.** Journal of Non-crystalline solids, (1987). p. 206-216

[35] RODRÍGUEZ – PÁEZ, J. E. **síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación** *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*. Vol. 40. (2001). p. 173 - 184

[36] MACKENZIE R.C. **Differential thermal analysis**, ed, academic press, (1970)

[37] RUIZ OSCAR A. Copolymer rubber & Chemical. **Design of experiments in the rubber industry**. RUBBER WORD. The technical service magazine for the rubber industry. Vol. 198. No 1 (1988). p. 26-37

[38] RODRÍGUEZ PÁEZ, J. E. **Controlled Precipitation Methods Formation Mechanism of ZnO nanoparticles**. *J. of Eur. Ceram. Soc.* 21. (2001). p. 925-933

[39] PURCELL F. Keith, KOTZ C. John. *Química Inorgánica*, Barcelona Ed. Reverte, S.A. (1979)

[40] WELL A. F. **Química inorgánica estructural**, editorial Reverte, S.A. (1978). p. 953

[41] COSTA, M. E., DIZ, H. M. And BATISTA, J. L. **The influence of deflocculates on the precipitation, conformation and sintering behavior of zinc oxide powers**. *Science of ceramic*. Vol. 17. (1987). p. 299-304

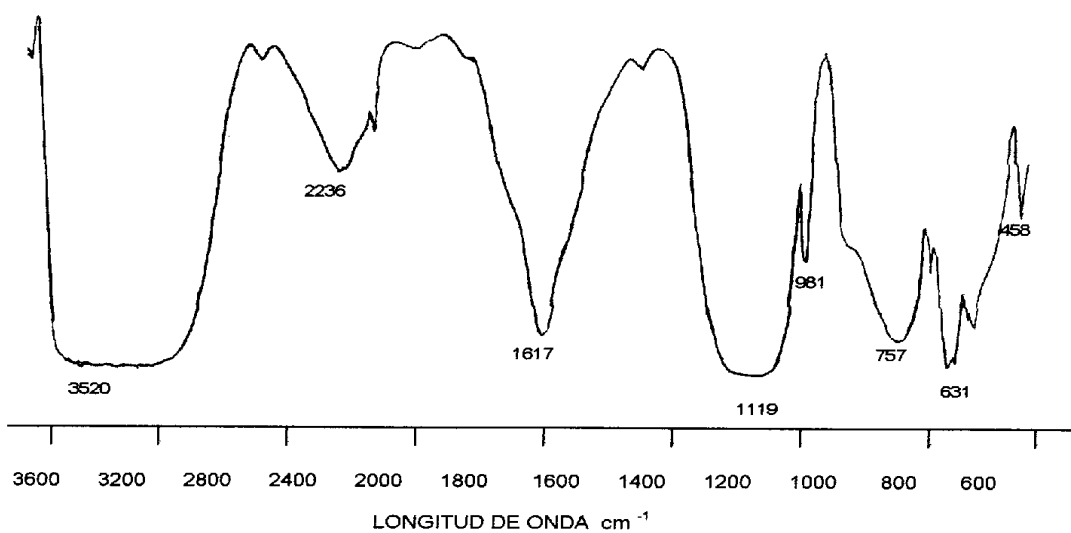
[42] Stumm Werner. *Chemistry of solis-water interfase*. A wiley-interscience publication John Wiley & Sons, Inc. 1992

[43] 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).

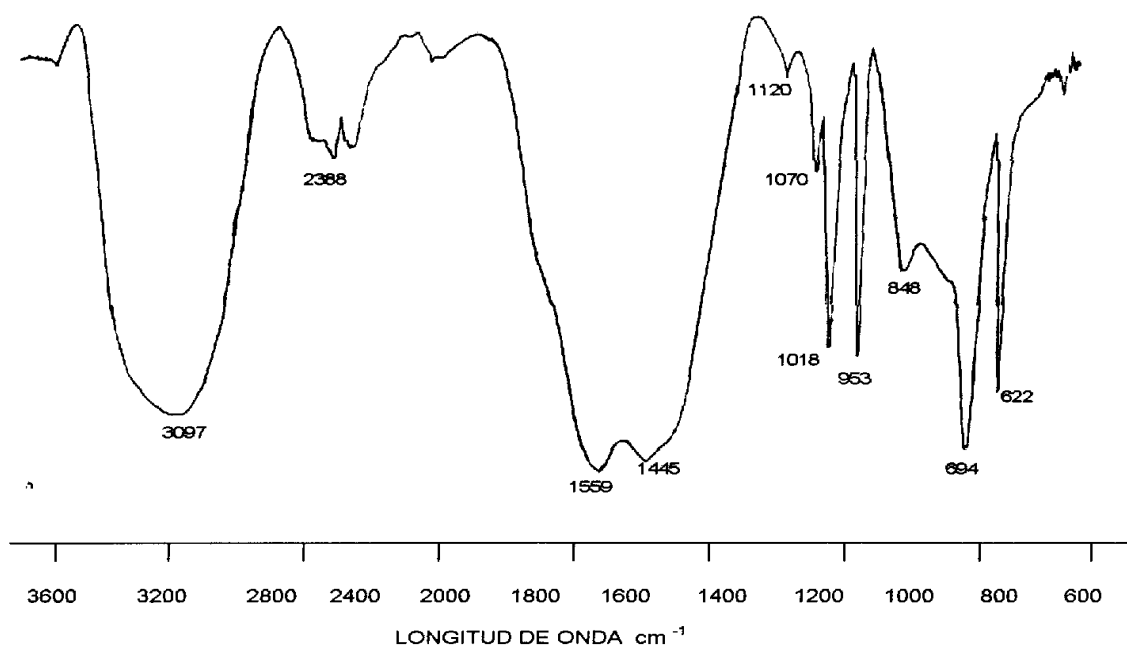


*ANEXOS*

ESPECTRO INFRARROJO DE SULFATO DE CINC ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )



ESPECTRO INFRARROJO DE ACETATO DE CINC ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )



## ENSAYO DE TENSIÓN UTILIZANDO ZnO ACICULAR

Tabla 1. Efecto del factor para Tensión

No DESIGNACIÓN DEL ENSAYO	ZnO	SiO <sub>2</sub>	INTERACCIÓN 1&2	RTA TENSIÓN (PSI)
1	-	-	-	111.25
2	-	+	+	638.57
3	+	-	+	427.81
4	+	+	-	645.33
			Promedio (x)	455.74
Suma (+)	1073.14	1283.90	1066.38	
Suma (-)	749.82	539.06	756.58	
Total	1822.96	1822.96	1822.96	
(suma +)				
-	323.32	744.85	309.80	
(suma -)				
promedio (+)	536.57	641.95	533.19	
promedio (-)	374.91	269.53	378.29	
Efecto	161.66	372.42	154.90	



## ENSAYO DE TENSIÓN UTILIZANDO ZnO ACICULAR

Tabla 2. Efecto de nivel para la Tensión

FACTOR	NIVEL	PROMEDIO DE NIVEL	EFEECTO DE NIVEL
1 ZnO			
ICOBANDAS	-	374.91	-80.83
UNIVERSIDAD	+	536.57	80.83
2 SiO <sub>2</sub>			
15 phr	-	269.53	-186.21
50 phr	+	641.95	186.21
3 Interacción			
1 & 2	-	378.29	-77.45
	+	533.19	77.45

Tabla 3. ANOVA para Tensión

FACTOR	df	PROMEDIO DE NIVEL	% CONTRIBUCIÓN
1. ZnO	1	26133.95	13.84
2. SiO <sub>2</sub>	1	138696.66	73.45
3. Interacción 1 & 2	1	23994.01	12.71
Error	0	0	
Total	3	188824.62	100

## ENSAYO DE DESGARRO UTILIZANDO ZnO ACICULAR

Tabla 4. Efecto del factor para Desgarro

No DESIGNACIÓN DEL ENSAYO	ZnO	SiO <sub>2</sub>	INTERACCIÓN 1 & 2	RTA DESGARRO (PIW)
1	-	-	-	15.42
2	-	+	+	90.67
3	+	-	+	21.78
4	+	+	-	85.91
			Promedio (x)	53.45
Suma (+)	107.69	176.58	112.45	
Suma (-)	106.09	37.2	101.33	
Total	213.78	213.78	213.78	
(suma +)				
-	1.6	139.78	11.12	
(suma -)				
promedio (+)	53.85	88.29	6.23	
promedio (-)	53.05	18.60	50.67	
Efecto	0.80	69.69	5.56	

## ENSAYO DE DESGARRO UTILIZANDO ZnO ACICULAR

Tabla 5. Efecto de nivel para Desgarro

FACTOR	NIVEL	PROMEDIO DE NIVEL	EFFECTO DE NIVEL
1. ZnO			
ICOBANDAS	-	53.05	-0.4
UNIVERSIDAD	+	53.85	0.4
2. SiO <sub>2</sub>			
15 phr	-	18.60	-34.85
50 phr	+	88.29	34.84
3. Interacción			
1 & 2	-	50.67	-2.78
	+	56.23	2.78

Tabla 6. ANOVA para Desgarro

FACTOR	df	PROMEDIO DE NIVEL	% CONTRIBUCIÓN
1. ZnO	1	0.64	0.013
2. SiO <sub>2</sub>	1	4856.69	98.73
3. Interacción 1 & 2	1	61.83	1.26
Error	0	0	
Total	3	4919.06	100

ANEXO VII

---

ENSAYO DE ABRASIÓN UTILIZANDO ZnO ACICULAR

Tabla 7. Efecto del factor para Abrasión

No DESIGNACIÓN EL ENSAYO	ZnO	SiO <sub>2</sub>	INTERACCIÓN 1&2	RTA ABRASIÓN (g)
1	-	-	-	1.469
2	-	+	+	0.504
3	+	-	+	1.602
4	+	+	-	0.860
			Promedio (x)	1.109
Suma (+)	2.462	1.364	2.106	
Suma (-)	1.973	3.071	2.329	
Total	4.435	4.435	4.435	
(suma +)				
-	0.489	-1.707	-0.223	
(suma -)				
promedio (+)	1.231	0.682	1.053	
promedio (-)	0.987	1.536	1.165	
Efecto	0.244	-0.854	-0.112	

ANEXO VIII

---

## ENSAYO DE ABRASIÓN UTILIZANDO ZnO ACICULAR

Tabla 8. Efecto de nivel para la abrasión

FACTOR	NIVEL	PROMEDIO DE NIVEL	EFFECTO DE NIVEL
1. ZnO			
ICOBANDAS	-	0.987	-0.122
UNIVERSIDAD	+	1.231	0.122
2. SiO <sub>2</sub>			
15 phr	-	1.536	0.427
50 phr	+	0.682	-0.427
3. Interacción			
1 & 2	-	1.165	0.056
	+	1.053	-0.056

Tabla 9. ANOVA para la Abrasión

FACTOR	df	PROMEDIO DE NIVEL	% CONTRIBUCIÓN
1. ZnO	1	26133.95	13.84
2. SiO <sub>2</sub>	1	138696.66	73.45
3. Interacción 1 & 2	1	23994.01	12.71
Error	0	0	
Total	3	188824.62	100

## ENSAYO DE ADHESIÓN UTILIZANDO ZnO ACICULAR

Tabla 10. Efecto del factor para la Adhesión

No DESIGNACIÓN DEL ENSAYO	ZnO	SiO <sub>2</sub>	INTERACCIÓN 1&2	RTA ADHESIÓN (PIW)
1	-	-	-	0
2	-	+	+	87.38
3	+	-	+	7.28
4	+	+	-	80.09
			Promedio (x)	43.69
Suma (+)	87.37	167.47	94.66	
Suma (-)	87.38	7.28	80.09	
Total	174.75	174.75	174.75	
(suma +)				
-	-0.01	160.19	14.57	
(suma -)				
promedio (+)	43.69	83.74	47.33	
promedio (-)	43.69	3.64	40.05	
Efecto	0	80.10	7.28	

## ENSAYO DE ADHESIÓN UTILIZANDO ZnO ACICULAR

Tabla 11. Efecto de nivel para la Adhesión

FACTOR	NIVEL	PROMEDIO DE NIVEL	EFFECTO DE NIVEL
1. ZnO			
ICOBANDAS	-	43.69	0
UNIVERSIDAD	+	43.69	0
2. SiO <sub>2</sub>			
15 phr	-	3.64	-40.05
50 phr	+	83.74	40.05
3. Interacción			
1 & 2	-	40.05	-3.64
	+	47.33	3.64

Tabla 12. ANOVA para Adhesión

FACTOR	df	PROMEDIO DE NIVEL	% CONTRIBUCIÓN
1. ZnO	1	$2.5 \times 10^{-5}$	$3.8 \times 10^{-7}$
2. SiO <sub>2</sub>	1	$6.41 \times 10^3$	99.18
3. Interacción 1 & 2	1	53.07	0.82
Error	0	0	
Total	3	6468.28	100

## ENSAYO DE ELONGACIÓN UTILIZANDO ZnO ACICULAR

Tabla 13. Efecto del factor para la Elongación

No DESIGNACIÓN DEL ENSAYO	ZnO	SiO <sub>2</sub>	INTERACCIÓN 1 & 2	RTA ELONGACIÓN (%)
1	-	-	-	94.95
2	-	+	+	256.59
3	+	-	+	209.38
4	+	+	-	262.28
			Promedio (x)	205.80
Suma (+)	471.66	518.87	465.97	
Suma (-)	351.54	304.33	357.23	
Total	823.20	823.20	823.20	
(suma +)				
-	120.12	214.54	108.74	
(suma -)				
promedio (+)	235.83	259.44	232.99	
promedio (-)	175.77	152.17	178.62	
Efecto	60.06	107.27	54.37	



## ENSAYO DE ELONGACIÓN UTILIZANDO ZnO ACICULAR

Tabla14. Efecto de nivel para la Elongación

FACTOR	NIVEL	PROMEDIO DE NIVEL	EFECTO DE NIVEL
1. ZnO			
ICOBANDAS	-	175.77	-30.03
UNIVERSIDAD	+	235.83	30.03
2. SiO <sub>2</sub>			
15 phr	-	152.17	-53.63
50 phr	+	259.44	53.64
3. Interacción			
1 & 2	-	178.62	-27.18
	+	232.99	27.19

Tabla 15. ANOVA para Elongación

FACTOR	df	PROMEDIO DE NIVEL	% CONTRIBUCIÓN
1. ZnO	1	3607.20	19.96
2. SiO <sub>2</sub>	1	1150.85	63.68
3. Interacción 1 & 2	1	2956.10	16.36
Error	0	0	
Total	3	18069.30	100

ANEXO XIII

ENSAYO DE MÓDULO AL 100% UTILIZANDO ZnO ACICULAR

Tabla 16. Efecto del factor para el modulo al 100%

No DESIGNACIÓN	ZnO	SiO <sub>2</sub>	INTERACCIÓN 1 & 2	RTA MODULO100% (%)
1	-	-	-	90.91
2	-	+	+	159.69
3	+	-	+	162.57
4	+	+	-	156.91
			Promedio (x)	142.52
Suma (+)	319.48	316.60	322.26	
Suma (-)	250.60	253.48	247.82	
Total	570.08	570.08	570.08	
(suma +)				
-	68.88	570.08	74.44	
(suma -)				
promedio (+)	159.74	158.30	161.91	
promedio (-)	125.30	126.74	123.91	
Efecto	34.44	31.56	37.22	

## ENSAYO DE MÓDULO AL 100% UTILIZANDO ZnO ACICULAR

Tabla 17. Efecto de nivel para el modulo al 100%

FACTOR	NIVEL	PROMEDIO DE NIVEL	EFECTO DE NIVEL
1. ZnO			
ICOBANDAS	-	125.30	-17.22
UNIVERSIDAD	+	159.74	17.22
2. SiO <sub>2</sub>			
15 phr	-	126.74	-15.78
50 phr	+	158.30	15.78
3. Interacción			
1 & 2	-	123.91	-18.61
	+	161.13	18.61

Tabla 18. ANOVA para Modulo al 100%

FACTOR	df	PROMEDIO DE NIVEL	% CONTRIBUCIÓN
1. ZnO	1	1186.11	33.25
2. SiO <sub>2</sub>	1	996.03	27.92
3. Interacción 1 & 2	1	1385.33	38.83
Error	0	0	
Total	3	3567.47	100

## DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Este trabajo de investigación ha sido y será presentado en eventos de carácter investigativo así:

**Evento:** Módulo de Materiales Cerámicos y I encuentro nacional de ciencia y tecnología de materiales.

**Lugar y fecha:** Medellín, 11- al 13 de agosto de 2004.

**Título:** Obtención de ZnO con morfología acicular utilizando el método de precipitación controlada MPC. E. J. Andrade Campo, J. E. Rodríguez-Páez.

**Modalidad:** Ponente

**Evento:** Seminario y miniforo iberoamericano de tecnología de materiales.

**Lugar y fecha:** Cuba, 9 al 11 de mayo de 2005

**Título:** Síntesis de nanoparticulas de ZnO con morfología tipo plaqueta. E. J. Andrade Campo, J. E. Rodríguez-Páez.

**Modalidad:** Ponente

**Evento:** III congreso internacional de materiales- Simposio materia 2005- VIII congreso nacional de corrosión y protección.

**Lugar y fecha:** Cartagena, 2005

**Título:** Síntesis de nanoparticulas de ZnO con morfología tipo plaqueta. E. J. Andrade Campo, J. E. Rodríguez-Páez.

Además se encuentra en elaboración dos publicaciones en revistas de investigación sobre materiales cerámicos.

## FUTUROS TRABAJOS

A continuación se presenta una serie de propuestas de estudio con base a los resultados obtenidos en el presente trabajo sobre la obtención de ZnO acicular, tema central de este proyecto, y su uso como materia de refuerzo para los elastómeros.

Un tema importante es el de determinar el efecto de otros aniones sobre las propiedades finales del producto obtenido, como morfología y tamaño de partícula con base en los conocimientos adquiridos en este trabajo.

Un segundo campo de interés está relacionado con la generación de los diagramas de precipitación considerando como variables la concentración, el pH y la temperatura, variables que son determinantes para las características del producto final.

Otro aspecto que requiere nuestra atención en un futuro inmediato es el estudio de las modificaciones del hábitat de crecimiento de los cristales al variar las condiciones de síntesis, aspecto importante durante el desarrollo de este trabajo.

Finalmente, es importante investigar el uso de ZnO acicular como material de refuerzo en otras matrices poliméricas, considerando principalmente los fenómenos de interfase, óxido – matriz, y las características mecánicas de los materiales compuestos.