

**SEGUIMIENTO DEL MECANISMO DE FORMACIÓN DE
PARTÍCULAS EN LA SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE CINC (ZnO)
POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA, A
TRAVÉS DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS Y UN
MÉTODO ÓPTICO**

María Alejandra Ordóñez Zambrano

**Universidad del Cauca
Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación
Ingeniería Física
Popayán
2019**

**SEGUIMIENTO DEL MECANISMO DE FORMACIÓN DE PARTÍCULAS EN
LA SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE CINC (ZnO) POR EL MÉTODO DE
PRECIPITACIÓN CONTROLADA, A TRAVÉS DE PARÁMETROS FISICO-
QUÍMICOS Y UN MÉTODO ÓPTICO**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniera Física

María Alejandra Ordóñez Zambrano

Director: Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez

Docente

Co-Director: Mario Milver Patiño

Universidad del Cauca

Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación

Ingeniería Física

Popayán

2019

Nota de aceptación

El trabajo de grado titulado “SEGUIMIENTO DEL MECANISMO DE FORMACIÓN DE PARTÍCULAS EN LA SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE CINC (ZnO) POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA, A TRAVÉS DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS Y UN MÉTODO ÓPTICO” elaborado por el estudiante María Alejandra Ordóñez Zambrano, cumplió con todos los requisitos para optar por el título de Ingeniera Física.

Director: _____

Jurado: _____

Jurado: _____

Lugar y fecha de sustentación: Sala Virtual Atenea de la Facultad de Ciencia Naturales Exactas y de la Educación, 8 de Abril de 2019.

Agradecimientos

Al eje central de mi vida le agradezco este trabajo que ha tomado tanto esfuerzo y dedicación: Dios. Sin Él, Jesucristo y la Virgen María, nada de esto se hubiese podido plasmar. Y aquí en la tierra, principalmente les agradezco enormemente a mis padres, Carlos Ordóñez y Esperanza Zambrano, su amor, compañía y apoyo en todos los sentidos posibles ha sido mi bastón para continuar mi camino. Mis hermanos, Nury, Cecilia e Iván hacen parte de este triunfo por el simple hecho de estar conmigo dándome una voz de aliento donde más lo necesitaba. Mis amigos, que son la familia que pudimos escoger, como los del colegio donde, al graduarnos, tomamos caminos diferentes, pero que sin importar tiempos y distancias, aún están a mi lado: Pao, Tatis y Gabis. Y los que hice en la universidad, especialmente a mi primo Eduardo, donde la carrera nos unió y se convirtió en un gran apoyo constante para llegar alto y donde casi la vida nos permite terminar este camino juntos. A José Fernando, que me permite aún contar con su amistad a pesar de las dificultades y lo duro que fue todo este proceso. A mi novio Juan Sebastián, quien sin buscarlo y esperarlo llegó a mi vida para darme lindas experiencias que no conocía y la motivación que necesitaba. Al profesor Jorge Rodríguez, mi director de tesis, por compartir todos sus conocimientos y aportar de gran manera a este trabajo. Así mismo, la guía del profe y Co-Director Mario Patiño. A los jurados, el profe Yasser y el profe Modesto por sus consejos, tiempo y voluntad para leer el documento. A todos mis maestros por sus enseñanzas y su constante paciencia, quien sin ellos no habría podido llevar a cabo todo este proyecto. A la vida entera, muchas gracias.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN.....	14
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	14
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	15
1.3 OBJETIVOS.....	16
1.3.1 OBJETIVO GENERAL	16
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16

CAPÍTULO 2

2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE CINCO OBTENIDOS A TRAVÉS DEL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA.....	18
2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL ZnO.....	18
2.2 USOS DEL ZnO.....	19
2.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA OBTENER EL ZnO	20
2.3.1 Métodos Convencionales.....	20
2.3.2 Métodos por ruta química.....	21
2.4 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA.....	21
2.4.1 GENERALIDADES.....	21
2.4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	24
2.4.2.1 OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE CINCO POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA: DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO.....	24
2.4.2.2 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE CINCO: PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO.....	27

2.4.2.3 GRÁFICAS DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA: CONTROL DEL PROCESO.....	29
2.4.3 ANÁLISIS DE SÓLIDOS OBTENIDOS EN DIFERENTES ETAPAS DEL PROCESO.....	33
Espectroscopia infrarroja	
Espectroscopia de ultravioleta visible	
Difracción de rayos x	
Espectroscopia Raman	
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	
2.4.3.1 Zona 1.....	41
2.4.3.2 Zona 2.....	48
2.4.3.3 Zona 3.....	58
2.4.3.4 Zona 4.....	60
2.4.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	66
2.4.4.1 Análisis térmico (DSC/ATG).....	67
2.4.4.2 Tratamiento térmico final para obtener ZnO.....	73
2.4.4.3 Caracterización de los polvos cerámicos tratados térmicamente.....	75
2.4.4.4 Espectroscopía infrarroja (tratados), UV-Vis(tratados), Difracción de rayos X-DRX (tratados), Espectroscopía Raman (tratados), Microscopía electrónica de barrido SEM(tratados).....	75
2.4.5 CONCLUSIONES.....	83

CAPÍTULO 3

3. USO DE UN MÉTODO ÓPTICO PARA SEGUIR EL PROCESO DE SÍNTESIS.....	89
--	----

3.1 GENERALIDADES.....	89
3.2 DISEÑO Y MONTAJE DE UN EQUIPO PARA REGISTRAR CAMBIOS EN EL SISTEMA $Zn(CH_3COO)_2-H_2O-NH_4OH$ CONSIDERANDO VARIACIONES DE pH.....	95
3.2.1 ELEMENTOS ÓPTICOS REQUERIDOS PARA REALIZAR EL SEGUIMIENTO DE LA FORMACIÓN DE UNA FASE SÓLIDA EN UN SOLVENTE.....	95
3.2.2 MONTAJE Y CALIBRACIÓN DEL SISTEMA ÓPTICO.....	96
3.2.3 SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE SÍNTESIS CON EL SISTEMA ÓPTICO DISEÑADO	101
3.2.4 CORRELACIÓN DE LOS RESULTADOS FISICO-QUÍMICOS DEL PROCESO DE SÍNTESIS CON LOS RESULTADOS ÓPTICOS.....	106
3.2.5 LAVADOS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS.....	111
3.2.6 CONCLUSIONES.....	113

Lista de figuras

Figura 2.1 Estructuras cristalinas del ZnO: (a) Sal de roca, (b) Blenda de cinc y (c) Wurzita. ^[3]	19
Figura 2.2 Procesos cinéticos involucrados en la precipitación. ^[6]	22
Figura 2.3. Esquema general del proceso de precipitación. ^[6]	23
Figura 2.4. Esquema de la composición de las etapas que pueden ocurrir entre la estructura ideal del líquido (EIL) y la estructura ideal del sólido (EIS) (esquema de Tezak) ^[7]	27
Figura 2.5. Etapas iniciales del proceso de síntesis del ZnO.....	28
Figura 2.6. Curva de valoración potenciométrica del sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O-HNO}_3$	30
Figura 2.7. Superposición curvas de valoración potenciométrica para diferentes valores de pH de trabajo.....	32
Figura 2.8. Representación gráfica de la excitación de una sustancia por la incidencia de radiación sobre ella ^[13]	35
Figura 2.9. (a) Espectro IR y (b) Deconvolución del espectro IR entre 400 y 1000 cm^{-1} correspondiente a la muestra sintetizada a pH 5.6 (zona 1).....	42
Figura 2.10. Espectro de absorción UV-Vis de la muestra sólida sintetizada a un pH 5.6 (zona 1).....	24
Figura 2.11. Difractograma de rayos x de la muestra sintetizada a pH 5.6 (zona 1).....	44
Figura 2.12. Espectro Raman del sólido obtenido a pH 5.6 (zona 1).....	46
Figura 2.13. Microscopia electrónica de barrido correspondiente a la muestra sintetizada a pH 5.6 a diferentes magnificaciones: (a) 200 x. (b) 2K x. (c) 10K x.....	48
Figura 2.14. Espectros IR correspondientes a sólidos sintetizados en la zona 2 a los pH 6.52, 6.57 y 6.8.....	49
Figura 2.15. Deconvolución de los espectros IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , de las muestras sintetizadas la zona 2, a: (a) pH 6.52, (b) pH 6.57 y (c) 6.8.....	50

Figura 2.16. Espectro de absorción UV-Vis correspondiente a sólidos sintetizados en la zona 2 de la curva de valoración potenciométrica.....	53
Figura 2.17. Difractograma de rayos x de la muestra sólida sintetizada a pH 6.8 (zona2).....	54
Figura 2.18. Espectro Raman correspondiente a la muestra sólida sintetizada a pH 6.8 (zona 2).....	56
Figura 2.19 Fotografías obtenidas con Microscopia electrónica de barrido para el sólido sintetizado a pH 6.8, a diferentes magnificaciones: (a) 200 x, (b) 2K x y (c)-(d) 10K x.....	57
Figura 2.20. Mapeo elemental realizado usando la micro-sonda de EDS a una zona específica del sólido sintetizado a pH 6.8 (zona 2).....	58
Figura 2.21. (a) Espectro IR general y (b) deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra sólida sintetizada a pH 7.6 (zona 3).....	59
Figura 2.22. Espectro de absorción UV-Vis de la muestra sólida sintetizada a pH 7.6 (zona 3).....	60
Figura 2.23. (a) Espectro IR general y (b) deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra sólida sintetizada a un pH 8.5 (zona 4).....	61
Figura 2.24. Espectro de absorción UV-Vis correspondiente a la muestra sólida sintetizada a pH 8.5 (zona 4).....	62
Figura 2.25. Difractograma de rayos x obtenido de la muestra sólida sintetizada a pH 8.5 (zona 4).....	63
Figura 2.26 Espectro Raman de la muestra sólida sintetizada a pH 8.5 (zona 4).....	64
Figura 2.27. Microscopia electrónica de barrido para el pH 8.5- seco. (a) 200 x. (b) 2K x. (c) 10K x.....	66
Figura 2.28 Análisis térmico correspondiente a la muestra sintetizada a pH 5.6 (zona 1); (a) análisis térmico gravitacional (TGA) y (b) calorimetría diferencia de barrido (DSC).....	67

Figura 2.29. Análisis térmico correspondiente a la muestra sintetizada a pH 6.8: (a)TGA y (b) DSC.....	70
Figura 2.30. Análisis térmico correspondiente a la muestra sintetizada a pH 8.5: (a) TGA y (b) DSC.....	71
Figura 2.31. Programa de calentamiento utilizado para tratar térmicamente las muestras sintetizadas a diferentes valores de pH y obtener el ZnO de interés.....	74
Figura 2.32. Etapas del tratamiento térmico a 300 °C a que fueron sometidos los sólidos obtenidos a diferentes pH para obtener el ZnO de interés.....	74
Figura 2.33. Espectros IR correspondientes a muestras tratadas a 300 °C, sintetizadas a valores de pH de: (a) 5.6, (b) 6.52, (c) 6.57, (d) 6.8, (e) 7.6 y (f) 8.5.....	76
Figura 2.34. Deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra sintetizada a pH 8.5 y tratada a 300 °C.....	77
Figura 2.35. Espectro de absorción UV-Vis correspondientes a muestras sintetizadas a valores de pH de: (a) 5.6. (b) 6.52, (c) 6.57, (d) 6.8, (e) 7.6 y (f) 8.5, tratadas a 300 °C.....	78
Figura 2.36. Deconvolución del espectro de absorción UV-Vis del sólido sintetizado a pH 8.5 (zona 4) y tratado térmicamente a 300 °C.....	79
Figura 2.37. Difractograma de rayos x de la muestra sintetizada a pH 8.5 (zona 4) y tratada a 300 °C.....	80
Figura 2.38. Espectro Raman correspondiente a la muestra sólida sintetizada a pH 8.5 y tratada a 300°C.....	81
Figura 2.39. Fotografías obtenidas con Microscopia electrónica de barrido de la muestra sintetizada a pH 8.5 y tratada a 300 °C, con magnificaciones de: (a) 200 x. (b) 2K x. (c) 10K x. (d) 20K x.....	83
Figura 3.1. Curva de calibración del sensor TSL2591.....	99

Figura 3.2. Esquema del montaje óptico utilizado para registrar los cambios “ópticos” durante la conformación de la fase sólida en el interior del sistema acuoso.....	101
Figura 3.3 Fotografías del montaje óptico empleado para registrar los cambios “ópticos” del sistema solución/suspensión de cinc durante la formación de la fase sólida en su interior.	102
Figura 3.4. Gráficas ópticas obtenidas del proceso de formación de fase sólida en el interior del sistema solución/suspensión de cinc, durante la síntesis del óxido de cinc, y que indican el comportamiento de la intensidad de los haces: (a) reflejado y (d) transmitido, durante el primer ensayo; (b) reflejado y (e) transmitido del segundo ensayo; y (c) reflejado y (f) transmitido del tercer ensayo.....	103
Figura 3.5 Superposición de la curva potenciométrica con la gráfica que muestra el cambio de la intensidad del haz reflejado, durante la adición del precipitante a la solución de cinc. (a) Considerando el espectro completo (b) Considerando el espectro infrarrojo.....	106
Figura 3.6. Superposición de la curva potenciométrica con la gráfica que muestra el cambio de la intensidad del haz transmitido, durante la adición del precipitante a la solución de cinc. (a) Considerando el espectro completo (b) Considerando el espectro infrarrojo.....	109
Figura 3.7. Superposición de los cambios de la intensidad del haz reflejado con la curva que muestra el cambio de la intensidad del haz transmitido, durante la adición del NH_4OH a la solución de cinc.....	110
Figura 3.8. Espectros IR correspondientes a las muestras sólidas recolectadas durante los lavados realizados al precipitado obtenido a pH 8.5: (a) sin lavar, (b) primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado.....	112

Lista de tablas

Tabla 2.1 Principales propiedades fisicoquímicas del óxido de cinc ^[1]	18
Tabla 2.2. Número de onda y simetrías de los espectros Raman, de primer y segundo orden, observados en ZnO a temperatura ambiente ^[19]	38
Tabla 2.3. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000cm ⁻¹ , correspondiente a la muestra sintetizada a pH 5.6 (zona 1).....	42
Tabla 2.4. Compuestos cristalinos de cinc que pueden existir en el sólido sintetizado a un pH de 5.6 (zona 1).....	45
Tabla 2.5. Número de onda correspondiente a las bandas observadas en el espectro Raman del sólido sintetizado a pH 5.6 y su posible asignación.....	47
Tabla 2.6. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000cm ⁻¹ , correspondientes a la muestra sólida sintetizada a pH 6.52 (zona 2).....	50
Tabla 2.7. Bandas representativas de la deconvolución del espectro de la síntesis a pH 6.57, entre 400 y 1000cm ⁻¹	51
Tabla 2.8. Bandas representativas de la deconvolución del espectro de la síntesis a pH 6.8, entre 400 y 1000cm ⁻¹	52
Tabla 2.9. Posibles compuestos cristalinos de cinc existentes en el sólido sintetizado a pH 6.8 (zona 2).....	55
Tabla 2.10. Número de onda correspondiente a las bandas observadas en el espectro Raman del sólido sintetizado a pH 6.8 y su posible asignación.....	56
Tabla 2.11. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000cm ⁻¹ , correspondiente al sólido obtenido a pH 7.6 (zona 3).....	59
Tabla 2.12. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000cm ⁻¹ , correspondiente al sólido obtenido a pH 8.5 (zona 4).....	62
Tabla 2.13. Compuestos cristalinos de cinc que pueden estar presentes en el sólido sintetizado a pH 8.5 (zona 4).....	63
Tabla 2.14. Frecuencias asociadas al espectro Raman con un pH de 8.5.....	65

Tabla 2.15 Análisis de la curva de TGA correspondiente a la muestra sintetizada a pH 5.6 (zona 1).....	68
Tabla 2.16 Análisis de la curva de DSC correspondiente al sólido sintetizado a pH 5.6 (zona 1).....	68
Tabla 2.17 Análisis la curva de TGA correspondiente a la muestra sintetizada a pH 6.8 (zona 2).....	70
Tabla 2.18 Análisis de la curva de DSC del sólido sintetizado a pH 6.8 (zona 2).....	70
Tabla 2.19 Análisis de la curva de TGA correspondiente a la muestra sintetizada a pH 8.5 (zona 4).....	72
Tabla 2.20 Análisis de la curva de DSC correspondiente a la muestra sólida sintetizada a pH 8.5 (zona 4).....	72
Tabla 2.21 Bandas que se observan en el espectro IR deconvolucionado, entre 400 y 1000cm ⁻¹ , correspondiente a la muestra sintetizada a pH 8.5 tratada a 300 °C.....	77
Tabla 2.22. Valores de energía correspondientes a las bandas de absorción UV-Vis del espectro deconvolucionado de la muestra sintetizada a pH 8.5 y tratado a 300 °C.....	80
Tabla 2.23. Números de onda de las bandas que aparecen en el espectro Raman de la muestra sólida sintetizada a pH 8.5 y tratada a 300 °C.....	82

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Aunque se han realizado distintos trabajos sobre la síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación controlada, donde se han determinado las diferentes etapas del proceso y descrito los fenómenos que se presentan en el proceso de la síntesis, no se ha implementado un método que *in situ* y en tiempo real que dé información sobre las reacciones y procesos que ocurren dentro del sistema. Hasta el momento, se tiene conocimiento de lo que ocurre después de la reacción, porque se puede extraer un poco del producto, el cual se caracteriza para tener una primera aproximación del mecanismo de formación de las partículas, pero no es una información que se pueda obtener en el instante del proceso y mucho menos que algún equipo básico la proporcione. Es decir, se ha considerado el efecto de los distintos parámetros de síntesis que condicionan el proceso de precipitación (temperatura, naturaleza del solvente, pH, etc.), pero no se han correlacionado adecuadamente con los procesos que se espera ocurran en el sistema, tales como: formación de especies polinucleares, embrionación y formación de núcleos de fase sólida en el seno del solvente, así como el crecimiento de estos últimos. Por lo tanto, se requiere establecer esta correlación, haciendo uso de métodos físicos y/o químicos sencillos y versátiles que permitan obtener un mayor conocimiento del proceso para poder tener un control del mismo. Debido a esto, en el presente trabajo de grado, se planteó como pregunta de investigación si era posible implementar una metodología que permita a través del seguimiento de un parámetro fisicoquímico, como lo es el pH del sistema, y el registro del comportamiento óptico del mismo, durante su cambio, conocer la evolución de los procesos que comúnmente se presentan durante la obtención de un sólido por el proceso de precipitación. Un estudio como este permitiría

conocer y optimizar el proceso de síntesis, así como tener control y predecir cambios en el producto por modificaciones en variables como: temperatura, presión, naturaleza del solvente del sistema, entre otros. Por eso, se estudió el proceso de obtención del óxido de cinc, ZnO, para analizar el comportamiento del sistema durante toda la síntesis, registrando tanto el cambio de un parámetro físico-químico del mismo como su respuesta óptica, utilizando un método óptico.

1.2 JUSTIFICACIÓN

El análisis de las etapas que habitualmente se presentan durante la precipitación, permitiría determinar y controlar más las características y las propiedades de las partículas precipitadas, que están determinadas por los mecanismos de formación de los complejos intermediarios así como por las velocidades relativas de nucleación, crecimiento de los núcleos, proceso “Ostwald ripening”^[4] y transformación de fase; este estudio ayudaría a obtener más información sobre los procesos físico-químicos que ocurren durante la síntesis del producto de interés. Con base en este conocimiento, se podría optimizar, priorizar y definir parámetros del sistema que se podrían controlar para mejorar los procesos de producción y mecanismos de síntesis de óxidos, a nivel industrial. Vale la pena destacar que, el proceso de precipitación, es el método más cercano a la implementación industrial considerando producción de materia prima; ejemplo de ello es el proceso Bayer a través del cual se obtiene alúmina (Al_2O_3) de la bauxita.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el proceso de formación de las partículas del ZnO al interior de un solvente, considerando las diferentes etapas que ocurren durante el proceso.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer una metodología que garantice la obtención de partículas de ZnO por el método de precipitación controlada y realizar el registro de la variación del pH del sistema durante el desarrollo del proceso.
- Determinar dentro de este registro, las regiones donde ocurren los principales eventos físico-químicos durante la formación de la fase sólida en el seno del solvente. Este registro debe permitir la descripción y el control de la evolución del proceso de síntesis.
- Estructurar un método óptico que permita evidenciar las diferentes etapas del proceso de síntesis del ZnO y registrar el desarrollo de los principales eventos físico-químicos que ocurren dentro del sistema.
- Establecer el efecto de los tratamientos químicos (lavados con agua) y térmicos en la obtención del ZnO de interés.

REFERENCIAS

- [1] John Jairo Cabrera López, José Luis Narváez, Jorge Enrique Rodríguez Páez. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N° 47 (Marzo, 2009) Págs. 20-28
- [2] G. C. Sosso, J. Chen, S. J. Cox, M. Fitzner, P. Pedevilla, A. Zen, A. Michaelides, Crystal nucleation in liquids: open questions and future challenges in molecular dynamics simulations, Chem . Rev. 116(2) (2016) 7078-7116
- [3] M. Barberio, P. Antici, In situ study of nucleation and aggregation phases for nanoparticles grown by laser-driven methods, Scientific reports 7, Article 41372 (2017); Y. Peng, F. Wang, Z. Wang, A.M. Alsayed, Z. Zhang, A. G. Yodh, Y. Han, Two-step nucleation mechanism in solid-solid phase transitions, nature Materials 14 (2015) 101 – 108
- [4] Jorge Enrique Rodríguez Páez. Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 40 N°3 (Mayo-Junio 2001) 173-184

CAPÍTULO 2

2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE CINC OBTENIDOS A TRAVÉS DEL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA

2.1 CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DEL ZnO

El óxido de cinc (ZnO) es un compuesto inorgánico relativamente abundante y está presente en la corteza terrestre como el mineral cincita. La mayor parte del ZnO utilizado comercialmente es sintético ^[1] y está formado por elementos del grupo-II^b (₃₀Zn) y del grupo-VI (₈O). Este óxido es un semiconductor que ha sido materia de estudio en los últimos tiempos por el gran interés industrial que presenta. Sus aplicaciones se extienden desde la óptica y optoelectrónica hasta la industria energética, de sensores y otras. Por éste motivo se ha convertido en un material llamativo para la nanotecnología porque al usar materiales nano-estructurados de ZnO se generan más posibilidades tecnológicas en áreas como: nano-fotónica, nano-electrónica y nanobiotecnología, entre otras. ^[2] En la tabla 2.1 se indican las propiedades fisicoquímicas más relevantes que presenta el óxido de cinc.

Tabla 2.1 Principales propiedades fisicoquímicas del óxido de cinc ^[1]

PROPIEDADES	
Masa molar	81,408g/mol
Apariencia	Blanco sólido
Densidad	5,606g/cm ³
Punto de fusión	1975°C (se descompone)
Punto de ebullición	2360°C
Solubilidad en agua	0,16mg/100mL (30°C)
Brecha de la banda	3,3eV (directo)
Índice de refracción	2,0041

Desde el punto de vista estructural, el ZnO existe en la naturaleza en tres formas cristalinas reportadas hasta el momento: wurzita, blenda de cinc y sal de roca (figura 2.1), siendo la forma cristalina tipo wurzita la más estable a condiciones ambientales. La mayor parte del producto comercial se obtiene por medio de la oxidación a altas temperaturas del cinc metálico. ^[2]

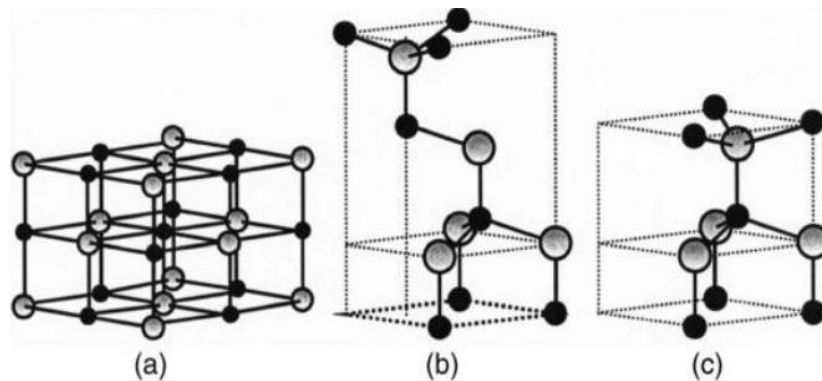


Figura 2.1 Estructuras cristalinas del ZnO: (a) Sal de roca, (b) Blenda de cinc y (c) Wurzita. Las esferas grises y negras representan átomos de cinc (Zn) y oxígeno (O), respectivamente ^[3]

2.2 USOS DEL ZnO

Una de las aplicaciones importante del óxido de cinc está en la industria de las celdas solares CIGS (Copper indium gallium selenide). Experimentos recientes se han centrado en determinar el efecto del espesor de la capa del óxido de cinc sobre la potencia máxima de salida de las celdas. ^[1] Otro uso está en la fabricación del cemento porque ayuda al conformado del concreto, mejorando su resistencia al agua. ^[1] Dentro de la industria farmacéutica el óxido tiene propiedades antibacterianas y desodorantes. Por este motivo se emplea como polvo para bebés y cremas para tratar afecciones como

la erupción del pañal, otras irritaciones en la piel e incluso la caspa. Además, por sus propiedades reflectantes, también es muy usado en los bloqueadores solares. ^[1]

El óxido de cinc cuenta con adecuadas propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas debido a la poca simetría que presenta la estructura cristalina tipo wurzita y a su gran acoplamiento electromecánico. ^[2]

Debido a las propiedades indicadas, y a otras adicionales que presenta, el uso del ZnO es amplio y actualmente es un material que se está estudiando para aplicaciones en diversos campos de la industria. Por este motivo, se tomó el óxido de cinc para investigar su proceso de obtención.

2.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA OBTENER EL ZnO

2.3.1 MÉTODOS CONVENCIONALES

Dentro de los métodos convencionales el óxido de cinc se obtiene por oxidación de vapor de cinc metálico a elevadas temperaturas. Industrialmente existen dos procesos de obtención del ZnO:

Proceso directo o americano

En este caso, menas oxidadas o concentrados de sulfuro metálicos previamente tostados, se mezclan con carbón (tipo antracita) y se funde en un horno tipo Wetherill o similar. El carbón junto con los productos procedentes de la combustión parcial, particularmente el CO, reduce la mena a cinc metálico, el cual es arrastrado con los humos del horno como vapor. En la cámara de combustión el vapor junto con los gases, se oxidan bajo condiciones controladas y son conducidos a unos filtros de mangas donde se recoge el óxido.

El óxido del proceso americano se caracteriza por la presencia de compuestos del sistema Zn-O-S, tales como los sulfatos básicos de cinc. Este tipo de óxido es el preferido por algunos fabricantes de caucho y pinturas.

Proceso indirecto o francés

En este caso, el material de partida, es cinc metálico. Este se volatiliza en unos recipientes adecuados utilizando fuentes calefactoras externas. En una cámara de combustión el vapor se oxida con aire formándose un polvo muy fino de óxido de cinc. Este proceso fue popularizado por LeClaire (Francia) en 1844, debido a esto es conocido por el método francés. ^[4]

2.3.2 MÉTODOS POR RUTA QUÍMICA

En la actualidad existen, en general, otras metodologías de síntesis que permiten la obtención de nano-partículas de diferentes óxidos, procesos conocidos como “métodos húmedos” entre los que se destacan los métodos: sol-gel, precipitación controlada, precipitación homogénea, precursor polímero (Pechini) y reacciones en estado sólido, a través de la descomposición de carbonatos. ^[5]

En el presente trabajo, para la obtención del óxido de cinc, se utilizó el método de precipitación controlada que se describe a continuación.

2.4 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA

2.4.1 GENERALIDADES

El método de precipitación controlada, como su nombre lo indica, permite controlar las diferentes etapas del proceso de síntesis a través de los registros de variación de pH, valoración potenciométrica, y de otras variables físico-químicas.

El proceso de precipitación involucra una serie de etapas que se representan esquemáticamente en las figuras 2.2 y 2.3. Este inicia con la formación de especies mononucleares que se unen para formar especies polinucleares y la unión de éstas últimas propician la conformación de embriones que, al alcanzar un tamaño crítico, darían origen a los núcleos (Figura 2.3). Estos núcleos crecen hasta formar las partículas primarias. Esta etapa de crecimiento puede estar acompañada por la formación de nuevos núcleos lo que ocasiona la conformación de grupos de partículas con diferente tamaño.

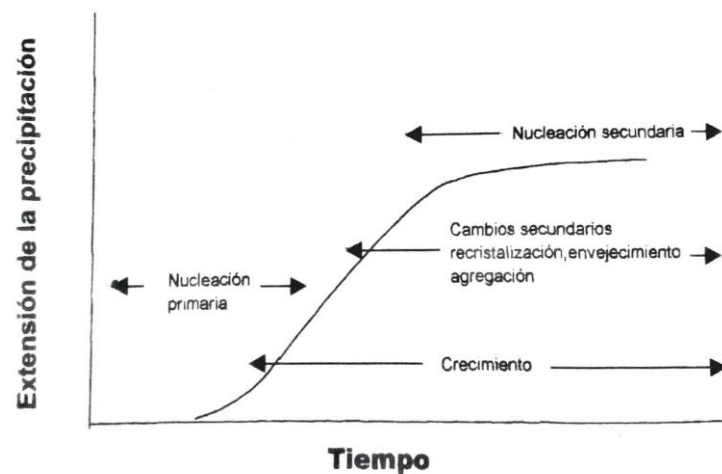


Figura 2.2 Procesos cinéticos involucrados en la precipitación. ^[6]

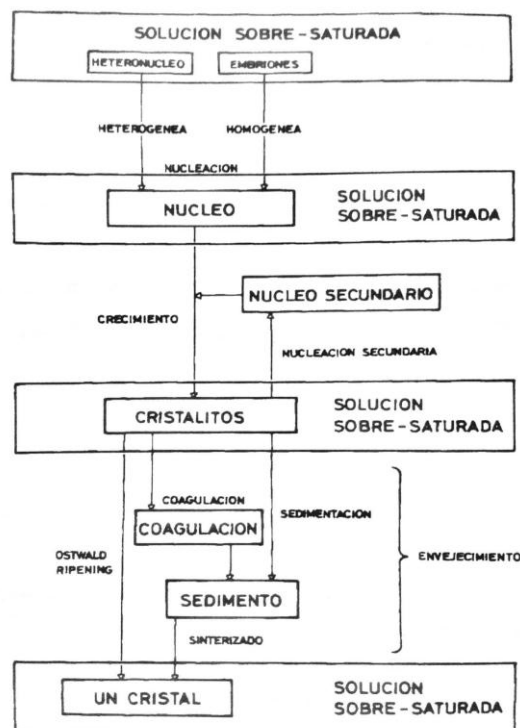


Figura 2.3. Esquema general del proceso de precipitación. [6]

Al considerar la formación de un sólido en un líquido, es posible obtener o una suspensión estable o un sedimento. Aparentemente, ésta sería la última etapa del proceso pero si se “observa este sistema”, por un tiempo suficientemente largo, es posible que los pequeños cristallitos se disuelvan y los grandes crezcan (proceso denominado Ostwald – Ripening). Este “envejecimiento” del sistema puede propiciar cambios en la morfología de las partículas y transformaciones de fase. Las propiedades del precipitado final estarán determinadas por la velocidad de las distintas etapas individuales, que dependen de las condiciones experimentales: concentración inicial de los reactivos, pH, intensidad o fuerza iónica, aditivos empleados, temperatura etc. Debido al número de variables involucradas, una aproximación sistemática al resultado esperado es una actividad complicada.

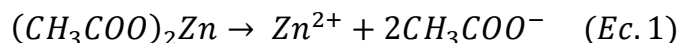
Durante el proceso de precipitación se presenta la transición de una estructura ideal de líquido (EIL) a una estructura ideal del sólido (ELS), la cual ocurre rara vez de manera espontánea. ^[6] Se considera como estructura ideal del líquido aquella en que el sistema presenta una homogeneidad ópticamente “transparente” y una estructura ideal del sólido al momento en el cual en el sistema existen pequeñas partículas de fase sólida, usualmente con dimensiones nanométricas, que pueden presentar patrones reticulares regulares de largo rango (cristales) o de orden local (amorfos). ^[7]

2.4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.4.2.1 OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE CINC POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA: DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO.

En el método de precipitación controlada se toma, inicialmente, un compuesto denominado precursor, que puede ser una sal, y que contiene el catión de interés del cual se quiere sintetizar su óxido, el ZnO por ejemplo. Posteriormente, se toma un solvente, donde se disuelve la materia prima o sea se propicia que el tamaño de la partícula del precursor, acetato de cinc en el presente trabajo, se reduzca. Pero no es suficiente que éste se disuelva, se debe favorecer la disociación del compuesto para que existan en este sistema líquido: átomos, iones o moléculas (constituyentes o componente fundamentales) provenientes del precursor. En esta acción de disociación del compuesto, la naturaleza del solvente es importante y por eso normalmente se utiliza agua que, por su alta polaridad, solvata (creando la esfera de solvatación) a los iones. Adicionalmente, antes de agregar el precursor, se adiciona ácido nítrico HNO_3 al solvente para favorecer la disociación y poder controlar las reacciones de hidrólisis de los iones. Si la materia prima, acetato de cinc, se disocia, total o parcialmente, el

sistema contendría, principalmente, cationes (cinc en forma iónica solvatado) al igual que aniones (iones de acetato solvatados), tal como se indica en la siguiente ecuación:



Ya que el interés es obtener el ZnO, a partir del acetato de cinc disuelto en el solvente acidulado, se debe adicionar una base para favorecer las reacciones de hidrólisis y condensación que permitan la formación de diferentes complejos de cinc, que existirán en el seno de la solución, así como su unión y conformación de enlaces que propicien la formación de partículas que contengan el catión de interés. Para que esto ocurra, se debe adicionar un agente precipitante, en el presente proyecto se usó hidróxido de amonio (NH_4OH – Merck), el cual debe suministrar grupos hidroxilo (OH) para favorecer las reacciones de hidrólisis y condensación, incrementándose el pH del sistema a medida que se va adicionando. El catión rodeado por moléculas de agua (solvatación), y a través de reacciones de hidrólisis, se va transformando en una especie mononuclear o monómero (catión rodeado por moléculas de agua y grupos hidroxilo, especie acuo-hidroxo). Dependiendo de la cantidad de OH, el tamaño de esta especie empieza a aumentar debido a las reacciones de condensación; por otro lado el NH_3 se volatiliza del sistema, percibiéndose un fuerte olor a amoníaco. Con la adición del hidróxido de amonio, las especies mononucleares se unen por el avance de las reacciones de condensación (formaciones de puentes OH/olación y/u O/oxolación), formándose especies polinucleares o polímeros, especies asociadas o pares de iones. Posteriormente, estas especies comienzan a interactuar formando una especie de “fibrillas de lana”, cadenas largas que se van uniendo dando origen a los “embriones” o sea aglomerados constituidos por complejos de cinc. Estos “embriones” se forman y se rompen debido a que no tienen estabilidad físico-química. No obstante, al incrementar el contenido de OH en el sistema, por la adición del NH_4OH , se presenta un momento

en que los embriones alcanzarían su punto crítico, estabilizándose para dar origen a lo que se denominan núcleos; estos están constituidos por cadenas largas bien entrelazadas que constituyen una estructura (amorfa o cristalina) difícil de romper. Alrededor del núcleo se formaría una capa difusa debido a que sobre la superficie de los coloides aparece una carga superficial, dependiente del pH del sistema, que puede ser positiva o negativa. Sin embargo, los contra-iones neutralizarían la carga superficial y el crecimiento del núcleo va a estar propiciado por los átomos, moléculas e/o iones de la solución hasta que existan, en el medio, unidades de crecimiento que se van adhiriendo a los núcleos. Cuando los núcleos crecen y alcanzan un determinado tamaño, se convierten en partículas primarias. Posteriormente, estas partículas empiezan a unirse, a través de fuerzas superficiales tipo van der Waals por ejemplo, obteniéndose las partículas secundarias, es decir, los aglomerados. Un esquema del proceso mencionado se ilustra en la figura 2.4 (esquema de Tezak).

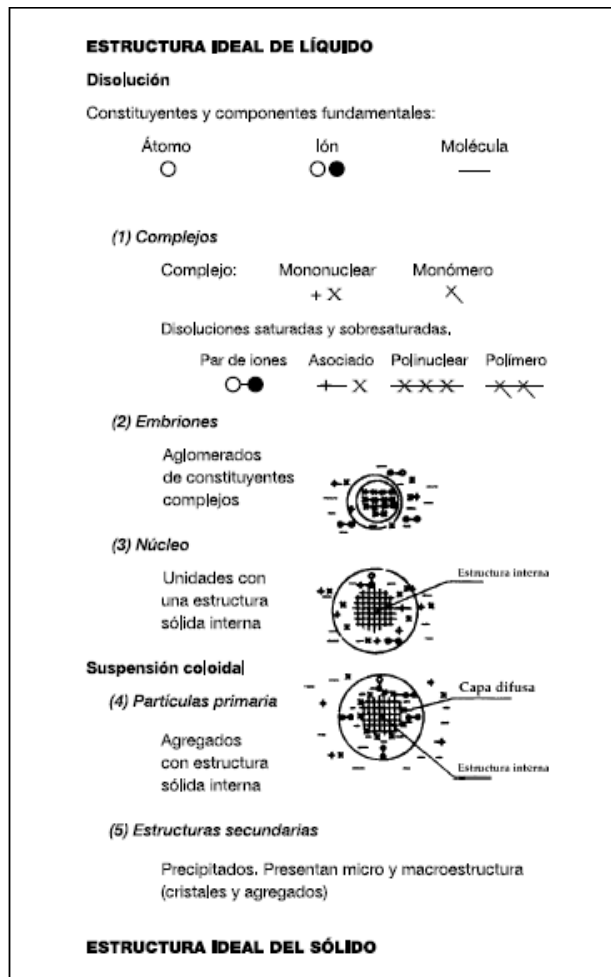


Figura 2.4. Esquema de la composición de las etapas que pueden ocurrir entre la estructura ideal del líquido (EIL) y la estructura ideal del sólido (EIS) (esquema de Tezak) ^[7]

2.4.2.2 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE CINCO: PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO

Para este trabajo de grado se utilizó el método de precipitación controlada con el fin de sintetizar óxido de cinc. Se tomó acetato de cinc dihidratado como precursor ($(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ marca Merk) y para determinar la cantidad de acetato que se requería para obtener 6,5 gramos de ZnO se utilizó la siguiente relación:

$$6.5 \text{ gr ZnO} * \frac{1 \text{ mol ZnO}}{81,38 \text{ gr ZnO}} * \frac{1 \text{ mol prec}}{1 \text{ mol ZnO}} * \frac{219,5 \text{ gr prec}}{1 \text{ mol prec}} = 17,53 \text{ gr prec} \quad (\text{Ec. 2})$$

Por lo tanto, se emplearon 17,53 g de acetato de cinc dihidratado, como materia prima para obtener el ZnO, y se eligió como solvente agua destilada por ser esta el medio de reacción más conveniente dada su alta polaridad y constante dieléctrica, entre otras propiedades fisicoquímicas y su bajo costo. Para tener un control del proceso de síntesis, se registró el pH del sistema usando un pH-metro Orión modelo 410. El sistema se conformó tomando inicialmente 400mL del solvente que se sometió a una agitación a 200 r.m.p, durante diez minutos. Después de adicionar ácido nítrico al agua, hasta obtener un valor de pH de aproximadamente 1 en continua agitación del solvente, se procedió a disolver el acetato de cinc, observándose un incremento del pH del sistema hasta un valor de ~4. Finalmente, se adicionó de manera controlada el agente precipitante, en este caso hidróxido de amonio (NH_4OH marca Merck), añadiéndole a la suspensión dos gotas de hidróxido de amonio (alrededor de 0,100 a 0,150 mililitros) cada 10-15 segundos. Cuando el sistema alcanzó un pH de 8.5, éste se sometió a un proceso de volatilización del solvente, el cual se realizó en agitación (200 r.m.p) a una temperatura de 80°C. La figura 2.5 ilustra el proceso realizado.

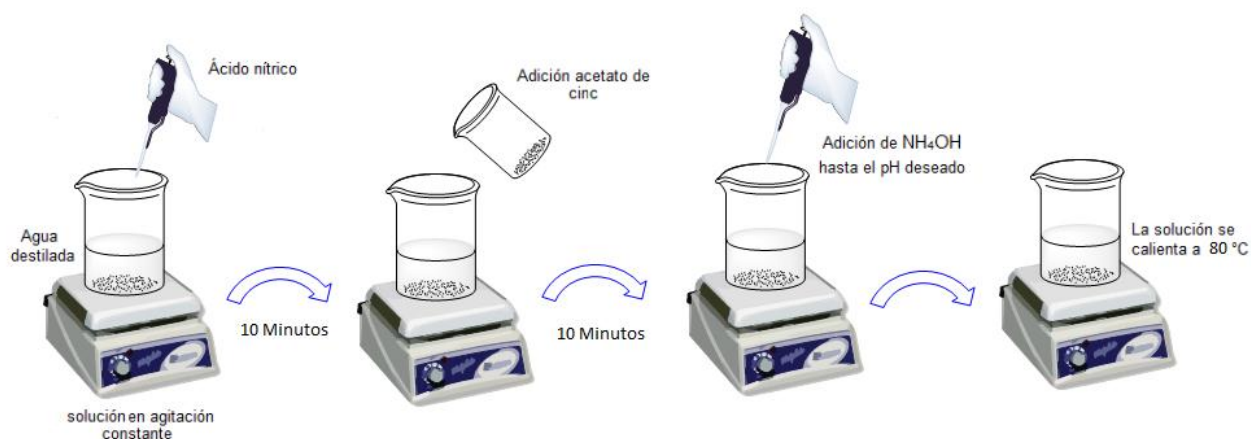


Figura 2.5. Etapas iniciales del proceso de síntesis del ZnO.

2.4.2.3 GRÁFICAS DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA: CONTROL DEL PROCESO

En general, la técnica de valoración potenciométrica permite obtener información sobre la polimerización y micro-precipitación de cationes hidrolizables. ^[8] Usando este ensayo es posible determinar de manera indirecta la absorción de cationes y/o aniones, por parte de un sólido, midiendo las variaciones que experimenta la curva de valoración potenciométrica cuando ocurre la absorción específica de estas especies. ^[8] Las curvas de valoración potenciométrica también se utilizan para estudiar la formación de compuestos de intercalación y organometálicos en arcillas. ^[8]

Este método de valoración se basa en la correlación que se presenta entre la diferencia de potencial entre un electrodo indicador y un electrodo de referencia y los cambios de concentración del ión de interés en la solución que se está valorando. La versatilidad que presenta la valoración potenciométrica está condicionada por diferentes variables, entre ellas el desarrollo de electrodos indicadores útiles para una gran variedad de reacciones de valoración.

La curva de valoración potenciométrica de una solución se obtiene graficando la variación de pH de la misma en función del volumen adicionado del reactivo utilizado como valorador. Esta curva se puede utilizar para obtener información general sobre las posibles reacciones que ocurren en el interior del sistema, principalmente aquellas que involucran a los grupos hidroxilo (OH^-) y a los protones (H^+) o sea las denominadas reacciones de hidrólisis y condensación. ^[8]

En el presente trabajo se obtuvo la curva de valoración potenciométrica que se muestra en la figura 2.6, al adicionarle NH_4OH al sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ acción

que condujo al desarrollo de las primeras etapas del proceso de síntesis del ZnO de interés.

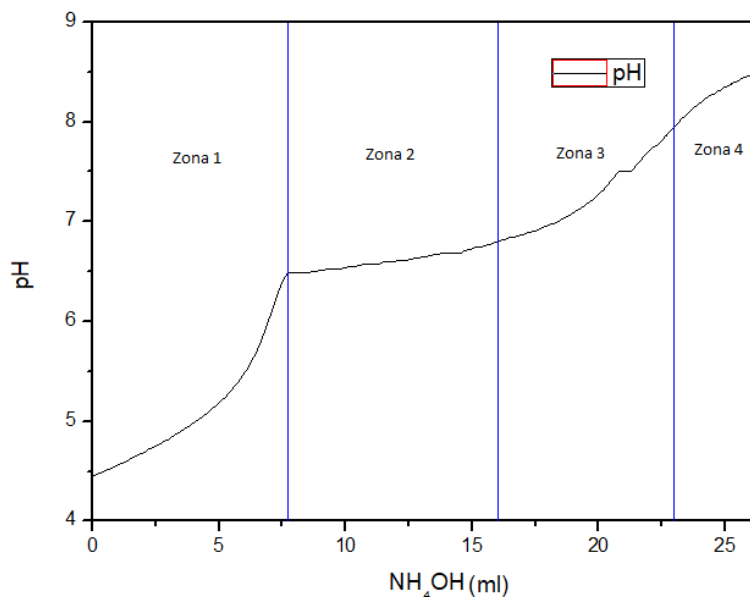


Figura 2.6. Curva de valoración potenciométrica del sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O-HNO}_3$.

La curva de la figura 2.6 permite hacer un seguimiento del proceso a través de la variación del pH en función de la cantidad de NH_4OH adicionado al sistema. El sistema presentó un valor inicial de pH de 4.2, con una apariencia totalmente transparente. Posteriormente, se observó un incremento del pH a medida que se adicionaba hidróxido de amonio a la solución. La curva de valoración obtenida durante este proceso permitió definir ciertas zonas considerando la variación de la pendiente de la misma. Así, la zona entre un pH de 4.2 a 6.4 (zona 1) mostró un comportamiento exponencial y podría corresponder a la formación de especies mononucleares y su unión para formar especies di o trinucleares, o en general “oligómeros” (especies polinucleares no tan largas), ya que no es tan apreciable el consumo de especies OH; el sistema se mantuvo transparente. Lo que se obtuvo después, entre un pH 6.4 a 6.8 (zona 2), fue un cambio de pendiente muy pequeño (zona prácticamente plana) indicando un alto consumo de

OH por parte del sistema, comportamiento que indica un gran desarrollo de las reacciones de hidrólisis (liberación de protones por las aguas de solvatación de los cationes) y, principalmente, de condensación (formación de puentes “ol” – OH y “oxo” – O) lo que propiciaría la formación de especies polinucleares, de embriones (lo que se evidencia por la presencia en el sistema de una especie de “lana blanca” que aparece y desaparece rápidamente) y finalmente, cuando ya estos alcanzan un tamaño crítico, de los núcleos de la fase sólida. En esta zona, el sistema, visualmente comienza a tonarse turbio y cambia su color a uno totalmente blanco. Una vez se logra una estabilidad cinética en la formación de los núcleos, punto donde la gráfica cambia de concavidad (zona 3), éstos comenzarían a crecer presentándose, nuevamente, un comportamiento casi exponencial de la curva (no tan marcado como en la zona 1) y que correspondería a la formación de las partículas primarias así como a su aglomeración (partículas secundarias). Finalmente, el proceso alcanza su saturación (zona 4), por encima de un valor de pH de ~8.5.

Considerando el análisis anterior, y las zonas indicadas en la figura 2.6, se definieron ciertos valores de pH con el objetivo de obtener muestras del sistema que permitieran obtener información más detallada del proceso de síntesis de los compuestos intermedios de cinc. Para ello se realizó nuevamente las síntesis de la fase sólida considerando cada uno de los valores de pH seleccionados (valor final del pH o pH de trabajo). En la figura 2.7 se muestra la superposición de las curvas de valoración potenciométrica correspondientes a cada uno de los valores de pH de trabajo.

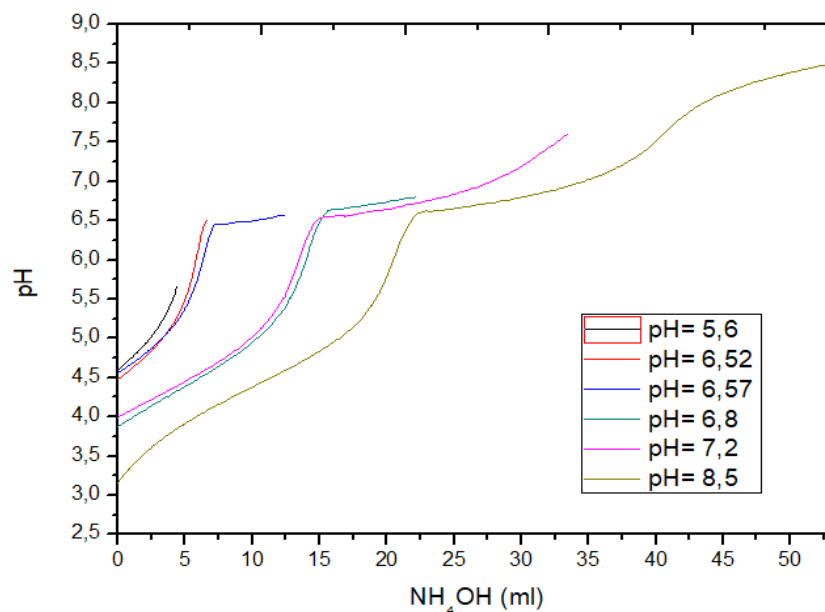


Figura 2.7. Superposición curvas de valoración potenciométrica para diferentes valores de pH de trabajo.

La figura 2.7 muestra que las curvas de valoración presentan un comportamiento similar, lo que indicaría que existe una reproducibilidad del método de síntesis empleado. Las curvas muestran un corrimiento en su origen debido a que el solvente se acidulo un poco más para algunos sistemas, por ejemplo para el ensayo con pH de trabajo 8,5, esto con el objetivo de determinar el efecto del pH de inicio del proceso. De acuerdo a los resultados de la figura 2.7, se observa otra pequeña región al inicio (cambio de pendiente) pero el comportamiento general de la curva es similar. El desplazamiento de las curvas hacia la derecha (mayor cantidad de NH_4OH para alcanzar un cierto valor de pH), al disminuir el valor de pH inicial, se puede justificar considerando que habrían más protones (H^+) en el sistema para neutralizar, lo que exigiría un mayor suministro de OH^- al sistema (adicionar una mayor cantidad de base). Por otro lado, mayor cantidad de protones en la solución (condición más ácida del sistema) permitiría un mejor control sobre las reacciones de hidrólisis (desprotonación

de las moléculas de agua de solvatación de los cationes), ya que hasta que no se neutralice una cantidad adecuada de estos protones no se iniciarían las mismas.

2.4.3 ANÁLISIS DE SÓLIDOS OBTENIDOS EN DIFERENTES ETAPAS DEL PROCESO

La determinación de las zonas del proceso y la selección de ciertos valores de pH en las mismas permitió realizar un análisis más cuidadoso de lo que ocurre al interior del sistema. Para ello se recolectó producto sólido en cada uno de los pH de trabajo (5.6 – zona 1; 6.52, 6.57 y 6.8 – zona 2; 7.6 – zona 3 y 8.5 – zona 4). Para obtener el sólido seco, se tomó cuidadosamente un poco de precipitado sólido de la suspensión y se trató térmicamente a una baja temperatura, 80°C durante seis a siete días en una plancha calefactora. Una vez obtenido el sólido, para cada pH de trabajo, este se caracterizó utilizando las técnicas de análisis que se indican a continuación.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Esta espectroscopia vibracional es una de las técnicas espectroscópicas que más frecuentemente se usa en química analítica. En particular, la espectroscopia infrarroja (IR) recibe su nombre por la región del espectro electromagnético implicada; entre 12800-10 cm^{-1} . Esta espectroscopia se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR) 12800-4000 cm^{-1} ; IR medio 4000-400 cm^{-1} e IR lejano entre 400 y 10 cm^{-1} , siendo el IR medio el más empleado en las aplicaciones analíticas tradicionales. Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier tipo de muestra, independiente del estado en que se encuentre: líquido, disolución, pasta, polvo, fibra, película, gas o superficie, son algunos ejemplos.

[9]

En este trabajo de grado se utilizó la espectroscopia IR para determinar los grupos funcionales presentes en el polvo sintetizado. Para ello se utilizó el espectrofotómetro FT-IR Nicole Model IR200 Spectrometer de la Universidad del Cauca. Para obtener una información más precisa, los espectros obtenidos se deconvolucionaron en ciertas regiones, específicamente donde se encontrarían los enlaces de interés.

ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE

La radiación electromagnética incidente sobre la materia puede ser absorbida por el sólido si se propician transiciones electrónicas en él; para ello la radiación debe tener una λ del mismo tamaño o mayor que las dimensiones del cuerpo irradiado. Ya que la radiación de la región ultravioleta del espectro está en el rango $\sim 1 - 400$ nm, su absorción puede propiciar transiciones electrónicas en las moléculas y en las nanopartículas (< 100 nm). La espectroscopia UV-Vis analiza la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que absorbe o transmite una muestra, en función de la naturaleza y cantidad de sustancia presente.

En las técnicas de absorción se considera que, cuando la radiación incide sobre una muestra, se produce una absorción parcial de esta radiación propiciando la transición de electrones entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ión, desde su estado fundamental base a un estado excitado, tal que el resto de radiación es transmitida. Estas transiciones pueden involucrar electrones del “core”, más ligados al núcleo o sea que ocurrirían entre estados discretos propios de los átomos, electrones de valencia (transiciones entre bandas de energía) así como electrones asociados o relacionados con defectos estructurales. Considerando el esquema de la figura 2.8, se podría obtener información sobre la naturaleza y cantidad de “especie activa” presente en la muestra.

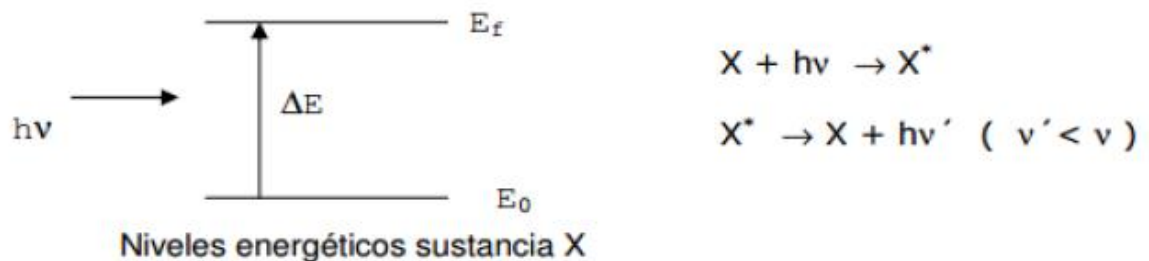


Figura 2.8. Representación gráfica de la excitación de una sustancia por la incidencia de radiación sobre ella. ^[13]

Según la figura 2.8, donde $h\nu$ es la radiación incidente, X el estado fundamental de la sustancia, X^* el estado excitado y ν' una frecuencia menor a la incidente, después de la transición electrónica propiciada por la radiación absorbida, de cierta frecuencia, se produce el proceso de relajación del sistema con la emisión de un fotón con una energía dada por la siguiente expresión:

$$\Delta E = E_f - E_o = h\nu \quad (\text{Ec. 3})$$

Este ΔE es característico de cada sustancia por lo que esta cantidad proporciona un método de análisis cualitativo de un analito en una muestra. Además, la cantidad de E absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de sustancia X con lo que también podemos hacer un análisis cuantitativo.

Para el determinar la energía asociada a la radiación, ya sea incidente o emitida, se utiliza la siguiente expresión:

$$E = \frac{ch}{\lambda} \quad (\text{Ec. 4})$$

donde:

E: Energía de la radiación

c: Velocidad de la Luz

h: Constante de Planck

λ : Longitud de onda de la radiación.

En el caso concreto de transiciones electrónicas que involucren las banda de valencia y de conducción, el ΔE estaría relacionado con el ancho de la banda prohibida (“gap” de energía), siendo E_f y E_o el borde inferior de la banda de conducción y borde superior de la banda de valencia, por ejemplo; a temperatura ambiente, el valor de esta cantidad para el ZnO es de ~ 3.33 eV. ^[10]

Para obtener el espectro UV-vis de los sólidos sintetizados en este trabajo de grado, se pesaron 7 mg de cada precipitado seco y se dispersaron en 40mL de agua destilada (obteniéndose una concentración del orden de los mol), utilizando para ello ultrasonido durante 12 horas. Posteriormente, la suspensión se depositó en una celda de cuarzo, de 1 cm de longitud, que se colocó en el porta muestra del Espectrofotómetro UV/VIS - Modelo DMS100 (marca Varian Intralab) y se realizó un barrido entre 190 y 700 nm.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Debido a que los rayos X poseen una longitud de onda del orden de los Å, rango habitual de las distancias interatómicas en los sólidos, los convierte en una excelente sonda para estudiar la estructura cristalina de los materiales. Por lo tanto, en la interacción entre un haz de rayos X y un sólido cristalino, además del proceso de absorción de energía que propiciaría la transferencia de electrones de las capas más internas del átomo a los estados excitados más altos o aún al exterior del átomo, se produce un fenómeno de difracción. En éste último se cumple la ley de Bragg dada por la expresión:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (\text{Ec. 5})$$

donde “d” es la distancia interplanar, “ θ ” es el ángulo de incidencia de la radiación, “ λ ” la longitud de onda y “n” un número entero. Es conveniente señalar que esta expresión fue formulada por Bragg considerando reflexión especular de la radiación en su deducción. Sin embargo, posteriormente, Max Von Laue desarrolló un formalismo alternativo obteniendo una expresión tridimensional ^[11,12], la cual, en su forma escalar coincide con la ecuación (5) y en cuya deducción no es necesario introducir la premisa *ad hoc* de reflexión especular. Por lo tanto, a partir de la medida de la ubicación de los ángulos a los que se presentan picos de difracción, se puede obtener información, entre otra, de los planos cristalinos, formados por los diferentes átomos que constituyen el material en cuestión y que propician la difracción, así como de los parámetros de red de la celda unitaria del cristal.

Para este trabajo de grado y haciendo uso del difractor de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE, radiación tipo $CuK\alpha_1$ y con geometría DaVinci, de la Universidad Industrial de Santander, se obtuvieron los difractogramas de los sólidos sintetizados de interés para este trabajo.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

La información molecular que proporciona la espectroscopia Raman es básicamente del mismo tipo que la obtenida con la espectroscopia infrarroja. ^[13] Las dos técnicas se complementan y proporcionan información acerca de las vibraciones moleculares y que se pueden usar para analizar tanto cualitativa como cuantitativamente las muestras orgánicas. ^[14] Cuando un haz de luz incide sobre un conjunto de moléculas, una cantidad pequeña de esta radiación (~ 1 en 10^7 fotones) es esparcida inelásticamente a frecuencias ópticas mayores o menores que la frecuencia de los fotones incidentes. El proceso relacionado con este esparcimiento inelástico se denomina efecto Raman, tal que la diferencia de energía entre el fotón incidente y el fotón Raman-esparcido es igual

a la energía de una vibración de la molécula. ^[15] Es por ello que el espectro Raman es una gráfica de la intensidad de la luz esparcida versus la diferencia de energía.

Cuando una molécula es excitada sus enlaces pueden vibrar de diferente modo y la energía de estos modos vibracionales depende de la estructura molecular y de su ambiente. La masa atómica, el orden del enlace, los sustitutos moleculares, la geometría molecular, y todos los enlaces de hidrógeno afectan la constante de fuerza vibracional, que a su vez determina la energía vibracional. ^[16] La espectroscopia Raman vibracional, en el contexto amplio, es una técnica extremadamente versátil que se usa para realizar el seguimiento y control de varios fenómenos que son de interés para disciplinas como la física, química y ciencia de los materiales. ^[17, 18]

En este trabajo de grado los espectros Raman fueron tomados con el equipo LabRam HR Evolution marca HORIBA Scientific's de la Universidad Industrial de Santander. En la tabla 2.2 se indican los número de onda donde se ubican las bandas características del ZnO en el espectro Raman según la referencia. ^[19]

Tabla 2.2. Número de onda y simetrías de los espectros Raman, de primer y segundo orden, observados en ZnO a temperatura ambiente ^[19]

Frecuencia (cm ⁻¹)		Simetría	Proceso	Puntos de zona de Brillouin
Datos obtenidos	Ref. ^[20]			
99	101	E_2	E_2^{low}	Γ
203	208	$A_1(E_2)$	$2TA; 2E_2^{\text{low}}$	$L, M, H; \Gamma$
284		A_1	$B_1^{\text{high}}-B^{\text{low}}$	Γ
333	332	$A_1, (E_2, E_1)$	$E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$	Γ
378	380	A_1	$A_1(\text{TO})$	Γ
410	408	E_1	$E_1(\text{TO})$	Γ

438	437	E_2	E_2^{high}	Γ
483		A_1	2LA	$M-K$
536	541	A_1	$2B_1^{\text{low}}$; 2LA	Γ ; L,M,H
574	574	A_1	$A_1(\text{LO})$	Γ
590	584	E_1	$E_1(\text{LO})$	Γ
618		A_1	TA+TO	H,M
657		E_1,E_2	TA+LO	L,H
666		A_1	TA+LO	M
700		A_1	LA+TO	M
723		A_1	LA+TO	$L-M$
745		A_1	LA+TO	$L-M$
773		A_1	LA+TO	M,K
812		A_1	LA+TO	L,M
980	990	A_1	2TO	$L-M-K-H$
1044		A_1	TO+LO	A,H
1072	1080	A_1	TO+LO	M,L
1105		A_1	2LO	H,K
1158	1160	A_1	$2A_1(\text{LO}), 2E_1(\text{LO});$ 2LO	Γ ; $A-L-M$

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (MEB o SEM por su nomenclatura en inglés) se basa en el principio de la microscopia óptica, sustituyendo el haz de luz por un haz de electrones. Con este cambio se consigue una resolución muy superior a cualquier instrumento óptico, hasta los 100 Å.

Durante su funcionamiento se hace que un haz de electrones barra la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) se recubre, normalmente, con una capa muy fina de oro o carbón propiciándole propiedades conductoras. Esta capa se deposita sobre la superficie de la muestra usando las técnicas de “sputtering” (pulverización catódica) o la de evaporación.

Al incidir el haz sobre la superficie de la muestra se generan, principalmente, electrones retro-dispersados (e_1) y electrones secundarios (e_2), además de radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas. Es por ello que el equipo posee detectores para los electrones secundarios: (SEI – Secondary Electron Image), con los que se obtienen las imágenes de alta resolución; los electrones retrodispersados: (BEI – Backscattered Electron Image), con menor resolución de imagen pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie y la energía dispersada (EDS – Energy Dispersive Spectrometer), específicamente los rayos X generados, que permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra. ^[21] es por ello que el microanálisis EDX es otra posibilidad de análisis que puede tener el SEM, el cual se ha implementado en la mayoría de estos microscopios. Este permite el análisis elemental de los materiales para determinar su composición química elemental en ciertos puntos y zonas, tanto cualitativa como cuantitativa, a nivel superficial (hasta una profundidad del orden de la micra, dependiendo de la densidad del material), y con una resolución espacial del orden de una micra. Un software, generalmente muy completo de tratamiento de la señal que acompaña a estos equipos de microanálisis, permite un amplio abanico de posibilidades en la obtención de información composicional del material estudiado. ^[22]

Para obtener las microscopías electrónicas de barrido de las muestras de interés para este trabajo de grado se enviaron a la Universidad de Antioquia para su respectivo análisis. La identificación morfológica superficial de las muestras se realizó usando el equipo SEM (EVO MA10, Carl Zeiss). Así mismo, se realizó el análisis composicional

EDS de las mismas con un detector X-Act (Oxford Instruments) y el software INCA. Para observar las muestras, éstas fueron recubiertas con una capa de oro (QT150R, Quorum technologies).

Las técnicas de caracterización indicadas anteriormente fueron las que se utilizaron para analizar las muestras tomadas en las diferentes zonas del proceso (ver figura 2.6), a los valores de pH de trabajo previamente definidos. Los resultados de estos ensayos se indican a continuación.

2.4.3.1 Zona 1

La zona 1 está comprendida entre un pH inicial de 4.6 y final de 6.4 y se eligió como pH de trabajo 5.6, valor a la que se sintetizó la muestra, la cual se analizó para conocer las características del sólido que se forma en esta zona. Los resultados de las caracterizaciones de esta muestra se indican a continuación.

En la figura 2.9 (a) se muestra el espectro IR del precursor acetato de cinc dihidratado. La figura 2.9 (b) muestra el espectro IR correspondiente al sólido sintetizado a pH 5.6 y en la tabla 2.3 se indican los modos vibracionales asociados a las bandas más importantes que aparecen en este espectro. Adicionalmente, para obtener una mayor información del espectro IR, se realizó, con el programa Fityk, la deconvolución a partir de la función VoigtA de la región entre 400 y 1000cm^{-1} que se muestra en la figura 2.9 (c)

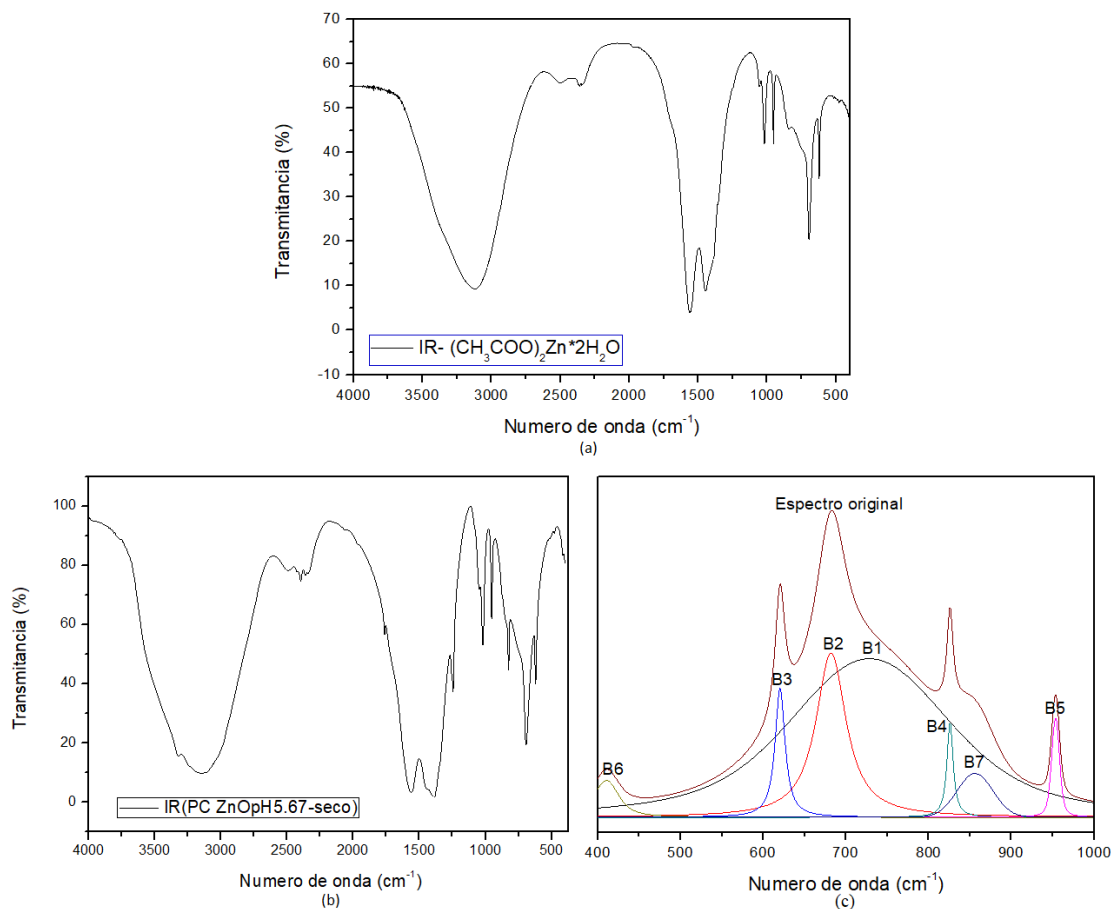


Figura 2.9. (a) Espectro IR y (b) Deconvolución del espectro IR entre 400 y 1000 cm^{-1} correspondiente a la muestra sintetizada a pH 5.6 (zona 1).

Tabla 2.3. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra sintetizada a pH 5.6 (zona 1)

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Asignación de grupos funcionales a las bandas
B1	728.19 ^M	Enlace N-H ₃
B2	681.51 ^L	Enlaces C-O-O
B3	620.33 ^M	
B4	825.85 ^M	Enlaces C-C

B5	953.40 ^M	
B6	413.82 ^S	Enlace Zn-O
B7	855.95 ^S	Enlace C-C

Los valores que se muestran en la tabla 2.3 acompañados de los supra-índices asociados a intensidad L (“large”), M (“medium”) y S (“small”), indican que se presenta una pequeña banda a 413.82^S cm^{-1} , (figura 2.9 (b)) que se podría asociar a enlaces Zn-O ^[22]. Por otro lado, la banda de 681 cm^{-1} (figura 2.9 (b)) correspondería a enlaces C-O-O ^[6]. Finalmente, las bandas que se encuentran entre 700 y 1000 cm^{-1} se podrían asociar a modos vibracionales de los enlaces C-O, C-N, C-C, N=O indicando la apreciable cantidad de material orgánico presente en la muestra. ^[23,6]

En la figura 2.10 se muestra el espectro de absorción UV-Vis del sólido sintetizado a pH 5.6. La curva de la figura 2.10 muestra un máximo a 215.04 nm que corresponde a un valor de energía de 5.85 eV (cálculo realizado usando la ecuación 4). Si esta transición electrónica involucrara las bandas de energía, el compuesto de cinc sintetizado se comportaría más como aislante que como semiconductor, ya que este valor de energía estaría relacionado con el gap de energía del sólido que presentaría un valor alto (5.85 eV). Como lo indican los resultados de espectroscopia IR (figura 2.9 y tabla 2.3), en esta muestra predomina la fase orgánica en el sistema.

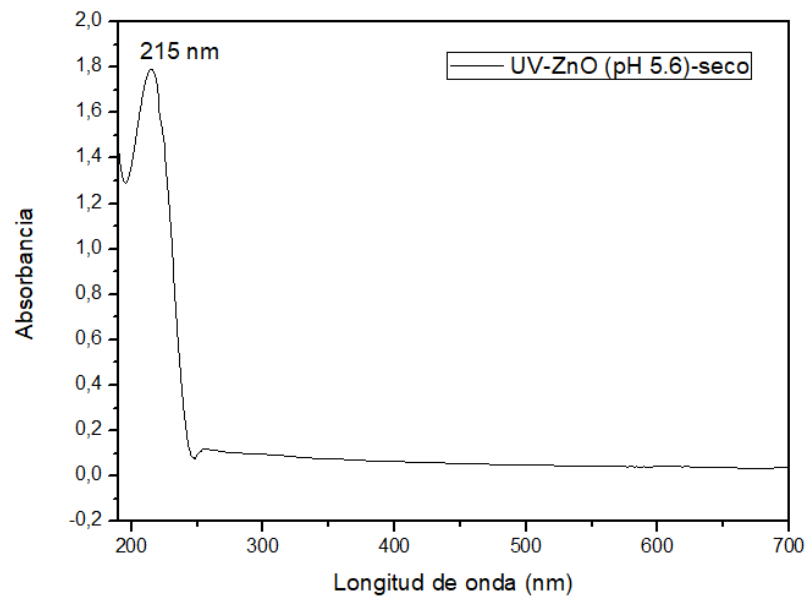


Figura 2.10. Espectro de absorción UV-Vis de la muestra sólida sintetizada a un pH 5.6 (zona 1).

En la figura 2.11 se muestra el difractograma correspondiente al sólido sintetizado a pH 5.6.

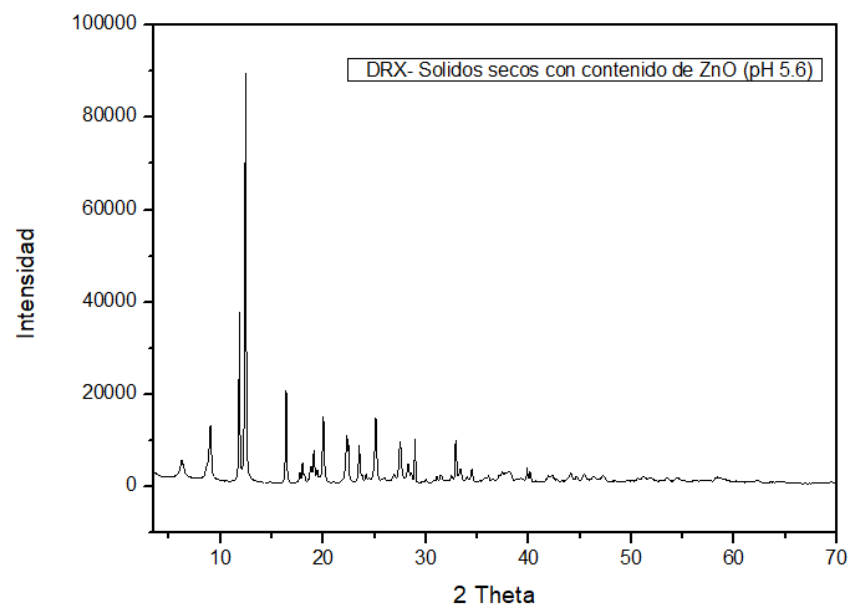


Figura 2.11. Difractograma de rayos x de la muestra sintetizada a pH 5.6 (zona 1)

En este difractograma se observan, tal como se indica en la tabla 2.4, los picos más destacados de las fases cristalinas presentes en la muestra identificadas con el programa Crystallographica Search-Match y confirmadas en el informe de resultados del laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander empleando la base de datos PDF-2 (2016) del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Principalmente se tienen compuestos de cinc que contendrían: Zn-O-H-C, por ejemplo zinc acetate hydrate; Zn-O-H-N, como el zinc nitrate hydroxide hydrate o el ammonium zinc nitrate hydroxide.

Usando también los patrones de DRX obtenidos a determinados pH y teniendo en cuenta el pico de mayor intensidad en ellos, se calculó el tamaño de cristalito, empleando la ecuación Debye-Scherrer; esta fórmula establece que el tamaño de cristalito es inversamente proporcional al ancho medio del pico y al coseno del ángulo de su ubicación, tal como lo indica la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde se tomó como factor de forma $k=0.9$ y $\lambda=1.54\text{\AA}$, β representa el ancho medio de pico considerado, a la altura media, y θ la mitad del ángulo de ubicación del pico en el difractograma. ^[24] A partir de esta ecuación y para la muestra sintetizada a pH 5.6 se obtuvo un tamaño de cristalito de $\tau=57.14\text{nm}$.

Tabla 2.4. Compuestos cristalinos de cinc que pueden existir en el sólido sintetizado a un pH de 5.6 (zona 1)

FÓRMULA QUÍMICA	COMPUESTOS DE CINCO	PDF
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zinc acetate hydrate	14-902

$Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$	Zinc nitrate hydroxide hydrate	24-1460
$NH_4Zn_3(OH)_6NO_3$	Ammonium zinc nitrate hydroxide	44-740
$Zn_6(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 1.3NH_3 \cdot 0.7H_2O$	Zinc hidroxide nitrate ammonia	40-1459

En la figura 2.12 se muestra el espectro Raman correspondiente a la muestra sólida sintetizada a un valor de pH de 5.6.

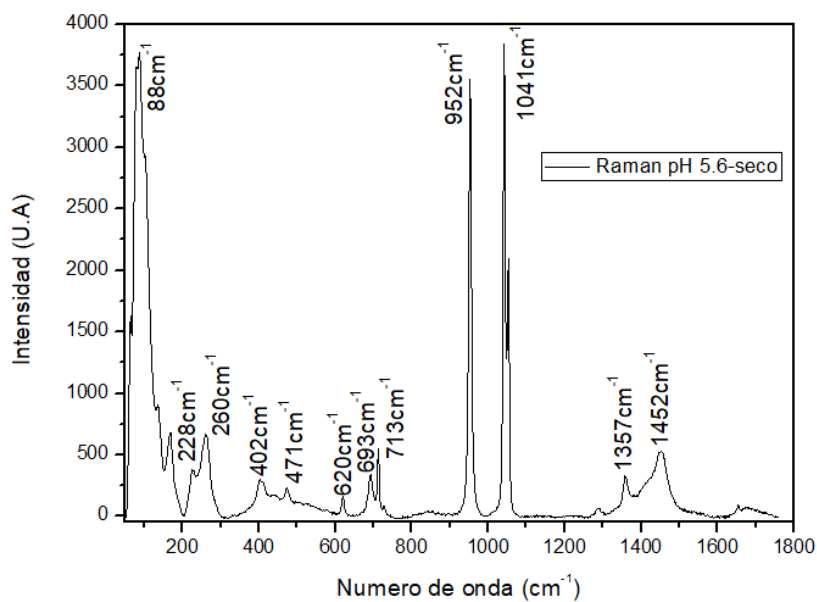


Figura 2.12. Espectro Raman del sólido obtenido a pH 5.6 (zona 1)

El espectro Raman de la figura 2.12 muestra los modos vibracionales fonónicos que presenta el sólido sintetizado a pH 5.6 y que, dadas las condiciones de síntesis, varios de ellos estarían asociados a especies que contendrían carbono. El análisis y la asignación de estas bandas se muestran en la tabla 2.5, proceso que se realizó tomando como referente la tabla 2.2 y considerando las desviaciones que se deben presentar por la presencia de otros enlaces, diferentes al Zn – O pero que podrían contener al Zn, en la muestra analizada. Por otro lado, las bandas ubicadas a 1359 cm^{-1} , correspondiente a

iones carboxilato- CO_2^- , y 1452cm^{-1} , a sales ácidas de carboxilato- CO-OOH , se pueden atribuir a compuestos orgánicos asociados a grupos acetato. ^[18]

Tabla 2.5. Número de onda correspondiente a las bandas observadas en el espectro Raman del sólido sintetizado a pH 5.6 y su posible asignación.

Número de onda (cm^{-1})	Simetría	Modo fonónico	Puntos de zona de Brillouin
88	E_2	E_2^{low}	Γ
228	$A_1, (E_2)$	$2\text{TA}; 2E_2^{\text{low}}$	L, M, H, Γ
260	A_1	$B_1^{\text{high}}-B_1^{\text{low}}$	Γ
402	E_1	$E_1(\text{TO})$	Γ
471	A_1	2LA	$M-K$
620	A_1	$\text{TA}+\text{TO}$	H, M
693	A_1	$\text{TA}+\text{TO}$	M
713	A_1	$\text{LA}+\text{TO}$	$L-M$
952	A_1	2TO	$L-M-K-H$
1041	A_1	$\text{TO}+\text{LO}$	A, H
1357	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>
1452	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>

La figura 2.13 muestra una fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido, correspondiente a la muestra sintetizada a pH de 5.6.

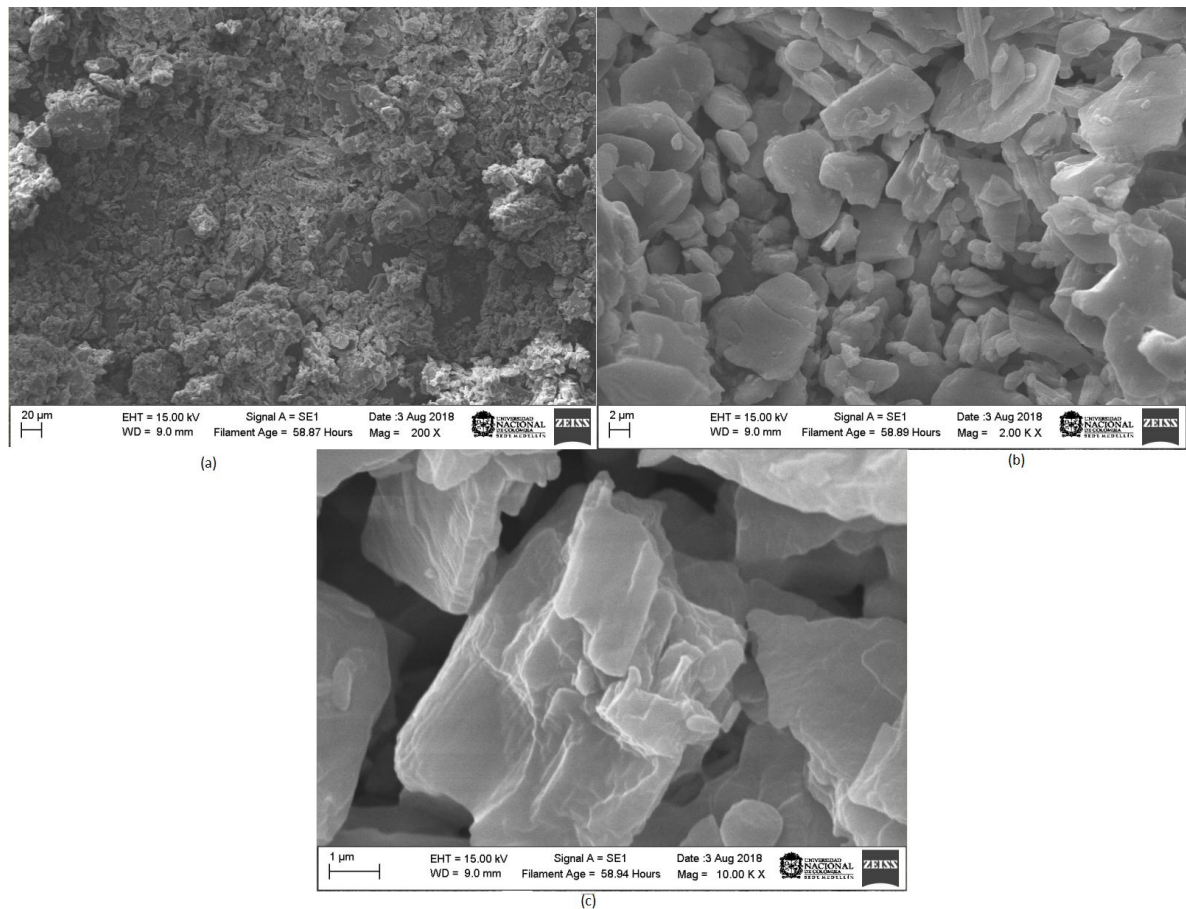


Figura 2.13. Microscopia electrónica de barrido correspondiente a la muestra sintetizada a pH 5.6 a diferentes magnificaciones: (a) 200 x. (b) 2K x. (c) 10K x

Como se puede observar en las imágenes de la figura 2.13, las partículas presentes en la muestra tienen una morfología tipo plaqueta, con una distribución de tamaño aleatoria del orden de las micras. Es de resaltar que las partículas no presentan porosidad interna considerable y sí un alto grado de aglomeración.

2.4.3.2 Zona 2

En la zona 2 se tomaron tres valores de pH de trabajo (6.52, 6.57 y 6.8) por los diversos procesos de interés que allí ocurren: gran formación de especies polinucleares,

“embriones” y núcleos de la fase sólida. Las muestras obtenidas a cada uno de estos pH de trabajo se les caracterizó y los resultados de estos ensayos se indican a continuación. La figura 2.14 muestra la superposición de los espectros IR correspondiente a los sólidos sintetizados en la zona 2, a los pH de trabajo previamente definidos.

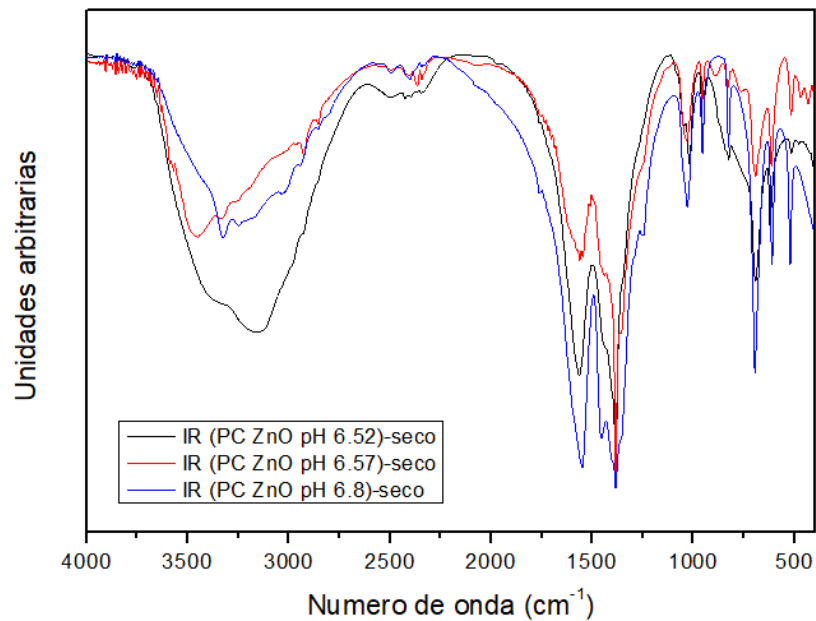


Figura 2.14. Espectros IR correspondientes a sólidos sintetizados en la zona 2 a los pH 6.52, 6.57 y 6.8.

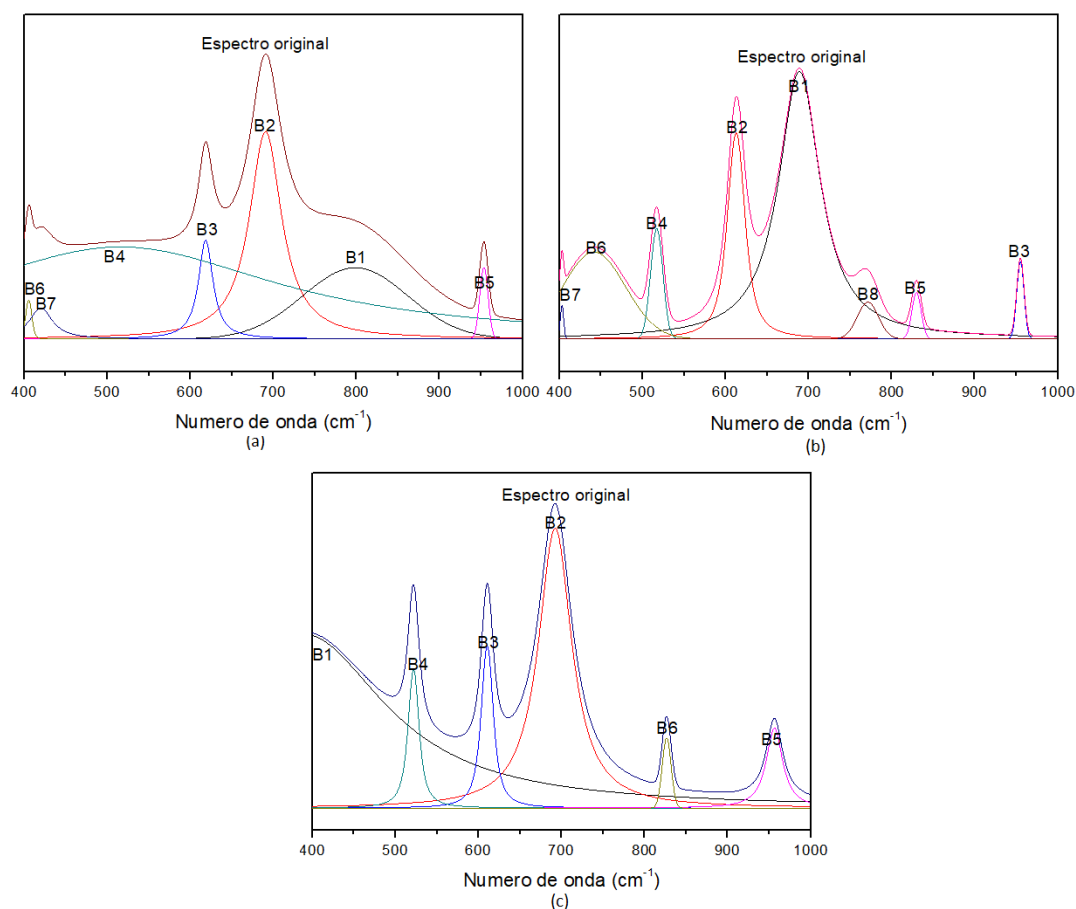


Figura 2.15. Deconvolución de los espectros IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , de las muestras sintetizadas a: (a) pH 6.52, (b) pH 6.57 y (c) 6.8. (zona 2)

Tabla 2.6. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondientes a la muestra sólida sintetizada a pH 6.52 (zona 2).

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Asignación de grupos funcionales a las bandas
B1	798.52 ^M	Enlace N-H ₃
B2	690.55 ^L	Enlaces C-O-O
B3	618.50 ^L	
B4	516.02 ^M	Enlace Zn-O

B5	953.41 ^M	Enlace C-C
B6	405.55 ^S	Enlaces Zn-O
B7	420.03 ^S	

Los resultados de la tabla 2.6, en comparación con la tabla 2.3, muestra la presencia de nuevas bandas tales como 516.02^M cm⁻¹ con una intensidad media, 405.55^S de intensidad pequeña acorde a la deconvolución del espectro, todas correspondientes a enlaces Zn-O. Otro aspecto a destacar es el aumento en la intensidad de la banda 855.95^S cm⁻¹ correspondiente al enlace C-C de la tabla 2.3 y que aquí toma un valor de 953.41^M cm⁻¹.

Tabla 2.7. Bandas representativas de la deconvolución del espectro de la síntesis a pH 6.57, entre 400 y 1000cm⁻¹

Banda	Número de onda (cm⁻¹)	Asignación de grupos funcionales a las bandas
B1	689.19 ^L	Enlaces C-O-O
B2	612.72 ^L	
B3	954.88 ^M	Enlace C-C
B4	517.28 ^M	Enlace Zn-O
B5	829.66 ^S	Enlaces C-C
B6	442.59 ^M	Enlace Zn-O
B7	403.63 ^S	
B8	771.72 ^S	Enlace H-H ₃

Con los resultados de la tabla 2.7 se puede ver que la banda de 517.28^M se mantiene con la misma intensidad respecto a la tabla anterior. Así mismo, aparece una nueva banda de 442.59^M cm⁻¹ con una intensidad mayor a las bandas cercanas a este valor. En cuanto

a la banda de 403.63^S se puede establecer que es una banda que se mantiene en intensidad respecto a las bandas con la misma intensidad de la tabla 2.6.

Tabla 2.8. Bandas representativas de la deconvolución del espectro de la síntesis a pH 6.8, entre 400 y 1000cm^{-1}

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Asignación de grupos funcionales a las bandas
B1	428.08^M	Enlace Zn-O
B2	696.12^L	Enlaces C-O-O
B3	610.55^M	
B4	521.85^M	Enlace Zn-O
B5	926.23^S	Enlaces C-C
B6	826.54^S	

En términos generales, en las deconvoluciones de los espectros IR para los valores de pH en la zona 2, es decir mayores a 5.6, se puede observar la presencia de dos nuevas bandas las cuales se asocian directamente a los enlaces ZnO, siendo éstas de 428.08^M y 521.85^Mcm^{-1} con intensidades medias que representan al pH con valor de 6.8.

En la figura 2.16 se muestran los espectros de absorción UV-Vis correspondiente a los sólidos sintetizados en la zona 2.

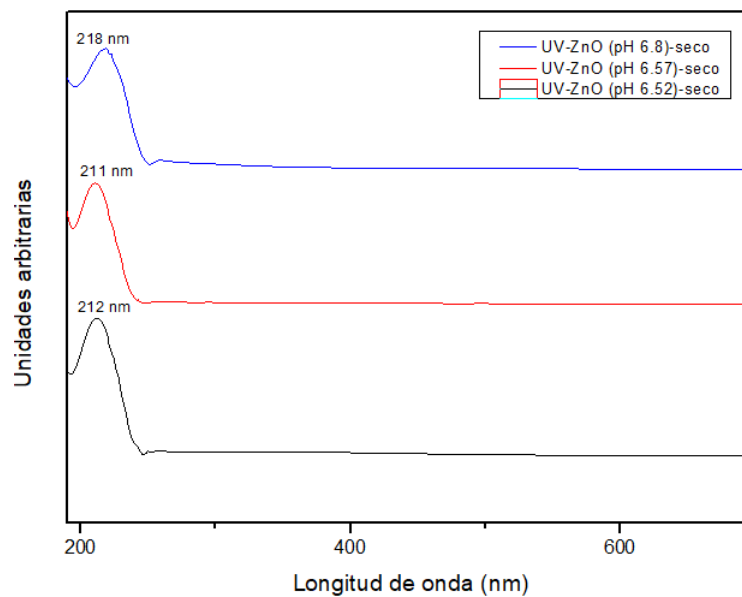


Figura 2.16. Espectro de absorción UV-Vis correspondiente a sólidos sintetizados en la zona 2 de la curva de valoración potenciométrica.

Con base en la ubicación de la banda de máxima absorción de estos espectros (figura 2.16) se determinó un valor de energía, por medio de la ecuación 4, valor que daría información sobre la energía del gap. Después de realizado el cálculo se obtuvieron los siguientes valores de energía: 5.66, 5.84 y 5.84 eV correspondientes a los sólidos sintetizados a pH 6.52, 6.57 y 6.8, respectivamente (figura 2.16). Estos valores de energía calculados, relacionados con la energía del gap de los respectivos sólidos sintetizados, son muy altos si se comparan con el valor de ~ 3.3 eV reportado en la literatura para el ZnO. Estos valores deben corresponder al valor del gap de energía de los compuestos de Zn, que se forman en el seno de la solución, y su alto valor se podría justificar considerando fenómenos de confinamiento cuántico por el pequeño tamaño que se espera presenten las partículas sintetizadas.

Considerando que las características de las muestras sólidas sintetizadas a valores de pH de la zona 2 (figuras 2.14 a 2.16) son muy similares, se escogió la muestra obtenida a

mayor valor de pH de trabajo (6.8) para realizar las otras caracterizaciones previstas para la muestra sólida.

La figura 2.17 muestra el difractograma de rayos X correspondiente al sólido sintetizado a pH 6.8 (zona 2).

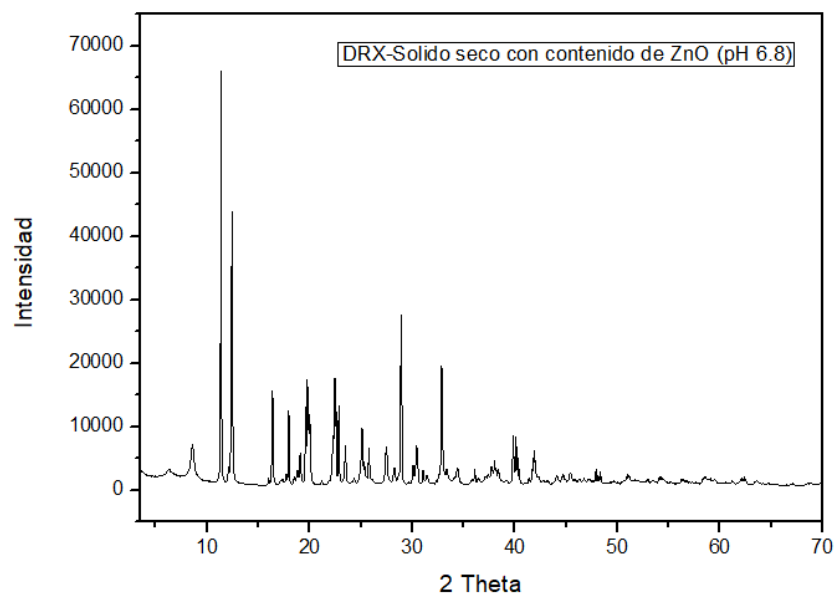


Figura 2.17. Difractograma de rayos x de la muestra sólida sintetizada a pH 6.8 (zona2).

Igual a lo que sucedió con el difractograma de rayos X de la muestra obtenida a pH 5.6 (figura 2.11), varios de los picos presentes no se pudieron asignar a un único PDF, obteniéndose la tabla 2.9 donde se realizó la asignación de las cartas patrón correspondientes a los posibles compuestos de cinc existentes en el sólido analizado. Entre los compuestos existentes en la muestra se destacan aquellos que contienen: Zn-O-H-C, por ejemplo zinc acetate hydrate; Zn-O-H-N, como el Zinc hydroxide nitrate ammonium - ammonium zinc nitrate hydroxide. Así mismo, empleando la ecuación 2.6, se obtuvo en este caso un tamaño de cristalito de $\tau=99.49\text{nm}$

Tabla 2.9. Posibles compuestos cristalinos de cinc existentes en el sólido sintetizado a pH 6.8 (zona 2)

FÓRMULA QUÍMICA	NOMBRE DEL COMPUESTO	PDF
$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$	Zinc acetate hydrate	30-1464
$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 1.3NH_3 \cdot 0.7H_2O$	Zinc hydroxide nitrate ammonia	40-1459
$NH_4Zn_3(OH)_6NO_3$	Ammonium zinc nitrate hydroxide	44-740

La figura 2.18 muestra el espectro Raman del sólido obtenido a pH 6.8. El análisis y la asignación de bandas (tabla 2.10) se realizó tomando como referente la tabla 2.2 y considerando las desviaciones que se deben presentar por la presencia de otros enlaces, diferentes al Zn – O pero que podrían contener al Zn y/o al C, en la muestra analizada. Se observa que al aumentar el pH de síntesis se redujo el número de bandas en el espectro Raman (figura 2.18), esto indicaría que disminuyó la cantidad de grupos funcionales presentes en la misma si se comparan con el espectro de la muestra obtenida a pH 5.6 (figura 2.12).

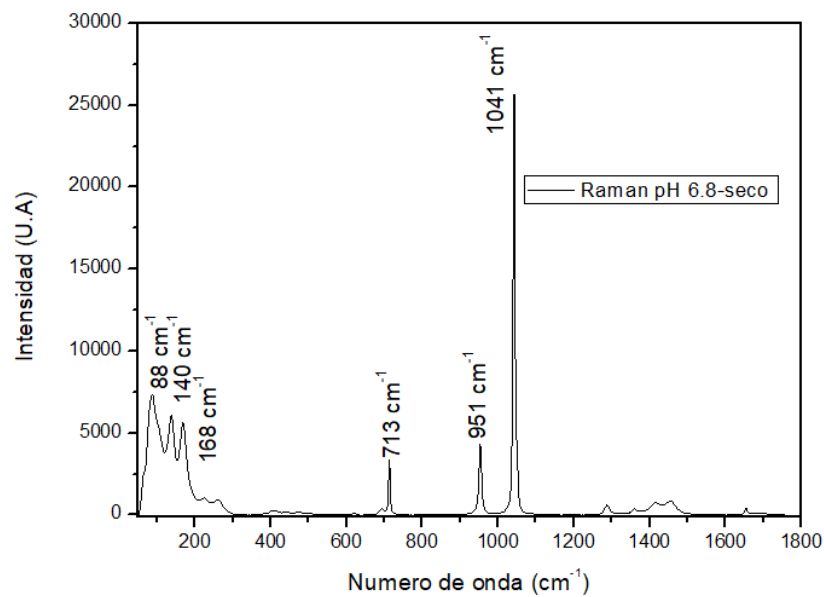


Figura 2.18. Espectro Raman correspondiente a la muestra sólida sintetizada a pH 6.8 (zona 2)

Tabla 2.10. Número de onda correspondiente a las bandas observadas en el espectro Raman del sólido sintetizado a pH 6.8 y su posible asignación.

Número de onda (cm ⁻¹)	Simetría	Modo fonónico	Puntos de zona de Brillouin
88	E_2	E_2^{low}	Γ
140	E_2	E_2^{low}	Γ
168	$A_1, (E_2)$	$2TA; 2E_2^{\text{low}}$	$L, M, H; \Gamma$
713	A_1	LA+TO	M
951	A_1	2TO	$L-M-K-H$
1041	A_1	TO+LO	A, H

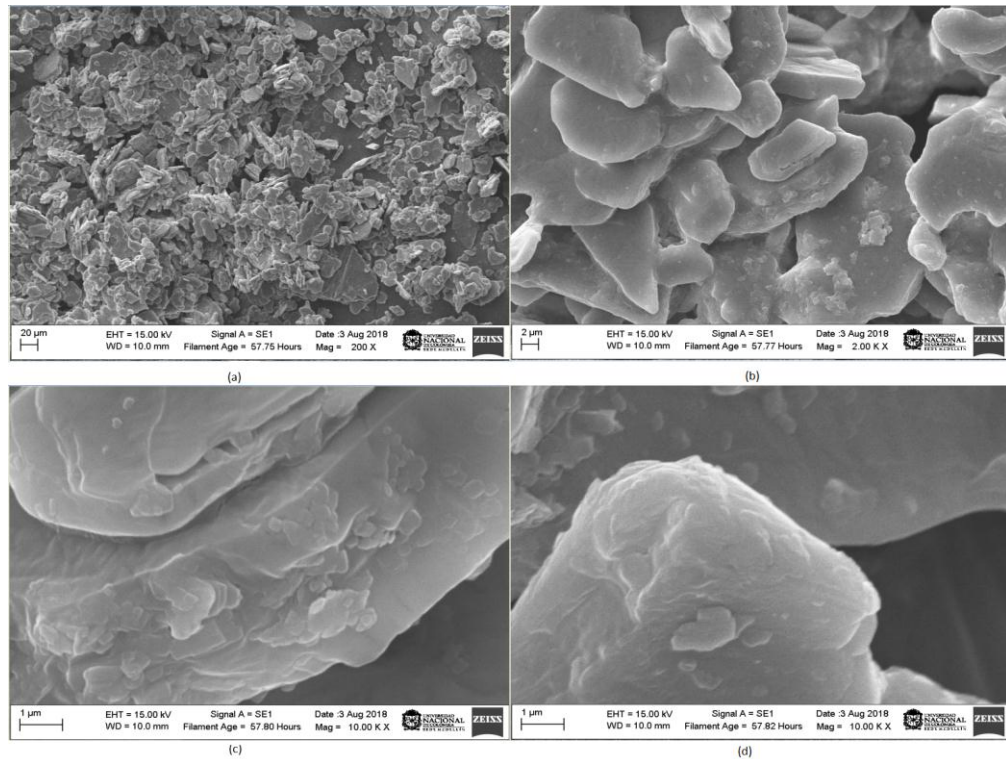


Figura 2.19 Fotografías obtenidas con Microscopia electrónica de barrido para el sólido sintetizado a pH 6.8, a diferentes magnificaciones: (a) 200 x, (b) 2K x y (c)-(d) 10K x.

En las fotografías tomadas a la muestra sólida obtenida a pH 6.8, figura 2.19, se puede ver que la formación de partículas con morfología tipo plaqueta es más evidente que para la muestra sintetizada a pH 5,6 - zona 1 (figura 2.13), así como su alto grado aglomeración y tamaño de partícula (del orden de las micras). Para determinar la distribución en una zona dada de la muestra de los principales elementos que conforman las fases intermedias presentes en la muestra, se le realizó un mapeo de los rayos x característicos del C, O y Zn, obteniéndose lo que muestra en la figura 2.20.

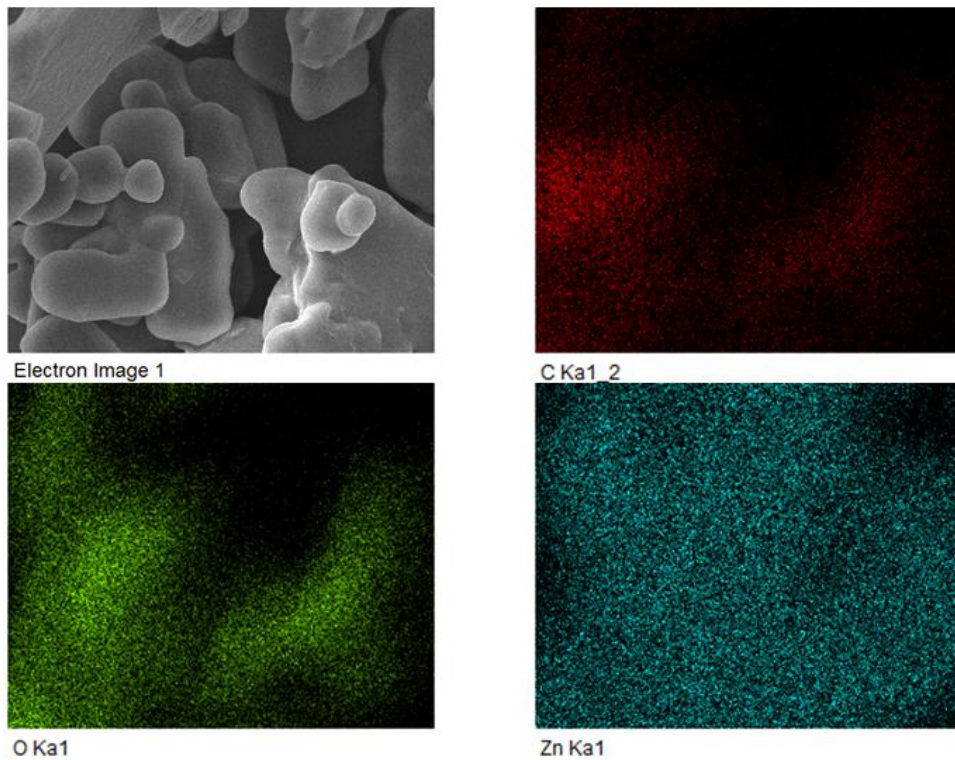


Figura 2.20. Mapeo elemental realizado usando la micro-sonda de EDS a una zona específica del sólido sintetizado a pH 6.8 (zona 2).

Observando el mapeo de los elementos C, O y Zn realizado a una zona específica del sólido sintetizado a pH 6.8 es evidente la importante presencia de carbono en la misma y la mayor presencia de Zn que O lo que indica la presencia de compuestos que contengan Zn - O - C más que ZnO. Este resultado reitera lo que indican los resultados de espectroscopia IR (figura 2.14 y tabla 2.6) y DRX (figura 2.17 y tabla 2.9)

2.4.3.3 Zona 3

La zona 3 está comprendida, de acuerdo a la curva de valoración potenciométrica (figura 2.6), entre un pH de 6.8 y 7.9, donde se seleccionó como pH de trabajo 7.6 para sintetizar la muestra sólida característica de esta zona.

La figura 2.21 muestra el espectro IR de la muestra obtenida a un pH de 7.6, así como su respectiva deconvolución, y en la tabla 2.11 se indica la asignación de grupos funcionales a las bandas representativas del espectro.

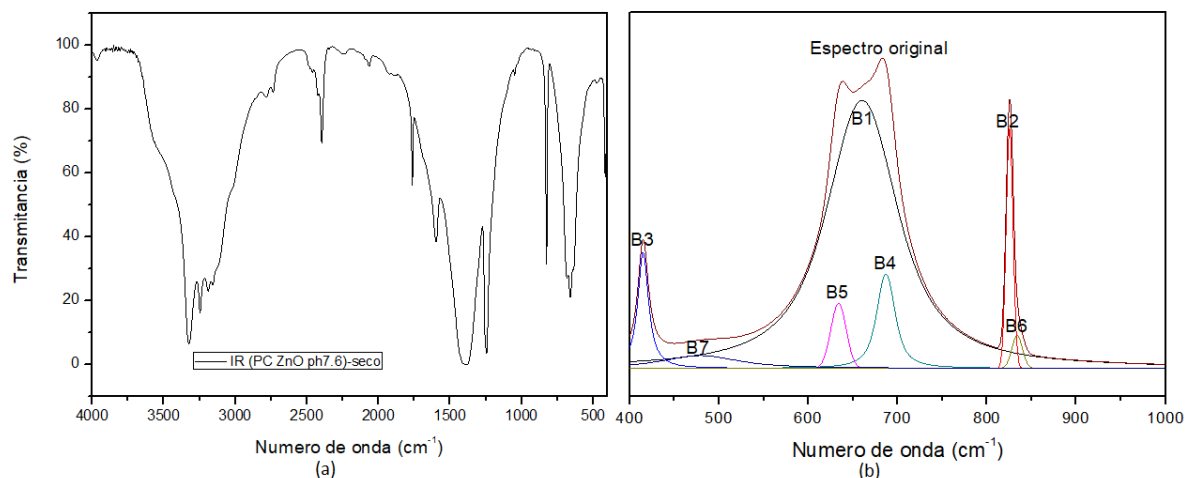


Figura 2.21. (a) Espectro IR general y (b) deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra sólida sintetizada a pH 7.6 (zona 3).

Tabla 2.11. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente al sólido obtenido a pH 7.6 (zona 3).

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Asignación de grupos funcionales a las bandas
B1	660.29 ^L	Enlace C-O-O
B2	825.37 ^L	Enlace C-C
B3	415.06 ^M	Enlace Zn-O
B4	686.92 ^M	Enlaces C-O-O
B5	633.84 ^M	
B6	833.80 ^S	Enlace C-C
B7	479.24 ^S	Enlace Zn-O

En el espectro IR correspondiente a la muestra sintetizada a pH 7.6 (figura 2.21) las bandas ubicadas a 660.29^L y 833.80^S cm^{-1} indicarían la presencia de una apreciable cantidad de grupos funcionales que contendrían carbón (ver tabla 2.11). Además son evidentes bandas características del ZnO, aquellas ubicadas a 415.06^M cm^{-1} y 479.24^S cm^{-1} , esta última de baja intensidad.

La figura 2.22 muestra el espectro de absorción UV-Vis correspondiente al sólido sintetizado a pH 7.6. Este presenta un máximo de absorción al que le correspondería un valor de energía de 5.78 eV, para una longitud de onda de 214 nm, relacionado con una transición electrónica entre la banda de valencia y la banda de conducción del compuesto o sea con el valor de su gap de energía.

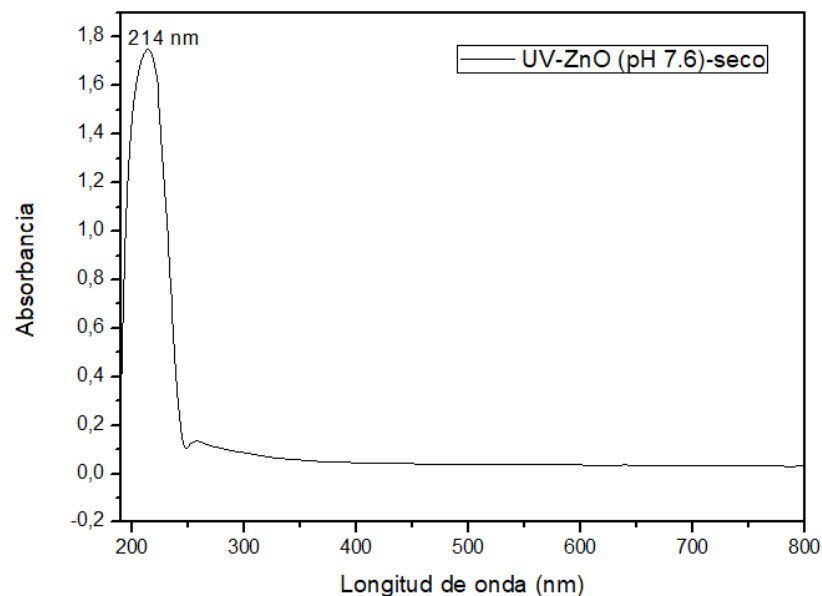


Figura 2.22. Espectro de absorción UV-Vis de la muestra sólida sintetizada a pH 7.6 (zona 3).

2.4.3.4 Zona 4

Esta zona comenzaría a un pH de 7.6 e involucra la saturación del sistema por la adición del hidróxido de amonio. Para tener información de lo que podría ocurrir en esta zona

del proceso se obtuvo fase sólida a un pH de 8.5, el cual se caracterizó utilizando diferentes técnicas.

En la figura 2.23 se muestran tanto el espectro IR general como la deconvolución del mismo, entre 400 y 1000 cm^{-1} , de la muestra sintetizada a pH 8.5 mientras que en la tabla 2.12 se indica la asignación de grupos funcionales a las bandas más representativas, en el espectro deconvolucionado (figura 2.23(b)). Aunque siguen predominantes los grupos funcionales que contienen carbón, comienzan a ser más evidentes, aunque de manera incipiente, las bandas asociadas al enlace Zn – O (tabla 2.12).

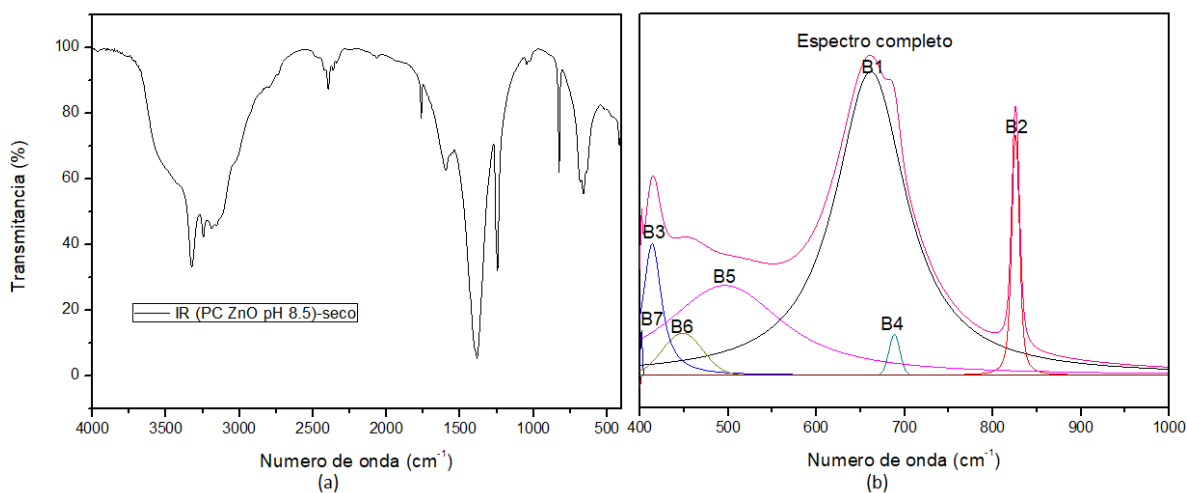


Figura 2.23. (a) Espectro IR general y (b) deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra sólida sintetizada a un pH 8.5 (zona 4).

Tabla 2.12. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente al sólido obtenido a pH 8.5 (zona 4).

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Asignación de grupos funcionales a las bandas
B1	661.66 ^L	Enlace C-O-O
B2	825.89 ^L	Enlace C-C
B3	413.91 ^M	Enlace ZnO
B4	688.48 ^L	Enlace C-O-O
B5	496.32 ^M	Enlaces Zn-O
B6	448.33 ^S	
B7	401.71 ^M	

La figura 2.24 muestra el espectro de absorción UV-Vis del cual, tomando la ubicación de la banda de máxima absorción y realizando los cálculos correspondientes, se obtuvo un valor de energía de 5.69 eV que estaría relacionado con el valor del gap de energía del compuesto de cinc que predomina en el sólido sintetizado a pH 8.5.

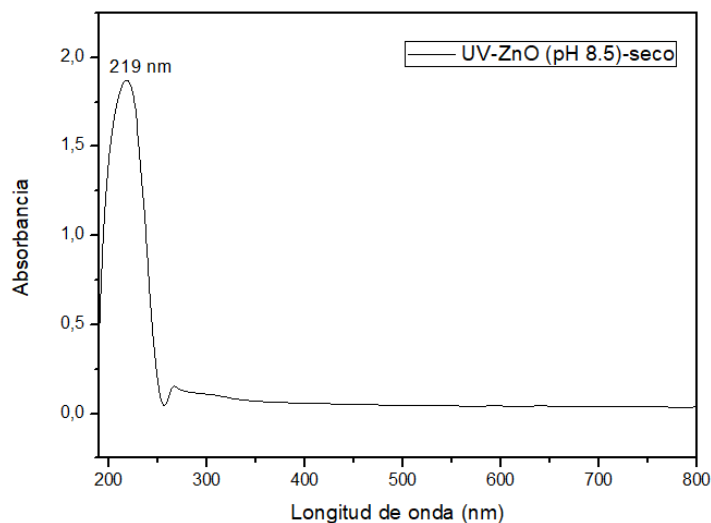


Figura 2.24. Espectro de absorción UV-Vis correspondiente a la muestra sólida sintetizada a pH 8.5 (zona 4).

En la figura 2.25 se muestra el difractograma de rayos X de la muestra sólida obtenida a pH 8.5 y en la tabla 2.13 se indican los compuestos cristalinos de cinc que podrían estar presentes en la misma. De acuerdo a la ecuación (6) el tamaño de cristalito para esta muestra es de $\lambda=66.71\text{nm}$.

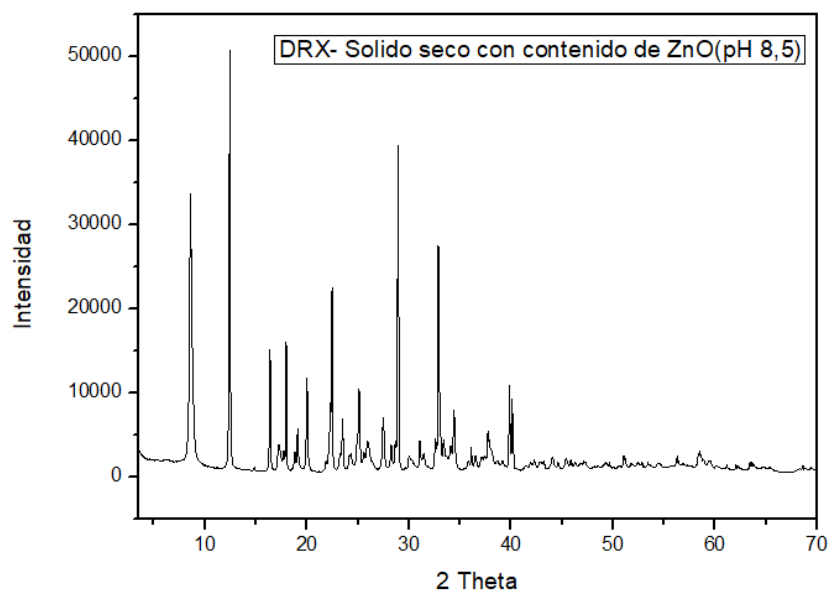


Figura 2.25. Difractograma de rayos x obtenido de la muestra sólida sintetizada a pH 8.5 (zona 4).

Tabla 2.13. Compuestos cristalinos de cinc que pueden estar presentes en el sólido sintetizado a pH 8.5 (zona 4)

FÓRMULA QUÍMICA	NOMENCLATURA	PDF
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zinc acetate hydrate	1-215
$\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.3\text{NH}_3 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$	Zinc hidroxide nitrate ammonia	40-1459
$\text{NH}_4\text{Zn}_3(\text{OH})_6\text{NO}_3$	Ammonium zinc nitrate hydroxide	44-740

De acuerdo a la tabla 2.13 predominarían los compuestos constituidos por: Zn-O-H-C-N, como el zinc acetate hydrate; Zn-O-H-N, por ejemplo zinc hydroxide nitrate ammonia - ammonium zinc nitrate hydroxide; y no hay evidencia de ZnO cristalino.

En la figura 2.26 se muestra el espectro Raman obtenido para la muestra sólida sintetizada a pH 8.5 y en la tabla 2.14 se indica la asignación de las bandas a los modos fonónicos correspondientes que se realizó tomando como referente la tabla 2.2 y considerando las desviaciones que se deben presentar por la presencia de otros enlaces, diferentes al Zn – O pero que podrían contener al Zn y/o al C, en la muestra analizada. Por otro lado, las bandas ubicadas a 1359 cm^{-1} , correspondiente a iones carboxilato- CO_2^- , y 1452 cm^{-1} , a sales ácidas de carboxilato-CO-OOH, se pueden atribuir a la presencia de compuestos orgánicos asociados a grupos acetato ^[18], tal como lo reiteran los resultados de espectroscopía IR (tabla 2.12) y DRX (tabla 2.13)

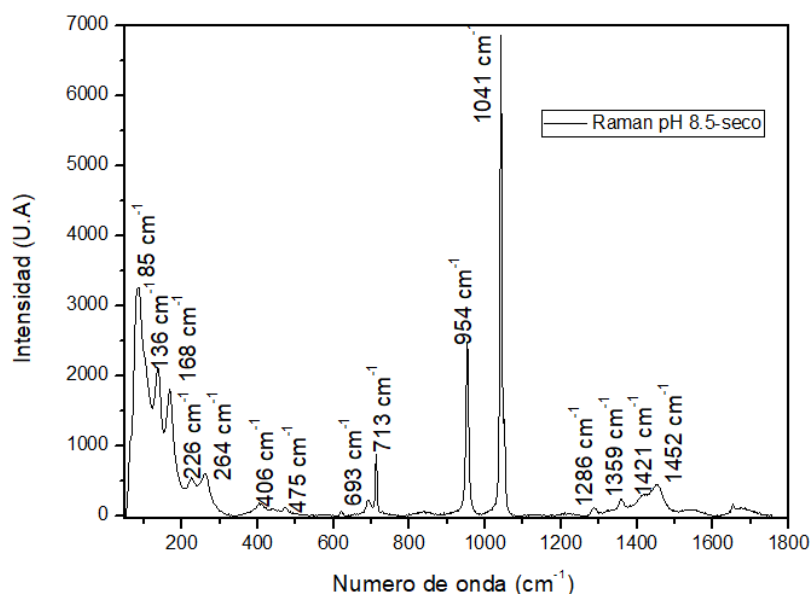


Figura 2.26 Espectro Raman de la muestra sólida sintetizada a pH 8.5 (zona 4).

Tabla 2.14. Frecuencias asociadas al espectro Raman con un pH de 8.5

Número de onda (cm^{-1})	Simetría	Modo fonónico	Puntos de zona de Brillouin
85	E_2	E_2^{low}	Γ
136	E_2	E_2^{low}	Γ
168	$A_1, (E_2)$	$2TA; 2E_2^{\text{low}}$	$L, M, H; \Gamma$
226	$A_1, (E_2)$	$2TA; 2E_2^{\text{low}}$	Γ
264	A_1	$B_1^{\text{high}} - B_1^{\text{low}}$	Γ
406	E_1	$E_1(\text{TO})$	Γ
475	A_1	$2LA$	$M-K$
693	A_1	$TA+LO$	M
713	A_1	$LA+TO$	M
954	A_1	$2TO$	$L-M-K-H$
1041	A_1	$TO+LO$	A, H
1286	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>
1359	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>
1421	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>
1452	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>

La figura 2.27 muestra fotografías obtenidas con SEM, a diferentes magnificaciones, al sólido sintetizado a pH 8.5. En estas fotografías es evidente la morfología tipo plaqueta y el tamaño micrométrico de las partículas, así como la alta aglomeración de las mismas. Esta muestra presento, durante su manipulación, una alta capacidad higroscópica.

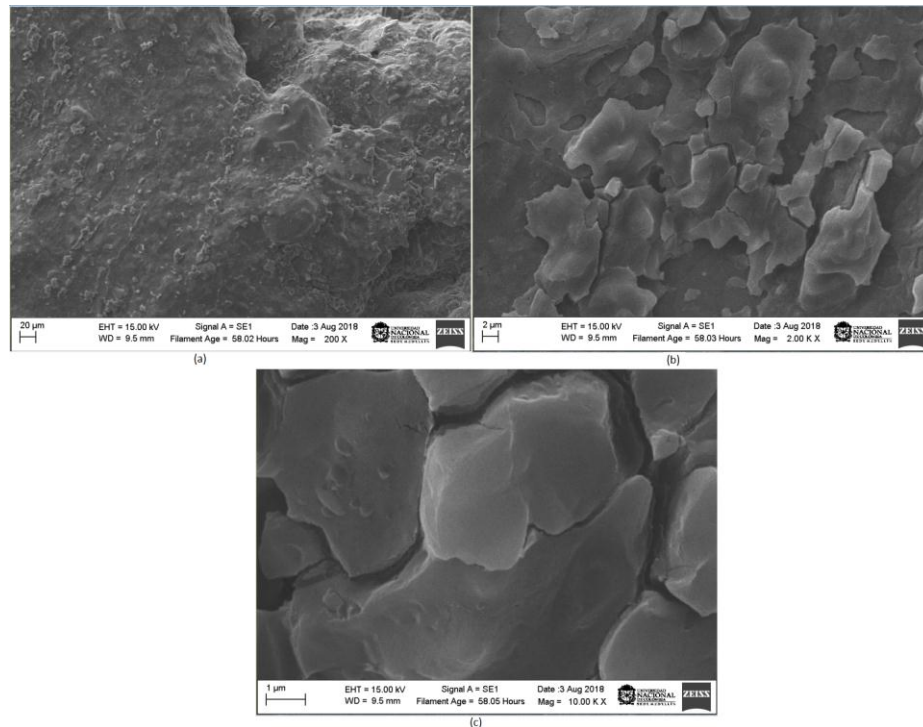


Figura 2.27. Microscopia electrónica de barrido para el pH 8.5- seco. (a) 200 x. (b) 2K x. (c) 10K x.

Los resultados obtenidos en el presente análisis, correspondientes a sólidos sintetizados a diferentes valores de pH (diferentes zonas de la curva de valoración potenciométrica – figura 2.6), presentaron diferencias importantes, principalmente en los compuestos cristalinos de cinc (resultados de DRX) y grupos funcionales (resultados de espectroscopia IR) presentes en los mismos, reiterando que el pH de síntesis es un parámetro importante a considerar en la obtención del óxido de cinc, y en general de cualquier óxido de interés.

2.4.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Normalmente, para obtener el ZnO utilizando el método de precipitación controlada, es necesario tratar térmicamente el precipitado obtenido después de adicionar el

precipitante, en el presente caso NH_4OH , y que se describe adecuadamente por la curva de valoración potenciométrica de la figura 2.6. Para tener información del comportamiento térmico de las muestras sólidas obtenidas en las diferentes zonas del proceso (figura 2.6), se realizó su análisis térmico en una atmósfera de nitrógeno ya que el equipo que se utilizó para hacerlo, y que pertenece a la Universidad del Valle, solo considera el empleo de esta atmósfera.

2.4.4.1 Análisis Térmico (TGA/DSC)

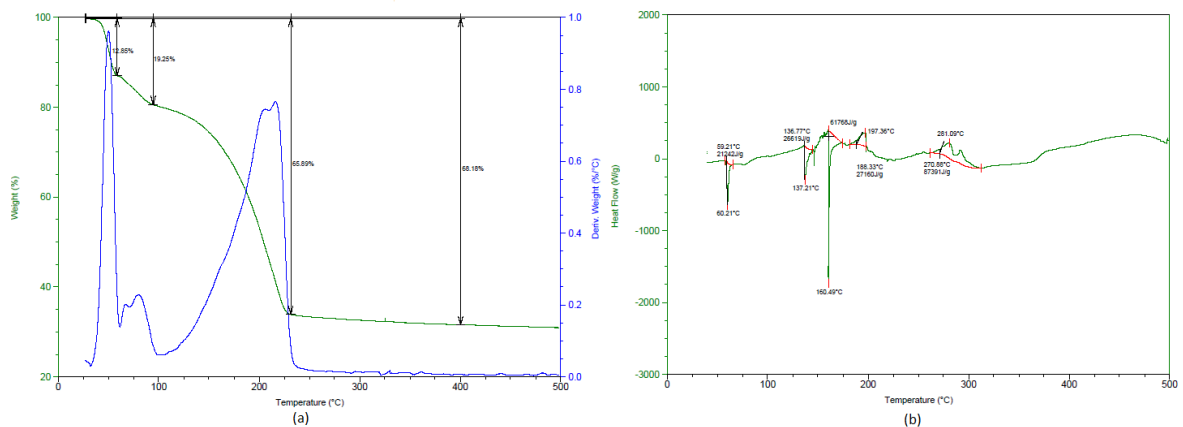


Figura 2.28 Análisis térmico correspondiente a la muestra sintetizada a pH 5.6 (zona 1);
(a) análisis termo gravimétrico (TGA) y (b) calorimetría diferencia de barrido (DSC)

En la figura 2.28(a) se muestra la pérdida de peso que experimenta el sólido obtenido a pH 5.6 y la tabla 2.15 se indican los posibles procesos que podrían explicar estas pérdidas; los eventos fisicoquímicos más destacados durante el tratamiento térmico podrían corresponder a la volatilización del agua y del amoníaco remanente en la muestra, así como del carbono por la presencia de fase orgánica en la muestra. La curva de TGA (figura 2.28(a)) adquiere un valor prácticamente constante a partir de los ~ 220 °C.

Tabla 2.15 Análisis de la curva de TGA correspondiente a la muestra sintetizada a pH 5.6 (zona 1)

Rango de temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)	Volatilización de especies
20-55	13	Agua fisisorbida
55-90	6	
90-230	47	Agua quimisorbida, amoníaco y fases orgánicas superficiales
230-400	2	Carbono estructural

En la figura 2.28(b) se muestra la curva de DSC correspondiente a la muestra sintetizada a pH 5.6, la cual indica los principales eventos fisicoquímicos que experimenta el sólido al ser tratado térmicamente en la atmósfera de nitrógeno. En la tabla 2.16 se indican las temperaturas a las que ocurren los diferentes eventos fisicoquímicos, el valor de la entalpía involucrada en el mismo, su naturaleza (endotérmica o exotérmica) y el proceso involucrado en el mismo. Los eventos que requieren o consumen mayor energía térmica para su realización son la volatilización del amoníaco (61.768 J/g) y la reacción del carbón estructural (87.391 J/g); a partir los ~310 °C la muestra sólida solo contendría ZnO.

Tabla 2.16 Análisis de la curva de DSC correspondiente al sólido sintetizado a pH 5.6 (zona 1).

Temperatura (°C)	Entalpía de transición (J/g)	Reacción térmica	Proceso
60	21242	Endotérmica	Volatilización del agua fisisorbida
137	26619	Endotérmica	Volatilización del agua

			quimisorbida
160	61768	Endotérmica	Volatilización del amoniaco
197	27160	Exotérmica	Volatilización del carbono superficial
281	87391	Exotérmica	Reacción del carbono estructural

La figura 2.29 muestra los resultados del análisis térmico realizado, TGA (figura 2.29(a)) y DSC (figura 2.29 (b)), correspondientes a la muestra obtenida a pH 6.8 (zona 2) y las tablas 2.17 y 2.18 indican el análisis de las mismas. Se destaca en este análisis que al tratar térmicamente la muestra sintetizada a pH 6.8, en una atmósfera de nitrógeno, tanto el agua fisisorbida como la quimisorbida presentarían diferentes energías de enlace, condición que se puede justificar si se considera que ellas estarían ligadas a diferentes sitios superficiales (terrace, pasos o esquinas) y, nuevamente, los procesos que involucran mayor energía térmica son la volatilización del agua quimisorbida y amoniaco (~ 92.000 J/g- tabla 2.18), y el desprendimiento de los carbonos (~ 37.000 J/g - tabla 2.18). Estos resultados indican que para la obtención del ZnO puro, en una atmósfera de nitrógeno, se requeriría una temperatura mayor (~ 380 °C) a la que necesitaría la muestra sintetizada a pH 5.6 (~ 310 °C).

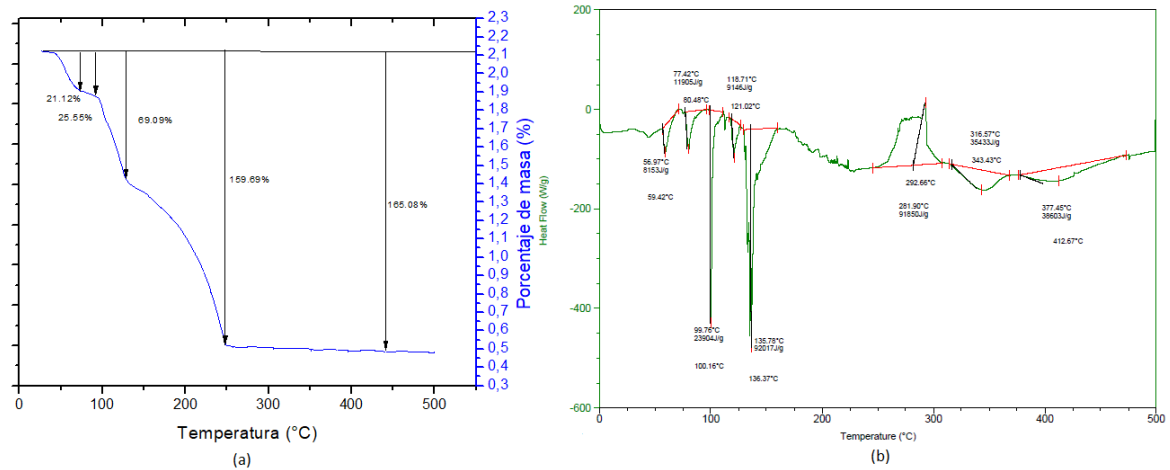


Figura 2.29. Análisis térmico correspondiente a la muestra sintetizada a pH 6.8 (zona 2): (a) TGA y (b) DSC.

Tabla 2.17 Análisis la curva de TGA correspondiente a la muestra sintetizada a pH 6.8 (zona 2)

Rango de temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)	Volatilización de especies
28-73	22	Agua fisisorbida con diferente energía de enlace
73-91	4	
91-128	44	Agua quimisorbida
128-247	91	Amoníaco y carbono superficial
247-440	5	Carbono estructural

Tabla 2.18 Análisis de la curva de DSC del sólido sintetizado a pH 6.8 (zona 2).

Temperatura (°C)	Entalpia de transición (J/g)	Reacción térmica	Proceso
59	8153	Endotérmica	Volatilización de agua

80	11905	Endotérmica	fisisorbida
100	23904	Endotérmico	Volatilización de agua quimisorbida
121	9146	Endotérmico	
136	92017	Endotérmico	Volatilización de agua quimisorbida y amoniaco
272	91850	Exotérmico	Volatilización de amoniaco, carbono superficial y reacción del carbono estructural
345	35433	Endotérmico	
377	38603	Endotérmico	

En la figura 2.30(a) se muestra la pérdida de peso que experimenta el sólido obtenido a pH 8.5 y en la tabla 2.19 se indican los posibles procesos que podrían explicar estas pérdidas. La curva de TGA (figura 2.30(a)) adquiere un valor prácticamente constante a partir de los ~ 280 °C.

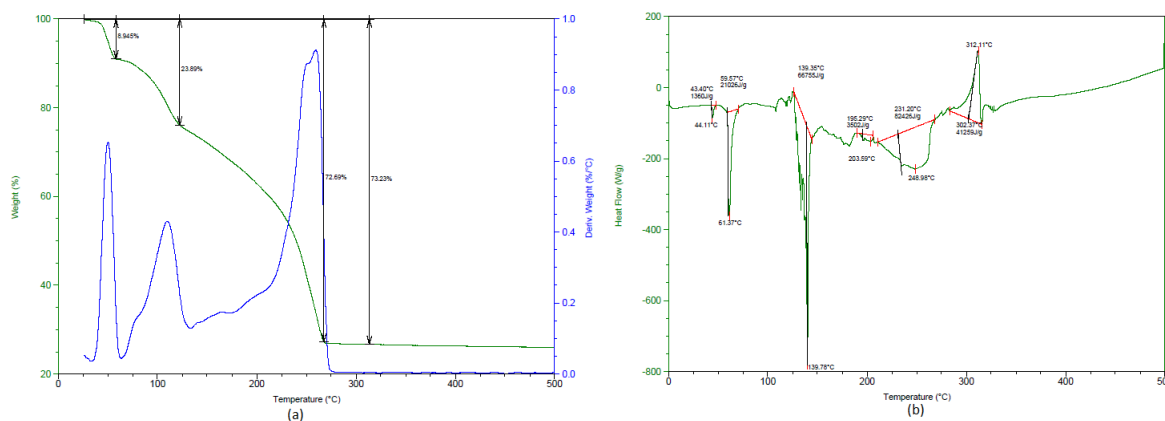


Figura 2.30. Análisis térmico correspondiente a la muestra sintetizada a pH 8.5 (zona 4): (a) TGA y (b) DSC.

Tabla 2.19 Análisis de la curva de TGA correspondiente a la muestra sintetizada a pH 8.5 (zona 4)

Rango de temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)	Volatilización de especies
20-50	9	Agua fisisorbida
50-120	15	
120-270	49	Agua quimisorbida y amoniaco
270-320	0	Carbono superficial y estructural

En la figura 2.30(b) se muestra la curva de DSC correspondiente a la muestra sintetizada a pH 8.5, la cual indica los principales eventos fisicoquímicos que experimenta el sólido al ser tratado térmicamente en la atmósfera de nitrógeno. En la tabla 2.20. Los eventos que requieren o consumen mayor energía térmica para su realización son la volatilización del agua quimisorbida (66.775 J/g) y la del carbón superficial (82.426 J/g); a partir los ~350 °C, en una atmósfera de nitrógeno, se espera que la muestra sólida solo contenga ZnO.

Tabla 2.20 Análisis de la curva de DSC correspondiente a la muestra sólida sintetizada a pH 8.5 (zona 4)

Temperatura (°C)	Entalpia de transición (J/g)	Reacción térmica	Proceso
44	1360	Endotérmica	Volatilización de agua fisisorbida
61	21026	Endotérmica	
140	66755	Endotérmica	Volatilización de agua quimisorbida
203	3502	Endotérmica	Volatilización de amoniaco

249	82426	Endotérmica	Volatilización de carbono superficial
312	41259	Exotérmica	Reacción del carbono estructural

De acuerdo a los resultados de TGA y DSC obtenidos, para las muestras sintetizadas en los diferentes valores de pH de interés en una atmósfera de nitrógeno, por debajo de los $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ocurrirían la mayor cantidad de procesos que conducirían a la obtención del ZnO. Con base en estos resultados se definió, como temperatura para realizar los tratamientos de las muestras sólidas a condiciones ambientales y en aire, la de 300°C .

2.4.4.2 Tratamiento térmico final para obtener el ZnO

Con base en los resultados obtenidos del análisis térmico realizado a los sólidos sintetizados a diferentes valores de pH, se pudo determinar la temperatura a la cual era necesario tratarlos para obtener el ZnO de interés. Para ello los sólidos se colocaron en una mufla y se realizó un tratamiento térmico bajo el programa de calentamiento regido por la siguiente ecuación $t = (T_f - T_i)/(3^{\circ}\text{C}/\text{min})$; en la figura 2.31 se ilustra la rampa de calentamiento, en función del tiempo, que se utilizó para este tratamiento térmico.

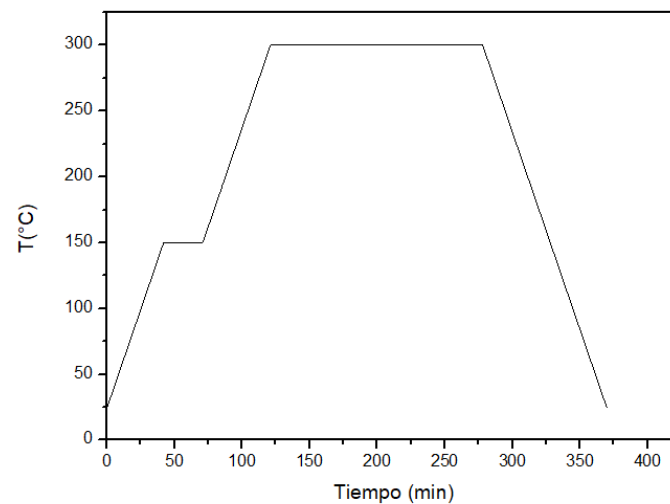


Figura 2.31. Programa de calentamiento utilizado para tratar térmicamente las muestras sintetizadas a diferentes valores de pH y obtener el ZnO de interés.

Las muestras secas, obtenidas a los diferentes valores de pH, se maceraron y se sometieron al tratamiento térmico descrito en la figura 2.31. Las actividades experimentales realizadas en esta etapa del proceso se ilustran en la figura 2.32. Las muestras tratadas a 300 °C se volvieron a macerar y se rotularon indicando el pH de síntesis y la sigla “tc”, haciendo referencia a que habían sido tratadas térmicamente y se procedió a su caracterización.



Figura 2.32. Etapas del tratamiento térmico a 300 °C a que fueron sometidos los sólidos obtenidos a diferentes pH para obtener el ZnO de interés.

2.4.4.3 Caracterización de los polvos cerámicos tratados térmicamente

La figura 2.33 muestra los espectros IR de los sólidos sintetizados a diferentes valores de pH y tratados a 300 °C utilizando el programa de calentamiento de la figura 2.31. En ellos se observa que a bajos valores de pH aún son evidentes bandas entre 1000 y 1500 cm^{-1} que se podrían asociar a grupos funcionales que contendrían carbono. Específicamente, en la muestra sintetizada a pH 5.6 se observan las bandas características del grupo carboxilo (COO), bandas alrededor de 1500 cm^{-1} a pesar del tratamiento térmico. En todos los espectros IR de la figura 2.33 son evidentes las bandas asociadas a los grupos hidroxilo, $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$, al CO_2 adsorbido superficialmente, $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$, y la banda característica del ZnO, $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$.

2.4.4.4 Espectroscopía infrarroja (tratados), UV-Vis (tratados), Difracción de rayos X-DRX (tratados), Espectroscopía Raman (tratados), Microscopía electrónica de barrido SEM (tratados).

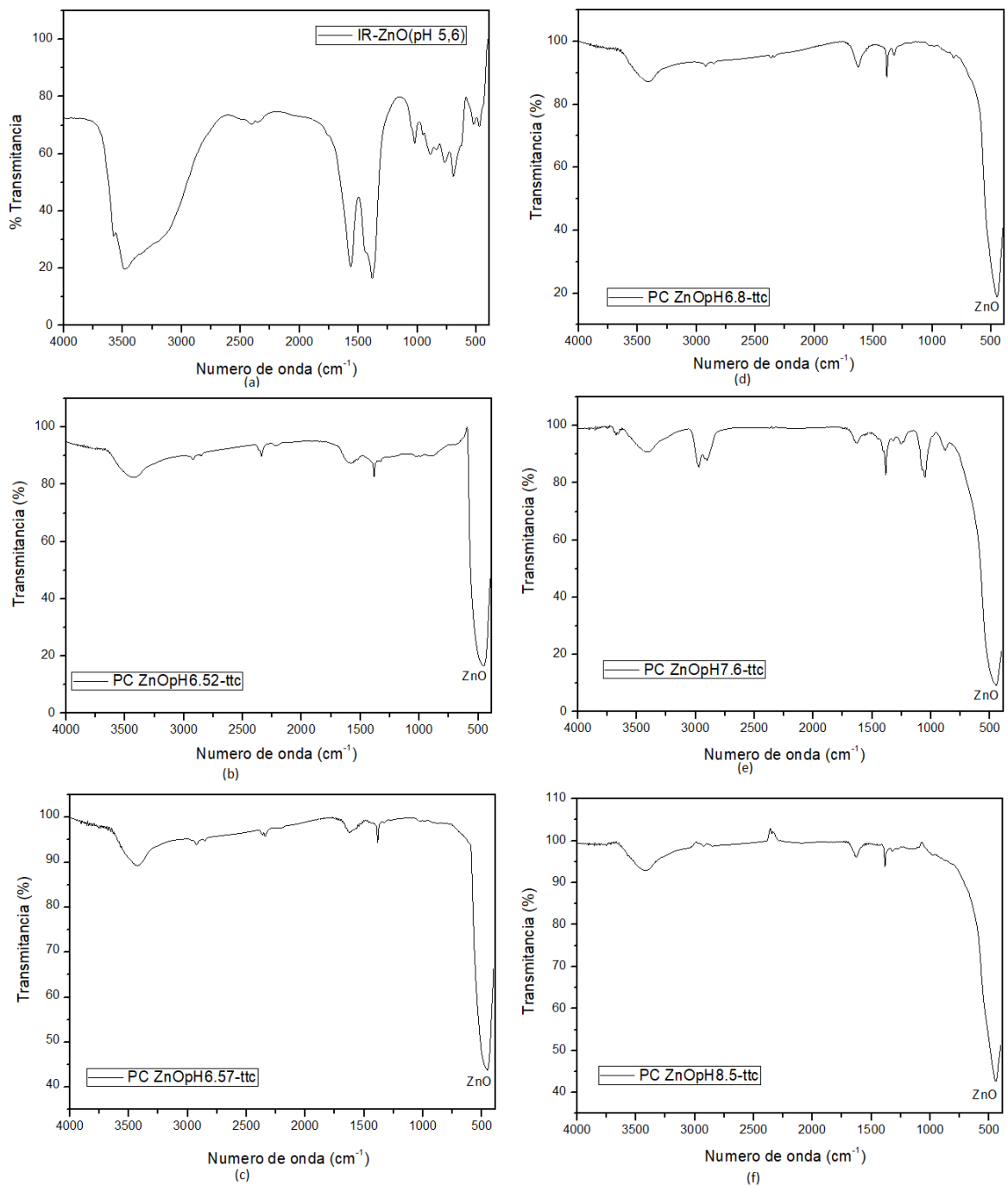


Figura 2.33. Espectros IR correspondientes a muestras tratadas a 300 °C, sintetizadas a valores de pH de: (a) 5.6, (b) 6.52, (c) 6.57, (d) 6.8, (e) 7.6 y (f) 8.5.

Para obtener más información sobre esta última, para la muestra sintetizada a pH 8.5 y tratada a 300 °C se realizó la deconvolución de la misma (figura 2.34) y su identificación específica se indica en la tabla 2.21.

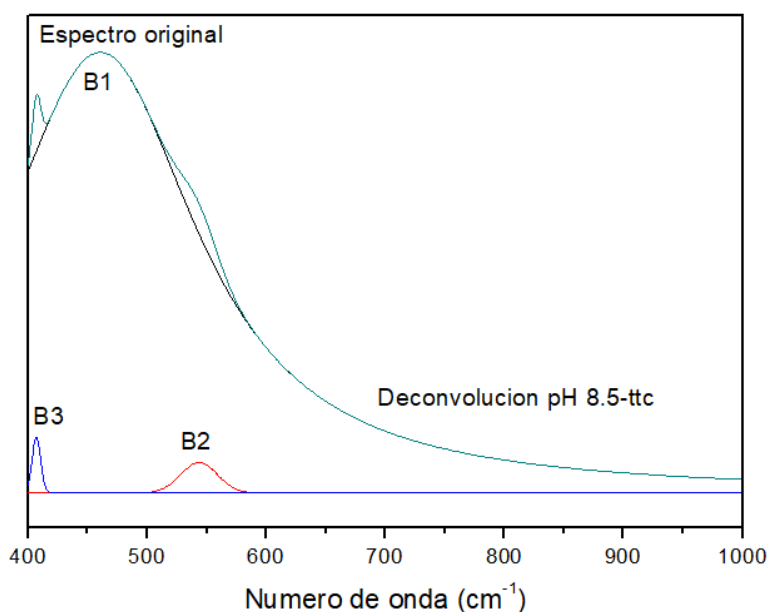


Figura 2.34. Deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra sintetizada a pH 8.5 y tratada a 300 °C.

Tabla 2.21 Bandas que se observan en el espectro IR deconvolucionado, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra sintetizada a pH 8.5 tratada a 300 °C.

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Asignación de grupos funcionales a las bandas
B1	456.33 ^L	Enlace Zn-O
B2	542.09 ^M (modo óptico longitudinal - $\nu(\text{LO})$)	
B4	407.02 ^S (modo óptico transversal - $\nu(\text{TO})$)	

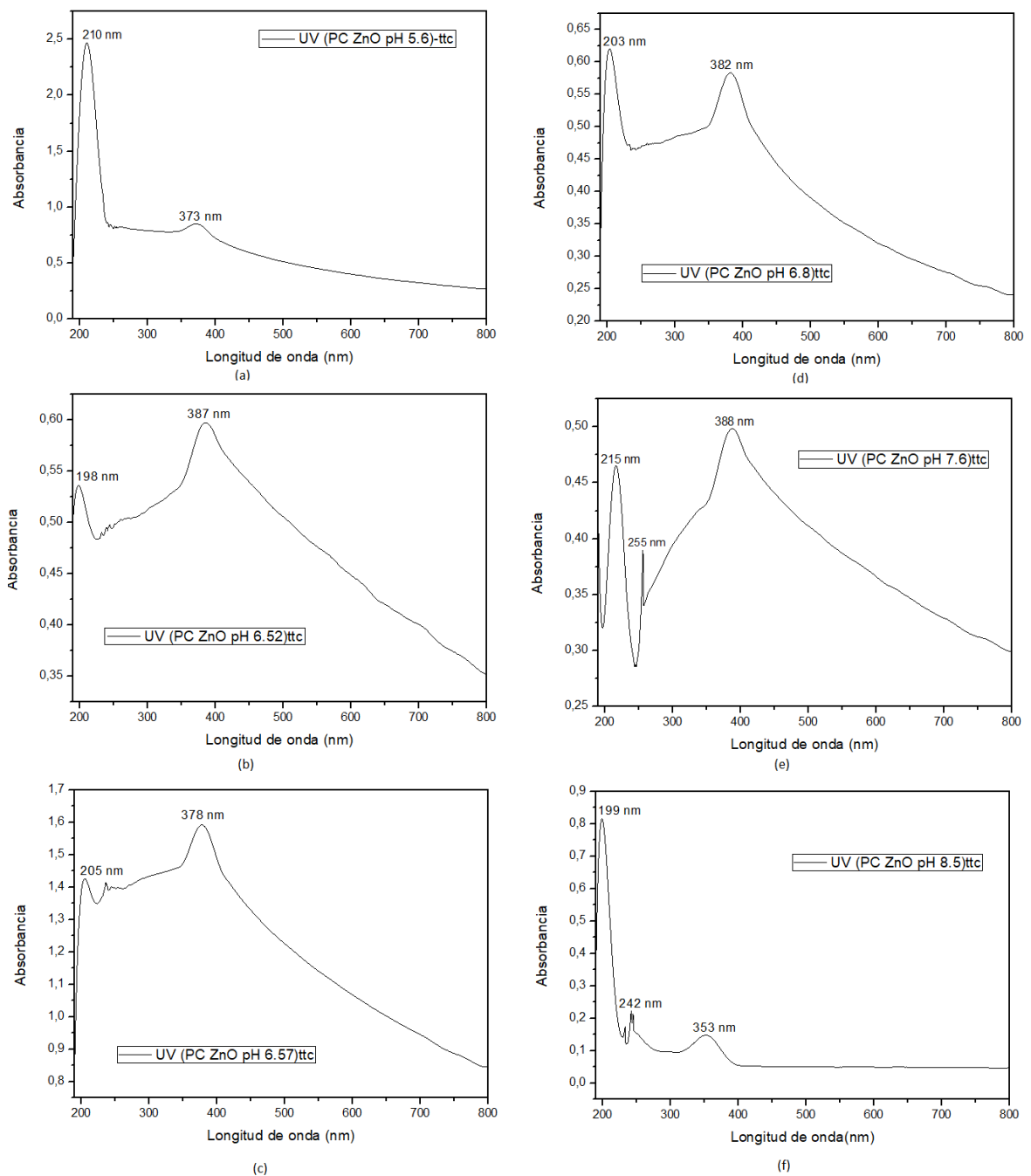


Figura 2.35. Espectro de absorción UV-Vis correspondientes a muestras sintetizadas a valores de pH de: (a) 5.6. (b) 6.52, (c) 6.57, (d) 6.8, (e) 7.6 y (f) 8.5, tratadas a 300 °C.

Considerando que el valor de energía asociado al máximo de absorción de los espectros de la figura 2.35 (f), ubicado ~ 350 nm, está relacionado con el valor de energía del gap del sólido (ZnO) correspondiente, realizados los cálculos se obtuvo que para la muestra sintetizada a pH 5.6 su gap era del orden de 3.34eV, para la muestra obtenida a pH 6.52 de 3.21eV, 3.28 eV para la muestra sintetizada a pH 6.57, 3.24 eV para la muestra sintetizada a pH 6.8, 3.2 eV para la de pH 7.6 y de 3.52 eV para pH 8.5. Esto indica que dependiendo del pH de síntesis el sólido obtenido puede variar el valor de la energía del gap.

Para tener más información de la muestra obtenida a pH 8.5 y tratada a 300 °C se deconvolucionó su espectro de absorción UV-Vis (figura 2.35 (f)) obteniéndose la curva que se muestra en la figura 2.36.

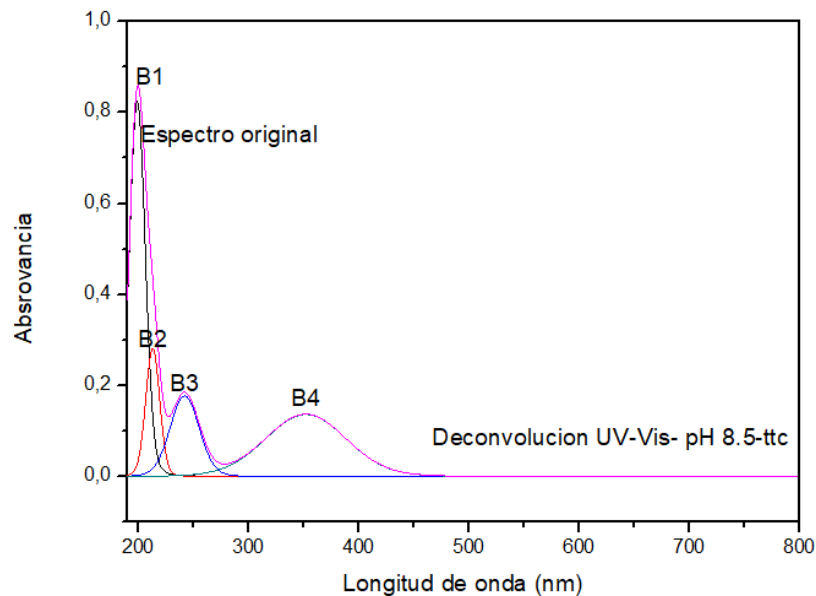


Figura 2.36. Deconvolución del espectro de absorción UV-Vis del sólido sintetizado a pH 8.5 (zona 4) y tratado térmicamente a 300 °C.

Tabla 2.22. Valores de energía correspondientes a las bandas de absorción UV-Vis del espectro deconvolucionado de la muestra sintetizada a pH 8.5 y tratado a 300 °C.

Banda	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)
B1	200	6.2
B2	213	5.82
B3	242	5.12
B4	352	3.52

La ubicación y los valores de energía asociados a las bandas mostradas en la figura 2.36 se indican en la tabla 2.22. Estos datos revelarían que el sólido sintetizado a pH 8.5 está constituido por partículas de ZnO con diferente tamaño de partícula y que, además, este es pequeño (< 100 nm) porque se evidencia el efecto de confinamiento cuántico (ensanchamiento del gap de energía o incremento del valor de energía del gap)

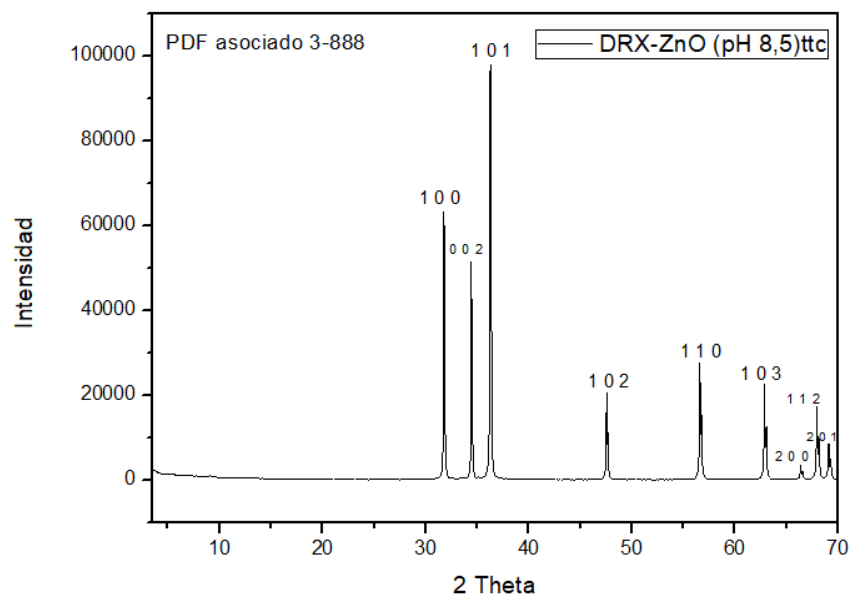


Figura 2.37. Difractograma de rayos x de la muestra sintetizada a pH 8.5 (zona 4) y tratada a 300 °C.

La figura 2.37 muestra el difractograma de rayos x de la muestra sintetizada a pH 8.5 y tratada a 300 °C. Este difractograma corresponde a un sólido que contiene como única fase cristalina cincita, tipo wurtzita (PDF 3-888) muy bien cristalizada con un tamaño de cristalito grande (picos esbeltos y estrechos), calculado por la ecuación (6) y donde su valor es de

La figura 2.38 muestra el espectro Raman del sólido sintetizado a pH 8.5 y tratado a 300 °C. En la tabla 2.23 se indica la ubicación de las bandas en el espectro de la figura 2.38 así como la simetría y el modo fonónico correspondiente.

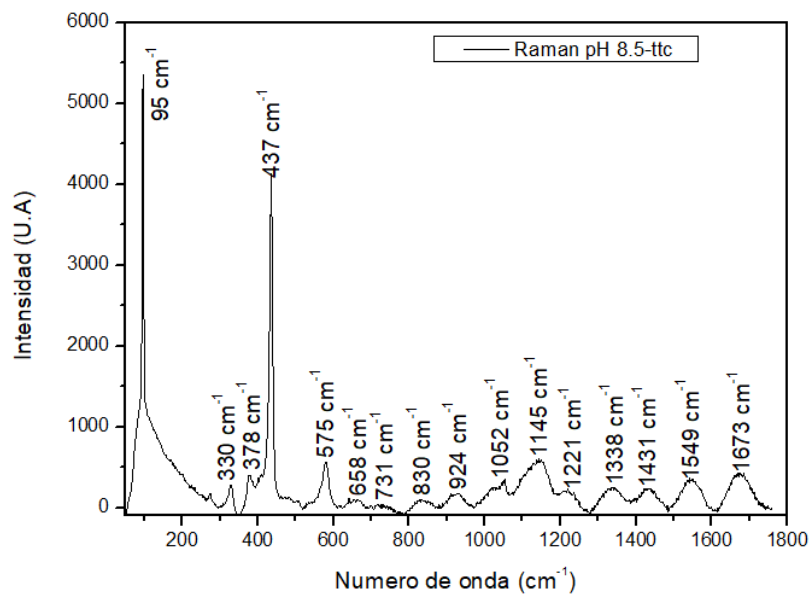


Figura 2.38. Espectro Raman correspondiente a la muestra sólida sintetizada a pH 8.5 y tratada a 300°C.

Tabla 2.23. Números de onda de las bandas que aparecen en el espectro Raman de la muestra sólida sintetizada a pH 8.5 y tratada a 300 °C.

Número de onda (cm^{-1})	Simetría	Modo fonónico	Puntos de zona de Brillouin
95	E_2	E_2^{low}	Γ
330	$A_1, (E_2, E_1)$	$E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$	Γ
378	A_1	$A_1(\text{TO})$	Γ
437	E_2	E_2^{high}	Γ
575	A_1	$A_1(\text{LO})$	Γ
658	E_1, E_2	TA+LO	L, H
730	A_1	LA+TO	$L-M$
924	A_1	2TO	$L-M-K-H$
1052	A_1	TO+LO	$A-H$
1145	A_1	$2A_1(\text{LO}),$ $2E_1(\text{LO}); 2\text{LO}$	$\Gamma; A-L-M$
1221	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>
1338	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>
1431	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>
1549	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>
1673	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>	<i>No identificada</i>

La figura 2.39 muestra fotografías con diferente magnificación obtenidas con microscopía electrónica de barrido de la muestra sintetizada a pH 8.5 y tratada a 300°C. En ellas es evidente el tamaño micrométrico de los aglomerados (tipo laminar – figuras 2.39(c) y (d)) y el nanométrico de las partículas primarias (< 100 nm), con morfología un poco irregular (ver figura 2.39 (d)).

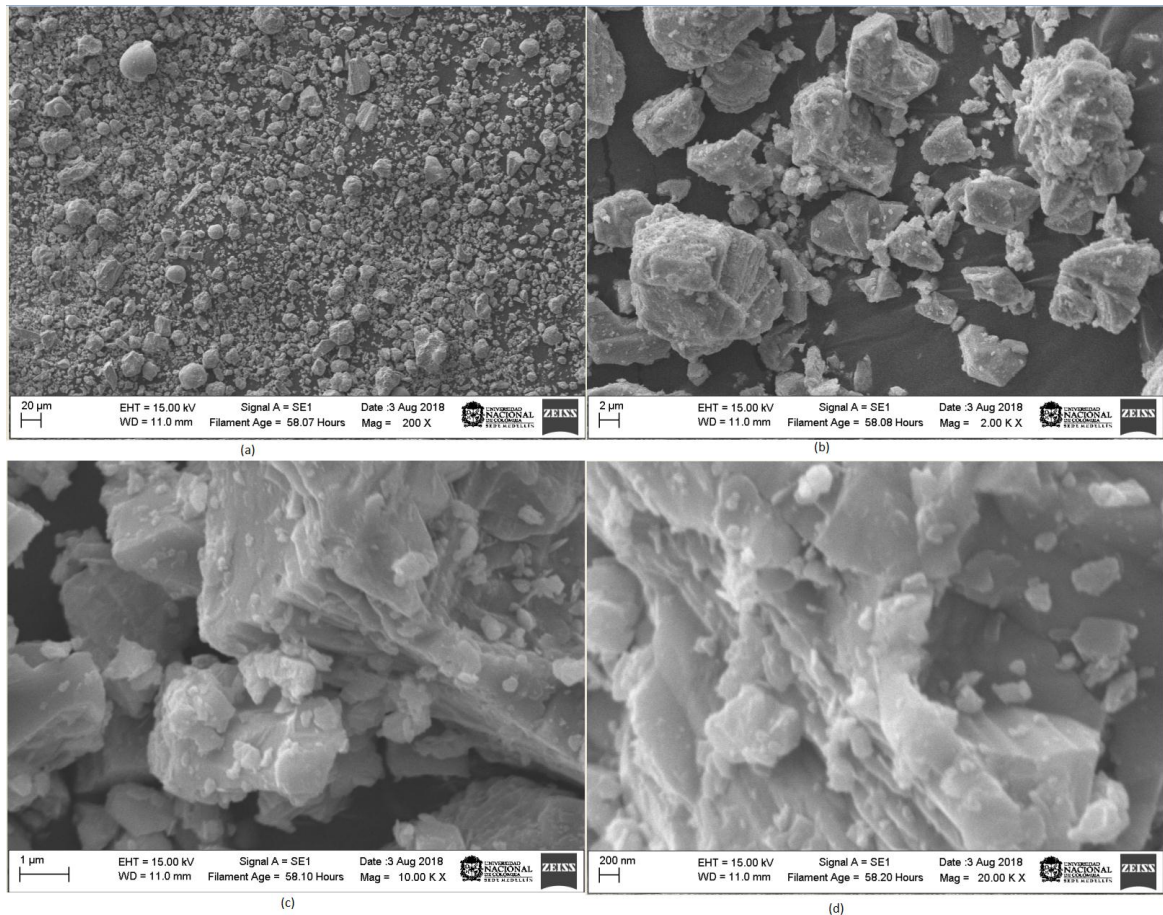


Figura 2.39. Fotografías obtenidas con Microscopia electrónica de barrido de la muestra sintetizada a pH 8.5 y tratada a 300 °C, con magnificaciones de: (a) 200 x. (b) 2K x. (c) 10K x. (d) 20K x

2.4.3 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que el pH del sistema, al que se obtiene el sólido, es un parámetro importante de síntesis y que la curva de valoración potenciométrica del sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, obtenida al adicionar el NH_4OH , es un registro adecuado para describir el proceso de síntesis y controlar su desarrollo. Después de tratar las muestras a 300 °C, todos los sólidos obtenidos, para valores mayores a pH 6.8

presentaron como única fase cristalina el ZnO, condición ratificada por los resultados de DRX, espectroscopia IR, Raman y absorción UV-Vis.

El análisis de las muestras sólidas obtenidas a los diferentes valores de pH (diferentes zonas de la curva de valoración potenciométrica) permitió determinar los diferentes complejos de intermedio de cinc, así como los más importantes grupos funcionales, que se formaron en el sistema por la reacción del precursor de cinc, el precipitante y el solvente. A medida que se aumentó el valor del pH de síntesis, la morfología y el tamaño de las partículas obtenidas cambio, tal que después de tratarlas a 300 °C su tamaño se redujo y adquirieron una forma tipo plaqueta.

Por otro lado, los espectros Raman correspondientes a las muestras obtenidas a diferentes pH de síntesis presentaron bandas desplazadas con respecto a las del patrón referencial del ZnO, muy similares independiente del valor de pH, y las bandas asociadas al grupo carboxilo COO, principalmente. Al tratarlas térmicamente, sus espectros mostraron las bandas características del ZnO así como una serie de bandas, por encima de 1221 cm^{-1} , que se podrían asociar a defectos en la muestra (tanto intrínsecos como extrínsecos), modos ópticos superficiales, confinamiento de fonones^[25] y/o a fonones de segundo o tercer orden^[26]. Además, usando el valor de la ubicación de la banda de máxima absorción en el espectro de UV-Vis, para las muestras obtenidas a diferentes valores de pH y tratadas a 300 °C, se obtuvieron valores de energía entre ~3.2 eV y ~ 3.5 eV que estarían relacionados con el valor del gap de energía. Específicamente, en el espectro de la muestra obtenida a pH 8.5 se obtuvieron otros máximos (con valores de energía mayores) que indicarían una distribución de tamaño de partícula, en la muestra, y confinamiento cuántico de los electrones debido a su pequeño tamaño de partícula.

REFERENCIAS

- [1] AZO MATERIALES (Octubre 6 de 2011) - Zinc Oxide - Properties, Applications and the Future for ZnO. Recuperado de <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5818>
- [2] Pedro Junior Vicente Valdez. Síntesis en masa de Óxido de Zinc por descarga de arco y su procesamiento por oxidación térmica para obtener diferentes nanoestructuras. Departamento de Ciencias Químico Biológicas. Escuela de Ciencias, Universidad de las Américas Puebla Cholulca, Puebla, México. (Diciembre 2016). Pág. 6-7.
- [3] Marilí Mercedes Cruz. Estudia de la influencia de la Morfología de Nanopartículas de ZnO en las propiedades Finales de Materiales Compuestos. Facultad de Ingenierías. Universidad Nacional del Mar de Plata. (Diciembre 2010). Pág. 7.
- [4] L.F. Verdeja, P. García Coque, M^a. A. Huerta Nosti. Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalurgia. Universidad de Oviedo (Enero 1992). Pág. 87-88.
- [5] Agnieszka Kolodziejczak-Radzimska and Teofil Jesionowski. Institute of Chemical and Engineering, Faculty of Chemical Techology, Poznan University of Technology. Zinc oxide from synthesi ti application: A review. Materials. (Abril 2014) vol 7. Pág. 8-9.
- [6] Jorge Enrique Rodríguez Páez. Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional obtenidas por el método de precipitación controlada. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. (1999) Págs. 5-6. 147

- [7] Jorge Enrique Rodríguez Páez. Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 40 N°3 (Mayo-Junio 2001). Págs. 128-179.
- [8] Jorge Enrique Rodríguez Páez. Síntesis de Óxidos de Interés Industrial. Samava Impresiones. (2013). Págs. 128-131.
- [9] Serrano Martínez, J L. Instrumentación Y Métodos De Análisis Químico. Posgrado en Ingeniería Del Agua Y Del Terreno.
- [10] Faraldos, Marisol y Goberna, Consuelo. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Consejo superior de investigaciones científicas Madrid. (2011).
- [11] Kawakami, M., Hartanto, A., Nakata, Y., and Okada, T. Japan. J. (2003). Appl. Phys. 2, L33.
- [12] Zeuner, A., Alves, H., Hofmann, D.M., Meyer, Heuken, B.K., Bläsing, M., Krost, J., A. (2002). Appl. Phys. Lett. 80. 2078.
- [13] Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, Krieger, Malabar, Florida, Vol. 2. Pág. 239
- [14] Olsen E.D. Métodos ópticos de análisis. Editotial Reverté S.A. Barcelona. (1986). Págs. 6, 333.

[15] Ferraro J. y Nakamoto K. Introductory Raman spectroscopy. Academic Press. San Diego, California. (1994). Pág 11.

[16] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds . part A: Theory and applications in inorganic chemistry, Wiley, Nueva York. (1997). Pág. 13

[17] Turrel G. y Corset J. Raman microscopy. Developments and applications, Academic Press. San Diego, California. (1996). Pág. 243

[18] Roberto Y. Sato Berrú, Cirilio Medina Gutiérrez, Jorge Medina Valverde y Claudio Frausto Reyes. Aplicaciones de la microscopia Raman para la caracterización de pesticidas orgánicos. Centro de investigaciones en óptica. Instituto tecnológico de Aguascalientes, México. (Enero 2004).

[19] Ramón Cuscó, Esther Alarcón, Jordi Ibáñez, Luis Artús. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. Institut Jaume Almera, Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC). Barcelona, Spain. (2007)

[20] J. M. Calleja and M. Cardona, Phys. Rev. B **16**, (1977) Pág. 3753

[21] Patología + Rehabilitación + Construcción. Web de información y formación para profesionales y estudiantes. Recuperado de <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>

- [22] Alfredo J. Quintana García. Exposición sobre la Microscopía Electrónica de Barrido y el Microanálisis EDX, y el servicio que se proporciona en el edificio Severo Ochoa, de la Universidad de Oviedo, con los microscopios JEOL JSM-6100 con microanálisis EDX Inca energy-200 y JEOL JSM6610 LV con microanálisis EDX Inca energy-350. Servicios Científico-Técnicos (SCT's). Universidad de Oviedo. (Noviembre 2011). Págs. 7-8.
- [23] A. Khaleel, P. Kapoor, K. J. Klabunde, Nanocrystalline metal oxides as new adsorbents for air purification, *Nanostruct. Mater* 11(4) (1999). Págs. 459-468;
- [24] Gómez, J.W., AbrrantesP., Cássia-Santos., Bueno P.R., Leite E.R., Longo E.R., Varela J.A., Utilização de forno de micro ondas na obtenção de varistores. *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Carámica*. 2011.
- [25] M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, K. Vojisavljević, S. Bernik, T. Srećković, Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders, *Journal of Raman Spectroscopy* 41(9) (2010). Págs. 914-921.
- [26] M. Yoshikawa, K. Inoue, T. Nakagawa, H. Ishida, N. Hasuike et al., Characterization of ZnO nanoparticles by resonant Raman scattering and cathodoluminescence spectroscopies, *Appl. Phys. Lett.* 92, 113115 (2008); doi: 10.1063/1.2901159.

CAPÍTULO 3

3. USO DE UN MÉTODO ÓPTICO PARA SEGUIR EL PROCESO DE SÍNTESIS

3.1 GENERALIDADES

La interacción de la luz con suspensiones puede involucrar procesos de dispersión, absorción, transmisión y reflexión y es por ello que la turbidez que ellas presentan se ha utilizado como un parámetro para caracterizarla. Considerando lo anterior, se planteó la posibilidad de hacer uso de esta interacción luz – solución/suspensión para hacerle el seguimiento al sistema acuoso durante la formación de la fase sólida en su interior, debido a la adición del agente precipitante.

Normalmente, la formación de partículas sólidas en el mundo es un fenómeno global que puede ocurrir en una variedad de entornos, desde centros urbanos hasta zonas remotas, incluyendo bosques, pastizales, sitios costeros y las atmósferas de Sub-ártico y Ártico. Con mayor frecuencia, nuevas partículas se forman en eventos regionales que se extienden cientos de kilómetros sobre la capa límite continental. Son frecuentes eventos localizados donde ocurre la formación de altas concentraciones de nanopartículas, como los penachos urbanos e industriales (masa de aire sobresaturada de vapor de agua que suele contener contaminantes y que es vertida a la atmósfera por una chimenea). Estos ocurren porque un flujo de viento, con la suficiente fuerza, desplaza la capa límite urbana afectando sectores más alejados, por ejemplo, zonas en la costa marina tal como se ha podido observar. Los estudios atmosféricos, específicamente sobre la formación de aerosoles, contemplan, normalmente, medir la distribución de la concentración y el tamaño de las partículas durante la nucleación de las mismas. Mediciones simultáneas de gases precursores de nucleación, análisis químico de nanopartículas y, más recientemente, mediciones de aglomerados moleculares atmosféricos proporcionan información sobre procesos de nucleación y crecimiento del aerosol.

Numerosos estudios en el campo de nucleación y crecimiento del aerosol se han realizado desde la década de 1990. Estas actividades se incentivan cada vez que nuevos instrumentos capaces de medir la distribución del tamaño de nanopartículas, tan pequeñas como $\sim 3\text{nm}$ ^[1-3], y detectar los precursores en fase gaseosa ^[4] son desarrollados. Un rango de plataformas de medición, incluidos sitios en tierra, barcos y aeronaves, se han utilizado en campañas de campos locales y regionales para estudiar los eventos de nucleación a diferentes altitudes: desde el nivel del suelo (o mar) a la troposfera libre. Considerando que la mayoría de las investigaciones se basan en mediciones intensivas, a corto plazo, también hay un número creciente de estudios que informan resultados de monitoreo a largo plazo ^[5-7]. Entre ellos se puede destacar el de Kulmala et al quien presentó una extensa revisión donde resumía los resultados de más de 100 campañas anteriores a 2004. Revisiones posteriores de Curtius ^[8], Holmes ^[9], y Kulmala y Kerminen ^[10] no solo proporcionaron una actualización en los estudios de campo sino que, además, discutían los hallazgos de las mediciones atmosféricas, con relación a los datos obtenidos en el laboratorio, y abordaron el modelamiento de la nucleación atmosférica. Adicionalmente, otras revisiones recientes se han centrado en aspectos específicos sobre la formación de partículas en la atmósfera, considerando: la nucleación mediada por iones (IMN: ion-mediated nucleation), la formación de nuevas partículas costeras y los aspectos más destacados de los principales hallazgos científicos del proyecto integrado clima-calidad del aire en la nube de aerosoles y sus interacciones (EUCAARI) ^[11].

Como se puede vislumbrar, considerando lo enunciado, una gran cantidad de estudios, sobre los fenómenos de nucleación y crecimiento de nanopartículas, se han realizado considerando la atmósfera debido al interés que existe por la calidad del aire. Por el contrario, poco trabajo se ha realizado, usando las nuevas tecnologías, para estudiar estos fenómenos al interior de los líquidos (principalmente el agua). Este es el tema central del presente trabajo de Grado.

Actualmente, para medir la turbidez de un sistema, se utilizan dispositivos que incorporan componentes de bajo costo y tecnología abierta, como Arduino, impresoras 3D y software libre. Específicamente, un montaje para realizar este tipo de estudio consta, normalmente, de un LED que emite la luz, que interactúa con el fluido a analizar al atravesarlo, y un sensor que recibe la señal de luz transmitida, dispersada y/o reflejada. La cantidad de luz que se recepta se cuantifica para obtener una medida. Para ello se dispone un sistema de receptores, comúnmente dos (2) dispuestos a 90° uno del otro, para obtener los datos requeridos. El montaje se debe calibrar para determinar el rango efectivo de análisis; experimentalmente se ha obtenido un rango efectivo entre 50 NTU (unidades nefelométricas de turbidez) hasta 650 NTU ^[13]. Dada la novedad de esta metodología de medida óptica, la misma se ha venido validando comparando los datos obtenidos con ella con los que registra un turbidímetro empleado normalmente, por ejemplo, con el turbidímetro comercial modelo HACH 2100Q, obteniéndose resultados con un error del 3.3%.

Otro medidor de turbidez (turbidímetro) se construyó empleando tecnología de bajo costo, con componentes electrónicos accesibles: LED's, fotoceldas, una placa Arduino Uno (micro-controlador ATmega328) para el procesamiento de datos y una impresora 3D para construir la estructura del sensor ^[13]. La programación la realizaron empleando el lenguaje abierto "wiring", propio del Arduino, y algunas plataformas libres. Para el diseño del sensor, ellos investigaron varios métodos de medir la turbidez. El primer diseño lo construyeron utilizando un LED infrarrojo (emisor de luz) y un fototransistor (receptor de luz) ubicados uno frente al otro, montados en una estructura impresa, de tal forma que la luz atravesara totalmente la muestra. El circuito que implementaron contenía un emisor y un receptor, a un ángulo de 90° entre ellos, logrando obtener un voltaje proporcional a la intensidad de luz que atravesaba el líquido. Para este diseño, los rangos de medida fueron bajos (en el orden de 400 a 650 NTU) y con poca repetitividad y exactitud. Dados los resultados se decidió diseñar un nuevo sensor ^[13].

En esta versión se utilizaron dos LED's de luz blanca y dos LDR's ("light-dependent resistor"); con esta propuesta se logró una mejor resolución y sensibilidad debido a que se duplicó la cantidad de luz que atravesaba el porta-muestra. Los beneficios aportados por este sistema fueron: una mayor sensibilidad y un mayor rango de medida (entre 50 a 650 NTU), todo esto con una adecuada exactitud. Los datos de voltaje obtenidos se procesaron tomándose 20 datos, cada uno en un intervalo de 100 milisegundos. Posteriormente, usando métodos estadísticos, se eliminaron los valores aberrantes obteniéndose los resultados en NTU, datos que fueron visualizados por el usuario en el LCD.^[13]

Específicamente, este tipo de metodología no ha sido utilizada para estudiar los procesos de nucleación y crecimiento de una fase sólida en el seno de un líquido. El interés actual sobre esta temática se evidencia por lo enunciado por los autores de recientes revisiones, tanto desde el punto de vista teórico^[14] como experimental^[15]. La literatura científica^[14] indica que los métodos experimentales normalmente utilizados, para obtener información sobre estos fenómenos, son: Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), Microscopia de Barrido con focal, Microscopia Electrónica de Transmisión (cryo-TEM), centrifugación analítica, microscopia óptica, dispersión de rayos x de femtosegundos, Calorimetría Diferencial de barrido (DSC), espectroscopia infrarroja (FTIR), entre otros. Estas técnicas requieren una adecuada infraestructura y manejo de las muestras, con limitaciones en el rango de resolución espacial y temporal. Pero, a pesar de que existe un número apreciable de potentes técnicas experimentales y otras que están emergiendo, aún hay grandes retos para obtener información del proceso de nucleación de la fase sólida en un líquido. Esta necesidad fue un aspecto motivador para realizar el presente trabajo de Grado.

Para abordar el estudio de esta problemática es necesario mencionar algunos aspectos básicos de la interacción entre ondas electromagnéticas y un sistema coloidal. Siempre

que la radiación electromagnética pasa de un material dieléctrico a otro, esta se refleja y se transmite parcialmente. El nuevo medio retiene sus frecuencias características pero cada movimiento ondulatorio se propaga a una velocidad diferente. En general, la radiación también cambia abruptamente de dirección en una interfaz, (o sea que es refractada). Por otro lado, si la interfaz es pequeña en extensión, condición que se presenta cuando una partícula pequeña (coloide o nanopartícula) está suspendida en algún medio o fluido, la radiación electromagnética es dispersada más que reflejada. La división entre la reflexión y la dispersión ocurre cuando las dimensiones alcanzan el orden de una longitud de onda del haz incidente. Adicionalmente, absorción de la radiación electromagnética también puede ocurrir en la interfaz y en la masa del segundo material; pero, como definitivamente se trata de un efecto cuántico, se le considera por separado. ^[16]

Concretamente, la refracción de la luz involucra el cambio de la dirección de la radiación al pasar de un material al otro, fenómeno que puede atribuirse a las diferencias de velocidad en los dos medios. Siempre que la radiación pasa de un material dieléctrico a otro es parcialmente reflejada y parcialmente refractada (o transmitida). Una ley útil para estudiar la refracción de la luz es la ley de Snell que indica que el seno del ángulo de incidencia dividido por el seno del ángulo de refracción es una constante denominada índice de refracción n :

$$\frac{\text{sen}\theta}{\text{sen}\theta'} = n = \text{índice de refracción} \quad (1)$$

El índice de refracción se utiliza a menudo para identificar sustancias y permite predecir el cambio de dirección que sufrirá la luz al pasar, por ejemplo, del aire al interior de un determinado material: para ello únicamente se necesita conocer el índice de refracción del mismo ^[17]

Por otro lado, se produce reflexión siempre en la interfase entre dos medios que tengan diferentes índices de refracción. La calidad de la superficie donde ocurre la reflexión tiene un efecto apreciable sobre el mismo: si la superficie es lisa el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, mientras que las superficies irregulares propician reflexiones difusas, un tipo de reflexión que tiene poco interés desde el punto de vista óptico. ^[17]

Se conoce como *reflectancia* ρ o *poder de reflexión* a la relación entre la intensidad de la radiación reflejada y la de la radiación incidente en la interfase. Para un ángulo de incidencia θ_i , la reflectancia será mayor cuanto mayor sea el índice de refracción del medio 2 con respecto al medio 1 (el de incidencia de la luz). Supongamos que la radiación incide perpendicularmente sobre la interfase que separa el medio 1 del medio 2, condición que representaría muy bien lo que ocurre cuando la radiación atraviesa una muestra, tal que para este caso la reflectancia puede calcularse usando la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{I_R}{I_0} \quad (2)$$

Donde:

I_R = intensidad reflejada

I_0 = intensidad incidente

Cuando la radiación electromagnética interactúa con partículas de pequeño tamaño, dependiendo de su frecuencia, puede inducir oscilaciones en las cargas eléctricas de la materia y los dipolos así inducidos emitirían ondas secundarias en todas las direcciones; en este proceso, parte de la radiación se emite sin ningún cambio en la longitud de onda (igual frecuencia). Aunque la obtención de esta radiación secundaria pudo haberse utilizado para explicar la reflexión y la refracción, permitió introducir el concepto de

dispersión cuando las partículas tienen dimensiones del mismo o de menor orden de magnitud que la longitud de onda incidente y además se encuentran en un medio de índice de refracción distinto al que ella presenta. Si las partículas son mayores (de un tamaño aproximadamente igual a 2λ), el análisis de las ondas muestra que únicamente tienen lugar fenómenos de reflexión y refracción. ^[17]

Todos los estados de la materia ocasionan procesos de dispersión. Por ejemplo, la dispersión de la luz por los gases se observa en el aire, produciendo el color azul del cielo, y en el polvo interestelar; los líquidos y sólidos puros también pueden producir dispersión. Además, aplicaciones analíticas importantes se basan en la dispersión de radiación propiciada por disoluciones de moléculas de gran tamaño o por partículas en suspensión. Si la radiación dispersada por la partícula se encuentra en la zona visible cualquier observador, con un microscopio o ultramicroscopio, puede <<ver>> la partícula, aunque aparece como un punto y no pueden distinguirse sus características superficiales. ^[17] Considerando lo anteriormente enunciado, se planteó la posibilidad de “ver” lo que ocurre en un sistema acuoso cuando se están formando en su interior embriones y núcleos de una fase sólida, haciendo incidir radiación electromagnética sobre él para que interactúen.

3.2 DISEÑO Y MONTAJE DE UN EQUIPO PARA REGISTRAR CAMBIOS EN EL SISTEMA $Zn(CH_3COO)_2-H_2O-NH_4OH$ CONSIDERANDO VARIACIONES DE pH

3.2.1 ELEMENTOS ÓPTICOS REQUERIDOS PARA REALIZAR EL SEGUIMIENTO DE LA FORMACION DE UNA FASE SÓLIDA EN UN SOLVENTE

Una vez estudiado, caracterizado y analizado el proceso de síntesis, a diferentes valores de pH del sistema (capítulo 2), se determinaron los elementos de emisión de radiación y sensado de la misma requeridos para registrar los cambios ópticos que presentó el

sistema durante el desarrollo de la síntesis. Fue por esto que se identificó y buscó una fuente de radiación que proporcionara la longitud de onda óptima para la interacción de la luz con la solución/suspensión. Esto llevó a elegir un diodo láser rojo modulado, de longitud de onda de 650nm con dimensiones de 12x35mm, dispositivo funcional y práctico. Por otro lado, para captar la señal de interacción, se optó por un tipo de sensor de luz que fuera lo suficientemente sensible a las variaciones que se presentasen durante la interacción radiación – solución/suspensión y que tuviera un amplio rango dinámico de operación. Se consideró un sensor lo suficientemente desarrollado que poseyera su propio regulador de voltaje y filtros con el fin de evitar cualquier tipo de ruidos en la señal recibida. Teniendo en cuenta estos requerimientos, se emplearon para realizar estos ensayos los sensores de luz digitales TLS2591 de Adfruit, con una interfaz I2C, un rango de voltaje óptimo y con dimensiones y peso reducidos para permitir un uso práctico del mismo. Además, este sensor cuenta con diodos infrarrojos y de espectro completo que permite medir por separado la luz infrarroja, de espectro completo, y el visible detectado por el ojo humano. Luego, para la recolección de los datos, se seleccionó la tarjeta Arduino Mega 2560 por su gran capacidad de lecturas y conexión, y porque ésta contaba con librerías para este tipo de sensores. Finalmente, como elementos ópticos se utilizaron un semi-espejo circular, de 2.5 cm de diámetro, para dividir el haz de luz emitido por el láser y poder obtener una señal de referencia para compararla con la otra parte de la luz que interactúa con la muestra.

3.2.2 MONTAJE Y CALIBRACIÓN DEL SISTEMA ÓPTICO

A continuación, se procedió al montaje y calibración del sistema óptico que registraría los cambios de la solución/suspensión durante la formación de una fase sólida en su interior, pero se presentaron algunos inconvenientes. Entre ellos se observó que al hacer incidir el haz del diodo láser modulado, sobre el sistema, este fue perdiendo su potencia

hasta que finalmente se apagó; este inconveniente persistió a pesar de que se le cambió la batería que lo alimentaba. Por este motivo se decidió cambiar el diodo láser modulado por un láser rojo (referencia 471830) polarizado linealmente y con longitud de onda de 632,8 nm. Superado este inconveniente, se colocaron todos los sensores para que actuaran simultáneamente, como se tenía esperado, pero se observó que las lecturas que se recolectaban en el computador correspondían a un solo sensor y no se registraban las lecturas de los tres sensores dispuestos adecuadamente para obtener la información sobre los cambios del sistema. Al analizar con más detalle el montaje se encontró que los sensores manejaban solo una única dirección I2C y no se podía cambiar. Para solucionar este inconveniente se optó por emplear el multiplexor TCA9548A de Adrafruit. La recolección de los datos registrados por los sensores se direccionó directamente desde el prom del Arduino al block de notas y éste se importó a un documento tipo Excel, para luego incorporarlo al programa Origin. Todo este proceso facilitó el trabajo, en cuanto a la recolección de datos, ya que no fue necesario hacer un código de interfaz para el sensado de la señal. Finalmente, fue necesario adecuar todos estos instrumentos y elementos dentro de un contenedor que fuera compatible con los demás que se utilizaban para hacer la síntesis del óxido de cinc, ya que los estudios se realizaron *in situ*. Para montar los instrumentos y elementos, inicialmente, se dispuso una caja en lámina metálica, la cual se pintó de negro para evitar interacciones con el entorno. No obstante, durante el desarrollo del ensayo, se observó que la sensibilidad de los sensores, que se fijaron en la caja, era tan alta que cualquier pequeña perturbación (vibraciones, corrientes de aires, etc) ocasionaba cambios apreciables en los datos suministrados por los sensores. Por este motivo, se cambió la caja metálica por otra de MDF (medium density fibreboard, fabricado a partir de fibras de madera), material que propicio una adecuada rigidez al montaje, con una apreciable versatilidad al momento de realizar el ensayo *in situ*, durante la síntesis del sólido de cinc. Contando con este montaje, se procedió a ejecutar el trabajo planeado.

Para garantizar que los sensores TSL 2591 estaban bien calibrados se siguió el siguiente protocolo. Inicialmente se evaluó el comportamiento de los sensores frente a la presencia de luz y si presentaban un buen comportamiento deberían cumplir la siguiente relación tipo ley de Malus:

$$I = I_0 \cos^2 \phi \quad (3)$$

Donde:

I_0 = intensidad incidente

I = intensidad captada por el sensor

Φ = ángulo del polarizador

Si el sensor cumple esta relación, al graficar la intensidad registrada por este en función del ángulo de ubicación, con relación a la dirección del haz incidente, debería obtenerse una curva de tipo parabólico. Si no fuera así, se debería modificar el código del programa hasta que la curva presentara la forma deseada.

Para realizar esta calibración, se hizo incidir el láser sobre el sensor y en medio de ellos se ubicó un polarizador. Los datos que se registraron, durante el ensayo, fueron la intensidad de la radiación que incidía sobre el sensor (en lux) en función del ángulo que se giraba el polarizador, restringiendo la incidencia de radiación sobre el sensor, hasta que ésta era totalmente nula. Los datos obtenidos de esta calibración se muestran en la figura 3.1, presentándose el comportamiento deseado del sensor (cumpliendo la relación de la Ec. 3) e indicando una buena calibración del mismo.

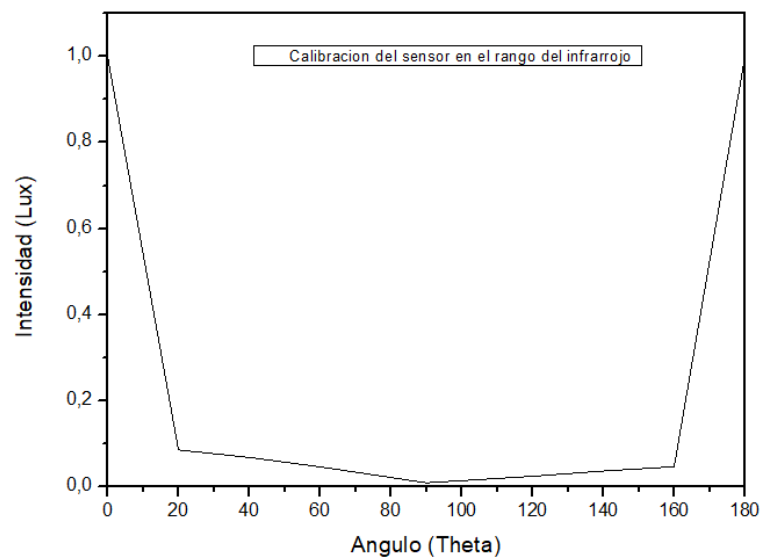


Figura 3.1. Curva de calibración del sensor TSL2591.

Como se mencionó anteriormente, la elección de los sensores se realizó con base en unos requerimientos específicos. Entre ellos se destaca el que el sensor de medidas de intensidad, en unidades de lux, en cuatro diferentes rangos del espectro de frecuencias, siendo estos: infrarrojo, visible, un “espectro completo” y un promedio de estos tres. Esto permite que las gráficas de los resultados ópticos se puedan dar en cada uno esos espectros.

Verificado el comportamiento de los sensores, se procedió a realizar el montaje del instrumento de registro garantizando que el mismo quedara completamente fijo para registrar los cambios “ópticos” del sistema mientras se desarrollaba, en su interior, la síntesis de los complejos de cinc.

El montaje del sistema óptico diseñado, dispuesto en una caja de MDF, se indica en la figura 3.2. A su vez, ésta caja se ubicó en el interior de la campana de extracción de gases del laboratorio de CYTEMAC. Se tomó la precaución de que el interior de la

campana estuviera totalmente a oscuras para evitar otro tipo de interacción luz – solución/suspensión, y solo registrar la interacción del haz láser, dispuestos para este fin, con el sistema. Es necesario indicar que al lado de este montaje se encontraba el dosificador utilizado para el suministro de amoniaco durante el proceso de síntesis, equipo que no se muestra en la figura 3.2.

La disposición de los sensores se realizó como se muestra en la figura 3.2 y se determinó su ubicación después de localizar los haces correspondientes de luz del láser, proyectados de acuerdo con la ubicación del semi-espejo y el beaker con el solvente, sobre el agitador, garantizando que todo el montaje quedara dentro de la caja de MDF. Ahora bien, para evitar que la geometría del beaker afectara la dirección del láser se utilizó una cubeta cuadrada de vidrio, pero no es esta la que se utiliza normalmente en el proceso de síntesis, si no el beaker, fue éste el que finalmente se utilizó para realizar el estudio. Además, como el interés no era medir los ángulos de refracción de la luz sino el comportamiento que ésta experimentaba al interactuar con el sistema, que era lo que medían los sensores, estos se ubicaron en puntos donde se podía sentir adecuadamente el haz reflejado y registrar el haz de luz transmitido por el sistema solución/suspensión. Ubicados los sensores, estos se dispusieron como se indica en la figura 3.2. El sensor 1 registró la señal de referencia o sea la radiación incidente que no presentaba cambios de ningún tipo; este se ubicó a 90° grados sur del semi-espejo, punto en donde el haz de luz se dividió. El sensor 2 registró el haz de luz reflejado por el sistema (figura 3.2) y se le diseñó un pequeño riel para re-ubicarlo debido a pequeños corrimientos que se presentaron propiciados por pequeñas perturbaciones del sistema, como vibraciones, corrientes de aire, etc., lo que evidenció la alta sensibilidad del montaje. El sensor 3 registro datos de la luz transmitida a través de la solución/suspensión (figura 3.2).

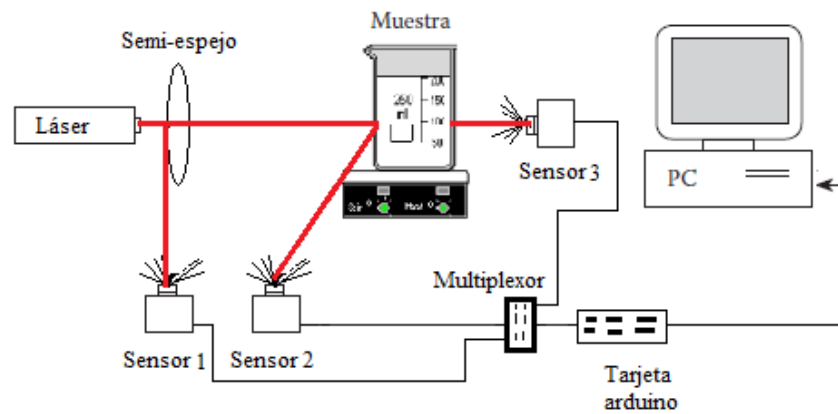


Figura 3.2. Esquema del montaje óptico utilizado para registrar los cambios “ópticos” durante la conformación de la fase sólida en el interior del sistema acuoso.

3.2.3 SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE SÍNTESIS CON EL SISTEMA ÓPTICO DISEÑADO

Una vez definida la disposición final del montaje óptico diseñado (figura 3.2) para registrar los cambios “ópticos” del sistema solución/suspensión de cinc, al adicionar el precipitante (amoníaco), se procedió a realizar los ensayos respectivos. Para garantizar la reproducibilidad del proceso, se realizaron varios ensayos de los cuales aquí se recopilan los más representativos, tres (3) de ellos en forma general y se hace énfasis en uno de los mismos. Los registros obtenidos se analizaron y se correlacionaron con la curva de valoración potenciométrica (figura 2.6) que, tal como se indicó en el ítem 2.4.2.3, permitió determinar las diferentes etapas del proceso de síntesis. La figura 3.3 indica el montaje experimental utilizado para realizar los registros “ópticos” del proceso de síntesis y la figura 3.4 muestra los registros “ópticos” de los haces reflejado y transmitido después de haber interactuado el haz incidente del láser con el sistema de cinc.



Figura 3.3 Fotografías del montaje óptico empleado para registrar los cambios “ópticos” del sistema solución/suspensión de cinc durante la formación de la fase sólida en su interior.

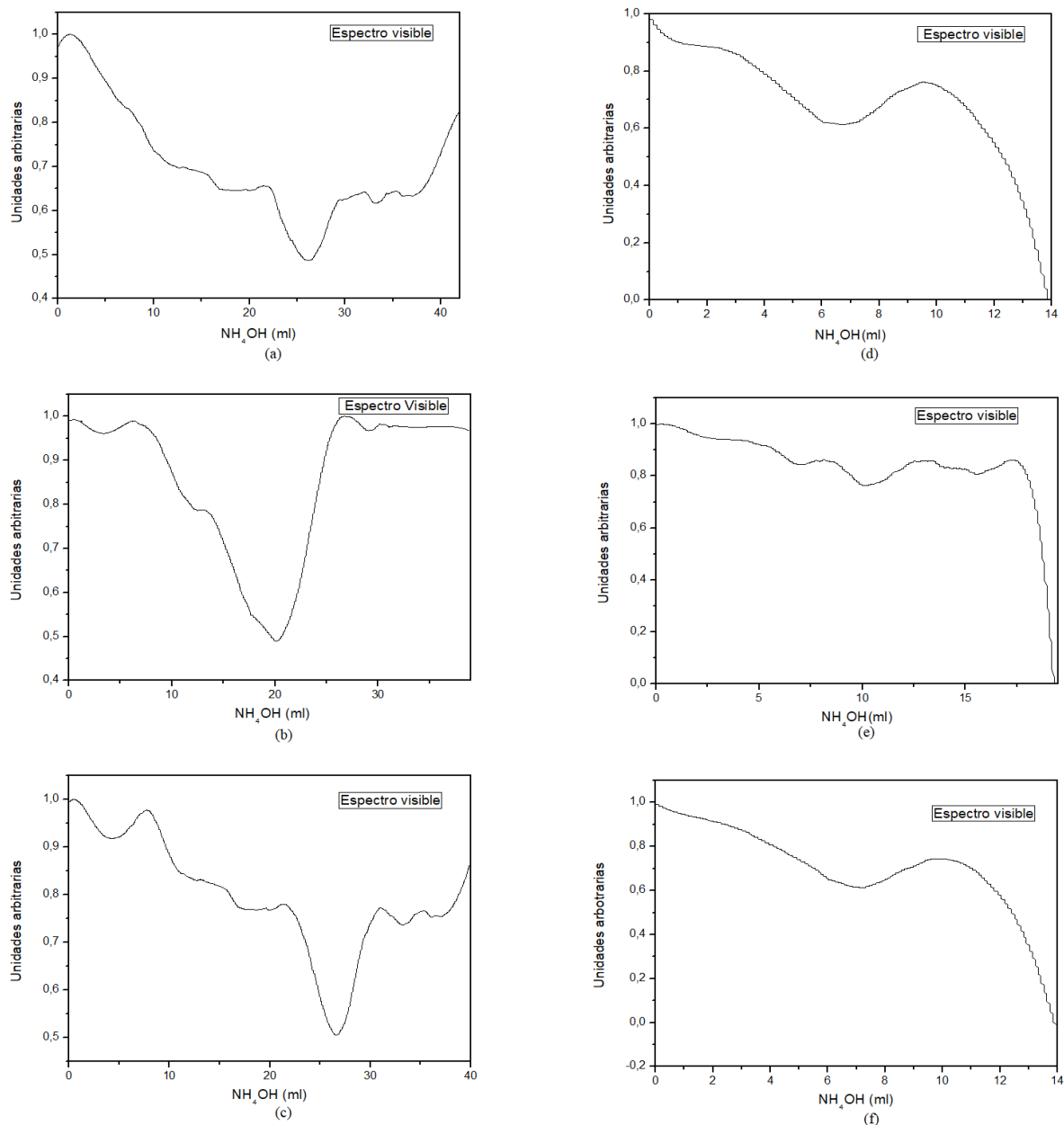


Figura 3.4. Gráficas ópticas obtenidas del proceso de formación de fase sólida en el interior del sistema solución/suspensión de cinc, durante la síntesis del óxido de cinc, y que indican el comportamiento de la intensidad de los haces: (a) reflejado y (d) transmitido, durante el primer ensayo; (b) reflejado y (e) transmitido del segundo ensayo; y (c) reflejado y (f) transmitido del tercer ensayo.

La figura 3.4 muestra los resultados ópticos obtenidos para los tres procesos de síntesis realizados para verificar la reproducibilidad del proceso. Como se mencionó anteriormente, los sensores podían trabajar en tres rangos espectrales diferentes, y ya que el comportamiento de las gráficas fue similar, en la figura 3.4 se muestra solo el comportamiento del espectro visible. Las figuras 3.4(a), 3.4 (b) y 3.4(c) corresponden a los valores de la intensidad normalizada del haz reflejado, registrados por el sensor 2, en función de la cantidad de NH_4OH adicionada al sistema de cinc. Para obtener los datos intensidad graficados en estas figuras, se tomaron los valores de intensidad registrados por el sensor 2 y se dividieron por los valores correspondientes de intensidad registrados por el sensor de referencia (sensor 1). Se realizó este procedimiento con los valores obtenidos, normalizar los datos de reflexión, para obtener una información más real del comportamiento del sistema ya que estos son valores estadísticos. Aunque las curvas del comportamiento del haz reflejado, para los diferentes procesos de síntesis realizados (figuras 3.4(a), 3.4 (b) y 3.4(c)), no fueron idénticas, ellas presentaron una tendencia común. Inicialmente se observó un pequeño incremento de la reflexión del haz tal que al ir adicionando el amoníaco la intensidad del haz reflejado tendió a disminuir (presentando algunos pequeños incrementos de este parámetro durante el avance del proceso). Las curvas presentaron un mínimo absoluto cuando al sistema de cinc se le adiciono una cantidad dada de NH_4OH , entre 20 y 30 ml. Previo a esta caída abrupta de la intensidad del haz reflejado, se presentó una pequeña zona donde la intensidad varío muy poco. Posterior a este mínimo absoluto, la intensidad del haz reflejado comenzó nuevamente a aumentar abruptamente para luego presentar pequeñas variaciones de intensidad. En algunas de estas curvas (figuras 3.4(a) y 3.4(c)) se observó que al finalizar el proceso de adición del precipitante se volvió a incrementar abruptamente la intensidad del haz reflejado. Para poder justificar este comportamiento del haz reflejado es necesario considerar los diferentes procesos que puede experimentar el haz incidente al interactuar con la solución/suspensión de cinc;

por lo tanto, además de la reflexión y transmisión del haz incidente, hay que considerar procesos de dispersión y de absorción que pueden ser propiciados por las partículas coloidales (precipitado) que se forman al interior del sistema. Un análisis más cuidadoso se realizó cuando se correlacionaron los registros ópticos del proceso de síntesis (figura 3.4) con la curva de valoración potenciométrica (figura 2.6), tal como se analizará en el ítem 3.2.4.

Las figuras 3.4 (d), 3.4 (e) y 3.4 (f) muestran la intensidad normalizada del haz transmitido durante el desarrollo del proceso de síntesis del ZnO (adición del precipitante – NH_4OH) en función de la cantidad de precipitante. De una manera similar a como se procedió con los valores de la intensidad del haz reflejado se hizo con las intensidades del haz transmitido; se tomó cada uno de los valores registrados por el sensor 3 y se dividió por el valor indicado por el sensor de referencia (sensor 1) para normalizarlos y fueron estos valores los que se graficaron en función de la cantidad de NH_4OH adicionado al sistema de cinc. Nuevamente, aunque las curvas que indican el comportamiento de la intensidad del haz transmitido (figuras 3.4 (d), 3.4 (e) y 3.4 (f)) no son idénticas, ellas presentan una tendencia común. Aunque inicialmente la intensidad normalizada no presenta grandes variaciones, la curva va decayendo a medida que se incrementó la adición del hidróxido de amonio al sistema de cinc. Finalmente, al adicionar entre 14 y 20 ml de NH_4OH , la intensidad normalizada del haz transmitido cae abruptamente adquiriendo un valor de cero (no habría haz transmitido). Aunque las curvas de la figura 3.2 (intensidad normalizada del haz reflejado (figuras 3.4(a), 3.4(b) y 3.4(c)) e intensidad normalizada del haz transmitido (figuras 3.4(d), 3.4(e) y 3.4(f))) no son idénticas, ellas presentan una cierta tendencia que es común para los tres ensayos realizados, por lo que se podrían tomar como representativas de los cambios ópticos que presenta el sistema de cinc, al adicionar el NH_4OH , durante la síntesis del ZnO. Las variaciones que presentan estas curvas se podrían justificar considerando que el montaje es muy sensible y que pequeñas perturbaciones, como

vibraciones mecánicas, corrientes de aire, cambios de humedad, velocidad de agitación del sistema, etc., podrían alterar los valores registrados por los sensores. Otra causa de estos cambios puede ser la variación de la concentración del NH_4OH , ya que el amonio se volatiliza muy fácilmente a condiciones ambientales.

3.2.4 CORRELACIÓN DE LOS RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DEL PROCESO DE SÍNTESIS CON LOS RESULTADOS ÓPTICOS

En la figura 3.5 se muestra la superposición de uno de los registros ópticos representativos, intensidad normalizada del haz reflejado en función del pH, y la curva de valoración potenciométrica del proceso de adición de NH_4OH al sistema de cinc (etapa muy importante durante la síntesis del ZnO). Este montaje permitirá analizar los resultados ópticos y correlacionarlos con los fenómenos físico-químicos que ocurren en esta etapa del proceso de síntesis del óxido de cinc.

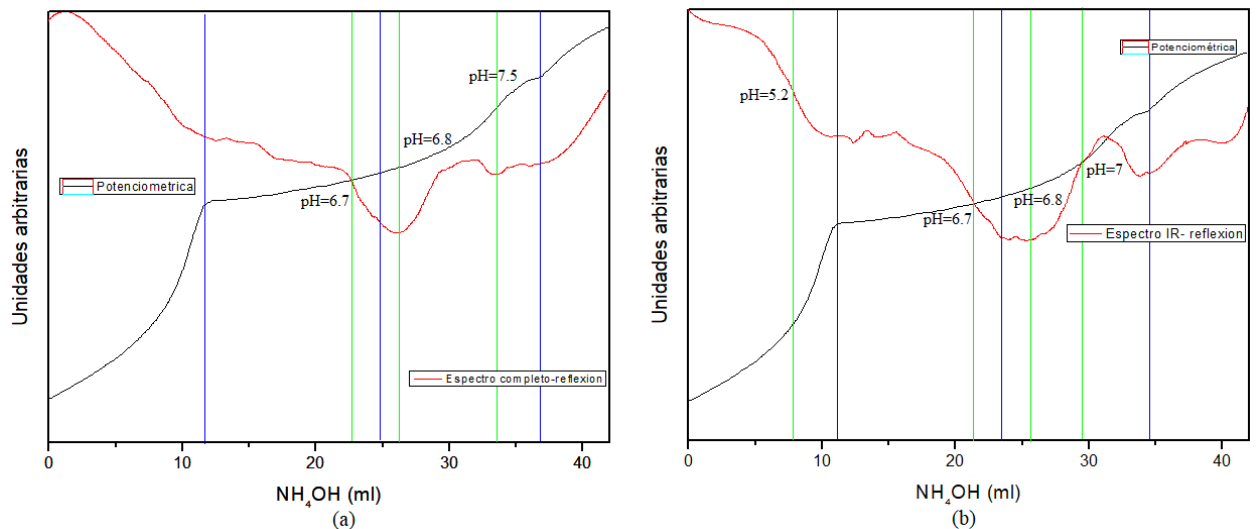


Figura 3.5 Superposición de la curva potenciométrica con la gráfica que muestra el cambio de la intensidad del haz reflejado, durante la adición del precipitante a la

solución de cinc: (a) Considerando el espectro completo (b) Considerando el espectro del infrarrojo

En la figura 3.5 delimitada por las líneas azules que representan las cuatro zonas de la curva de valoración potenciométrica (figura 2.6) y las líneas verdes que muestran los puntos de corte y de relación de pendiente de la gráfica de intensidad con respecto a la potenciométrica, se observa que el sistema presenta inicialmente una cierta intensidad normalizada del haz reflejado, generado por el beaker y el agua. Sin embargo, se observa que, al adicionar el hidróxido de amonio, la curva comienza a descender. Durante la primera etapa del proceso, según la curva de valoración potenciométrica, la intensidad del haz reflejado disminuye progresivamente, de manera continua. Cuando comienza la segunda zona de la curva de valoración (“rodilla” de la curva a pH 6.2), la gráfica de la intensidad cambia de pendiente y los cambios que presenta este parámetro en esta región son más suaves hasta cuando se alcanza el final de la segunda zona donde se presenta una reducción bastante abrupta de la intensidad normalizada del haz reflejado (a un valor de pH 6.8). Mientras en la zona uno de la curva de valoración ocurrirían, principalmente, reacciones de hidrólisis y comenzaría el proceso de polinucleación (formación de especies polinucleares), en la segunda zona el sistema pasa de ser semi-transparente a estar completamente blanco, evidencia de que predominan las reacciones de polinucleación y por lo tanto la formación de “embriones” y núcleos (formación del precipitado de partículas coloidales de complejos de cinc). Indudablemente, durante estas dos etapas del proceso, se van conformando “obstáculos” para el haz de luz incidente (especies polinucleares, “embriones” y núcleos, principalmente) y era de esperar que la intensidad normalizada del haz reflejado se mantuviera constante o se incrementara pero no que se redujera, como ocurrió (figura 3.5). Para justificar el comportamiento de la intensidad del haz reflejado (figuras 3.4 y 3.5), es necesario considerar los diferentes procesos que se pueden presentar cuando un haz de luz incide

sobre un medio, en este caso líquido donde se está formando una fase sólida. En esta interacción del haz incidente con el sistema de cinc se puede producir, además de transmisión y reflexión que es lo que registraron los sensores dispuestos adecuadamente (figura 3.2), dispersión del haz y absorción del mismo por las partículas coloidales que se forman al interior del sistema de cinc. Lo que indica el comportamiento de la intensidad normalizada del haz reflejado (figuras 3.4 y 3.5) es que estos últimos fenómenos mencionados son muy importantes en estos ensayos, más en la zona donde se presenta el mínimo absoluto de la intensidad (entre pH 6,7 y pH 6.8). En esta región, finalizando la zona dos, según la curva de valoración potenciométrica, se presentaría una gran presencia de partículas coloidales porque la dispersión y la absorción del haz incidente se incrementarían abruptamente, ya que la reflexión se reduce (figuras 3.4 y 3.5) y, como se verá más adelante, la componente transmitida del haz se anula. Esto reitera que en la zona 2 es donde ocurre, principalmente, la formación de los núcleos de la fase sólida y la consolidación de las partículas primarias. Como se puede ver en la figura 3.5, después de este mínimo absoluto de la intensidad, este parámetro vuelve a aumentar abruptamente hasta alcanzar un valor donde su incremento es más moderado (zona 3 de la curva de valoración) y a un valor de pH 7.5 vuelve a decrecer para volver a incrementarse al final del proceso (zona 4 de la curva de valoración). La reducción de la intensidad del haz reflejado a pH 7.5 se podría atribuir a la formación de las partículas secundarias, con tamaño mayor al de las partículas primarias, generando nuevamente apreciable dispersión de la luz incidente.

La figura 3.6 muestra la variación de la intensidad normalizada del haz transmitido, así como la curva de valoración potenciométrica, durante la adición de NH_4OH al sistema de cinc.

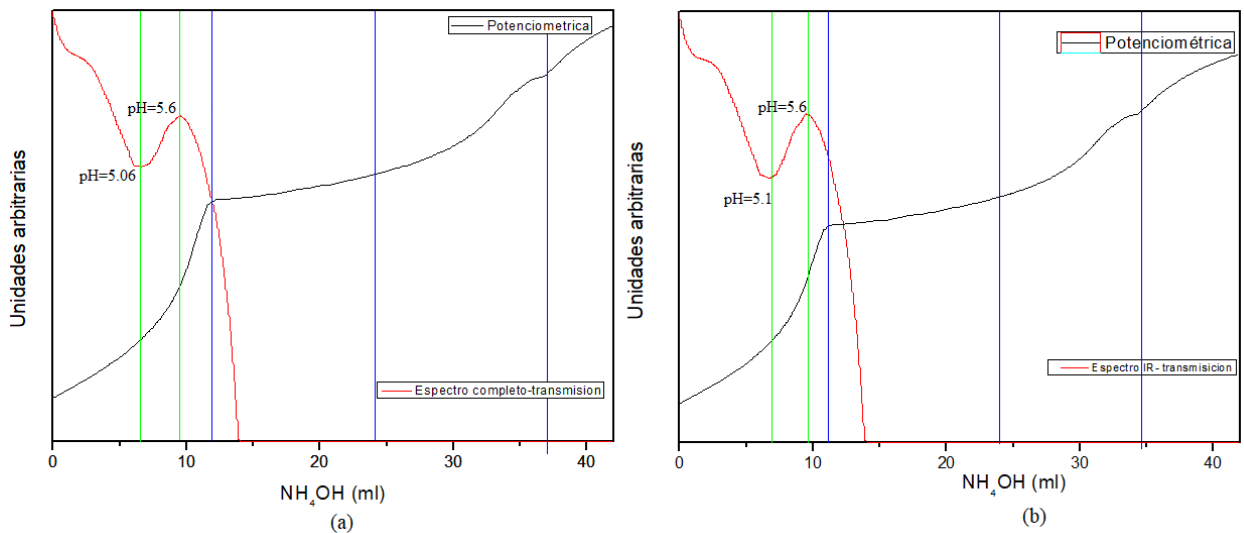


Figura 3.6. Superposición de la curva potenciométrica con la gráfica que muestra el cambio de la intensidad del haz transmitido, durante la adición del precipitante a la solución de cinc. (a) Considerando el espectro completo (b) Considerando el espectro del infrarrojo

De la figura 3.6, inicialmente se observa que el haz incidente sobre la solución de cinc se transmite casi en su totalidad, pero al adicionar el hidróxido de amonio, para favorecer las reacciones de hidrólisis y condensación o sea la formación de especies mononucleares y pequeños oligómeros, la intensidad del haz transmitido se reduce. Estas especies químicas pueden absorber y dispersar la luz incidente, de manera apreciable hasta un pH de 5.06; a partir de este valor y hasta pH 5.6, se vuelve a incrementar la intensidad normalizada del haz transmitido (reduciéndose el efecto de los fenómenos de absorción y dispersión). A partir de rango de pH, la formación de las especies polinucleares y de los “embriones” comenzaría a ser importante ya que estas especies químicas propiciarían, nuevamente, una dispersión apreciablemente de la luz incidente. Finalmente, cuando se forman los núcleos de la fase sólida, la intensidad del haz transmitido decae abruptamente hasta anularse (a un valor de pH 6.54) debido a que predominarían los fenómenos de dispersión, absorción y reflexión ocasionados por la

fase sólida que se forma en el seno del sistema de cinc. Lo anterior indicaría que los núcleos de la fase sólida (compuestos de cinc) se formarían, principalmente, entre pH 5.6 y pH 6.54

La figura 3.7 muestra la superposición de las curvas que muestran los cambios tanto de la intensidad del haz reflejado como del transmitido, durante la adición del precipitante al sistema de cinc.

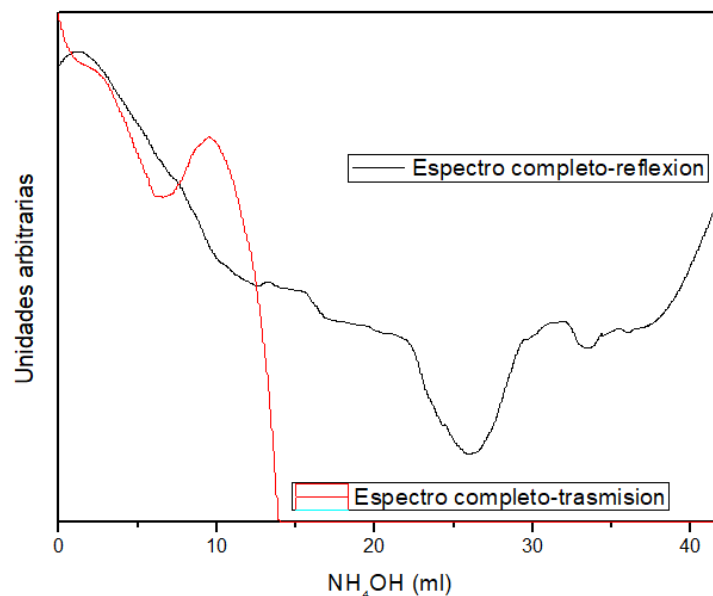


Figura 3.7. Superposición de los cambios de la intensidad del haz reflejado con la curva que muestra el cambio de la intensidad del haz transmitido, durante la adición del NH_4OH a la solución de cinc.

En la figura 3.7 se observa que ambas curvas decaen simultáneamente a partir de un pH de 4.6. No obstante, entre pH 5.2 y 6.3 ellas presentan una tendencia totalmente opuesta: la intensidad del haz transmitido aumenta y la del haz reflejado disminuye. En esta región de pH es donde, experimentalmente, más cambios “visuales” (textura y color, por ejemplo) se pueden observar durante el proceso de síntesis del ZnO .

3.2.5 LAVADOS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS.

Buscando remover los complejos carbonosos presentes en el precipitado obtenido al final de la adición del NH_4OH al sistema de cinc y considerando que los grupos acetato son los que predominan en los sólidos, debido a la naturaleza del precursor y que estos son parcialmente solubles en agua, se le realizó una serie de lavados con este solvente para determinar el efecto de este proceso sobre los grupos funcionales presentes en las muestras.

El proceso se realizó dejando reposar por una semana el precipitado de cinc obtenido a pH 8.5 en el líquido madre. Pasada la semana de reposo de la suspensión, período en la que el precipitado se sedimentó, se retiró el solvente que tenía el sistema empleando un papel filtro. Una vez retirado todo el solvente, se tomó un poco del sólido y se guardó en papel aluminio con el fin de caracterizarlo usando espectroscopia IR. Posteriormente, el sólido restante se dispersó en la misma cantidad de agua utilizada al inicio del proceso de síntesis, es decir 400 ml, utilizando para ello el Ultraturrax T50. Nuevamente, la suspensión obtenida se dejó reposar, ahora durante un día, se filtró, se tomó la muestra sólida correspondiente y el precipitado restante se volvió a dispersar en 400 ml de agua. Este proceso de lavado se repitió por tres ocasiones.

En la figura 3.8 se muestran los espectros IR de las muestras sólidas recolectadas durante el proceso de lavado del precipitado de cinc.

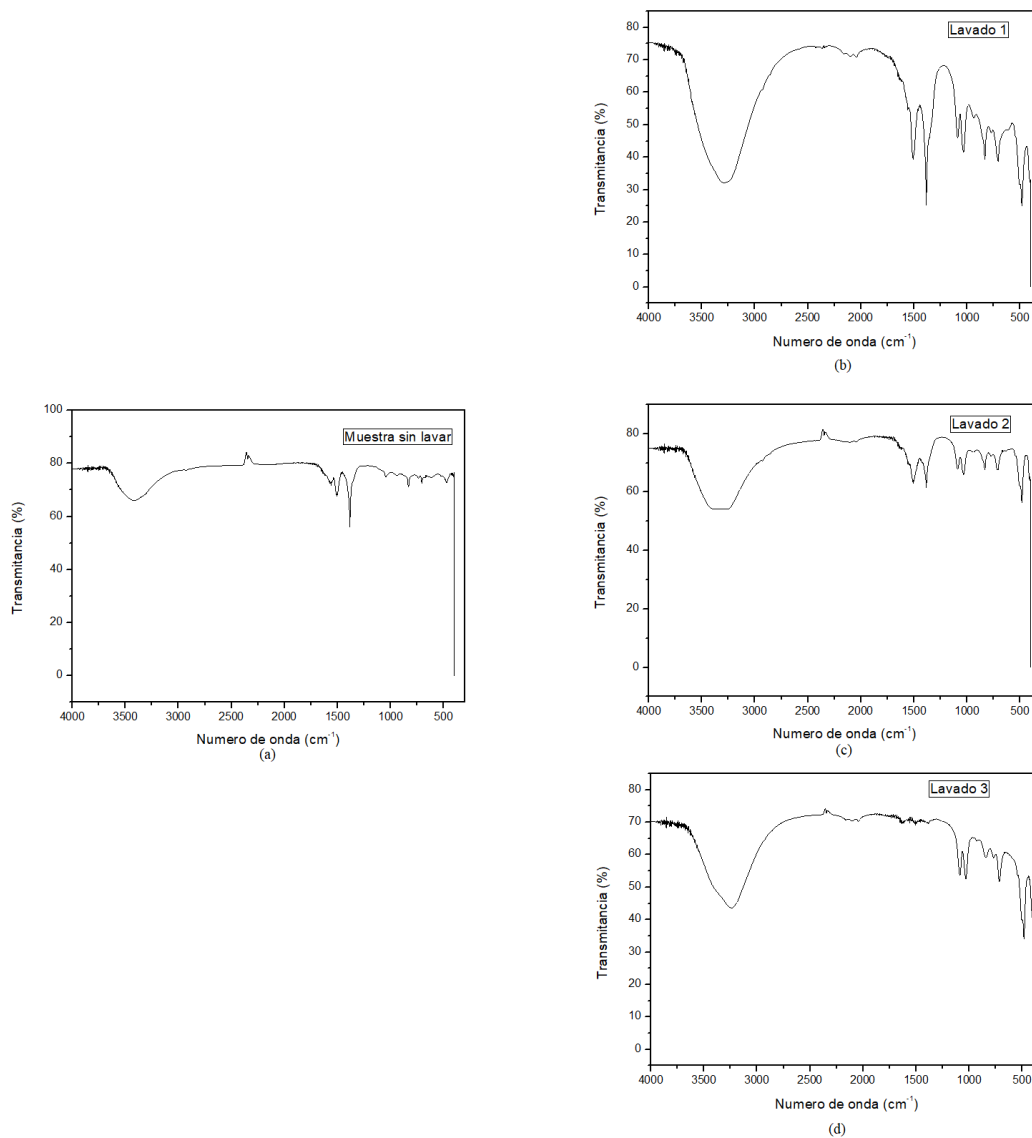


Figura 3.8. Espectros IR correspondientes a las muestras sólidas recolectadas durante los lavados realizados al precipitado obtenido a pH 8.5: (a) sin lavar, (b) primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado.

Los espectros IR de la figura 3.8 muestran que la banda asociada al grupo OH, ubicada $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$, incremento su intensidad mientras que el doblete del grupo carboxilo, alrededor de 1500 cm^{-1} , redujo apreciablemente su intensidad con el lavado con agua.

Esto evidencia que la muestra se enriqueció en hidroxilos y que acetato que aún estaba presente en la muestra se disolvió parcialmente. En un trabajo futuro habría que realizar una mayor cantidad de lavados del precipitado, con mayor tiempo de reposo (no un día como se hizo en el presente trabajo), para remover los grupos acetato y evitar así el tratamiento térmico posterior, o reducir la temperatura de tratamiento, para obtener el ZnO.

3.2.6 CONCLUSIONES

Se realizó el montaje de un sistema óptico que permitió registrar con más detalle la formación de una fase sólida en el seno de una solución de cinc por la adición de NH_4OH . Los registros de la intensidad normalizada, tanto del haz reflejado por la solución/suspensión de cinc como del haz transmitido a través de la misma, muestran los cambios “ópticos” que el sistema experimenta durante los procesos de formación de especies mononucleares, polinucleares y oligómeros, así como de los “embriones” y núcleos de la fase sólida, en su interior. Para el caso del sistema de cinc, según los registros ópticos obtenidos, los núcleos se formarían entre pH 5.6 y 6.54, las partículas primarias del compuesto de cinc se consolidarían en el mínimo absoluto de la intensidad (entre pH 6.7 y pH 6.8) y las partículas secundarias a pH 7.5. Considerando lo mencionado, el montaje óptico realizado presenta la adecuada sensibilidad para dar información sobre los cambios en las intensidades normalizadas de reflexión y transmisión debido a la interacción del haz incidente con el sistema acuoso de cinc, durante la formación de una fase sólida en su interior. Aunque hay que evaluar más rigurosamente el montaje óptico y utilizar otras técnicas complementarias para determinar las características fisicoquímicas del precipitado, con este montaje se podría inicialmente realizar el seguimiento de la formación de partículas en el seno de un solvente.

REFERENCIAS

- [1] Stolzenburg, M. R.; McMurry, P. H. *Aerosol Sci. Technol.* 1991. 14-48.
- [2] Winklmayr, W.; Reischl, G. P.; Lindner, A. O.; Berner, A. J. *Aerosol Sci* 1991. 22-289.
- [3] Chen, D. R.; Pui, D. Y. H.; Hummes, D.; Fissan, H.; Quant, F. R.; Sem, G. J. J. *Aerosol Sci* 1998. 29-497.
- [4] Eisele, F. L.; Tanner, D. J. J. *Geophys. Res.* 1993. 98-9001.
- [5] Dal Maso, M.; Kulmala, M.; Riipinen, I.; Wagner, R.; Hussein, T.; Aalto, P. P.; Lehtinen, K. E. J. *Boreal Environ. Res.* 2005. 10-323.
- [6] Wen, J.; Zhao, Y. J.; Wexler, A. S. J. *Geophys. Res.* 2006, 111, D08207, DOI: 10.1029/2005jd006210.
- [7] Birmili, W.; Berresheim, H.; Plass-Dülmer, C.; Elste, T.; Gilge, S.; Wiedensohler, A.; Uhrner, U. *Atmos. Chem. Phys.* 2003, 3, 361, DOI: 10.5194/acp-3-361-2003.
- [8] Curtius, J. C. R. *Phys.* 2006. 7- 1027.
- [9] Holmes, N. S. *Atmos. Environ.* 2007. 41-2183, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.10.058.
- [10] Kulmala, M.; Kerminen, V.-M. *Atmos. Res.* 2008, 90, 132.

[11] Renyi Zhang, Alexei Khalizov, Lin Wang, Min Hu y Wen Xu. Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. Chemical Reviews (Mayo 2011) Págs. A-BC.

[12] Arduino, “What is Arduino?,” (2015), [Online]. Recueperado de: <http://www.arduino.cc>

[13] CRISTHIAN ROMÁN HERRRA, DAVIDA LOZA MATOVELLE, LUIS SEGURA, REZA DABIRIAN. Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE. Sangolquí, Ecuador. Construcción con tecnología abierta de un sensor de turbidez de bajo costo. Junio 2016

[14] G. C. Sosso, J. Chen, S. J. Cox, M. Fitzner, P. Pedevilla, A. Zen, A. Michaelides, Crystal nucleation in liquids: open questions and future challenges in molecular dynamics simulations, Chem . Rev. 116(2) (2016) 7078-7116

[15] M. Barberio, P. Antici, In situ study of nucleation and aggregation phases for nanoparticles grown by lase-driven methods, Scientific reports 7, Article 41372 (2017); Y. Peng, F. Wang, Z. Wang, A.M. Alsayed, Z. Zhang, A. G. Yodh, Y. Han, Two-styep nucleation mechanism in solid-solid phase transitions, nature Materials 14 (2015) 101 – 108

[16] HOWARD A.STROBEL. Departamento de química. Universidad de Duke. Instrumentación química. Estudio sistemático del análisis instrumental. Editorial Limusa. México. 1982

[17] EUGENE D. OLSEN. Métodos ópticos de análisis. Editorial Reverté S.A. 1986