

Síntesis de Nanopartículas de ZnO por el Método de Pechini

Salas Gabriel¹; Rosas Nelly²; Galeas Salomé²; Guerrero Víctor²; Debut Alexis³

¹Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química, Quito, Ecuador

²Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Mecánica, Quito, Ecuador

³Universidad de las Fuerzas Armadas, Centro de Investigación de Nanociencia y Nanotecnología, Sangolquí, Ecuador

Resumen: Las nanopartículas de ZnO son capaces de potenciar las capacidades físicas de diversos materiales por sus numerosas propiedades, entre las que destacan su actividad fotocatalítica, antimicrobiana y de protección UV. En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de ZnO por el método de Pechini variando el tiempo y la temperatura de calcinación. Estas nanopartículas fueron caracterizadas a través de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). En todas las síntesis se obtuvo ZnO en forma de zincita, y con un diámetro efectivo mínimo de aproximadamente 23 nm, para la calcinación a 700°C durante 3 h. Se obtuvieron coeficientes de correlación mayores a 0,98 para todas las síntesis, al comparar el espectro FTIR con el de una muestra comercial de ZnO.

Palabras clave: Óxido de cinc, nanopartículas, Pechini, calcinación.

ZnO Nanoparticles Synthesis by Pechini Method

Abstract: ZnO nanoparticles are capable of enhancing the physical abilities of different materials due to its many properties, including their photocatalytic and antibacterial activity and their UV protection. In this work, ZnO nanoparticles were synthesized by the Pechini method, varying the calcination time and temperature. These nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In every synthesis process ZnO in the zincite form was obtained, with a minimum effective diameter of about 23 nm, for a process with calcination at 700°C for 3 h. Correlation coefficients greater than 0,98 were obtained for all syntheses, by comparing the FTIR spectrum against a ZnO commercial sample.

Keywords: Zinc oxide, nanoparticles, Pechini, calcination.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años la nanotecnología pretende posicionarse como una nueva revolución tecnológica, llegando al nivel industrial al concebirse como el campo de las ciencias aplicadas concerniente a la manipulación de la materia a una escala menor de un micrómetro. La investigación y el uso de nanomateriales han atraído mucho interés debido a su tamaño reducido (1-100 nm) y a las nuevas estructuras que exhiben propiedades biológicas, físicas, químicas, significativamente mejoradas y en comparación con sus precursores moleculares (Cioffi y Rai, 2012); (Umar y Hahn, 2009).

Las economías de las principales potencias mundiales han empezado a priorizar su atención hacia los campos relacionados con nanotecnología. Por otro lado, los países con economías emergentes se están organizando estructuralmente para permitir el desarrollo de la nanotecnología como tal. Se calcula que en pocos años trillones de dólares girarán en torno a la nanotecnología en el

mundo. Estos avances podrían llegar a ampliar aún más la brecha entre los países del primer mundo y aquellos emergentes (Quintili, 2012). Así, la nanociencia y la nanotecnología han emergido como una nueva rama de la ciencia multidisciplinaria que ha integrado a la ingeniería con la biología, la química y la física, debido a sus posibles aplicaciones en una amplia variedad de campos como la electrónica, la cerámica, la catálisis, almacenamiento de datos magnéticos, componentes estructurales, alimentos, cosméticos, biológicos y médicos (Cioffi y Rai, 2012).

Un uso creciente de los nanomateriales se ha reportado en aplicaciones biológicas relacionadas con la medicina, tales como sensores, productos sanitarios, cosméticos y agentes conservantes, debido a una mayor seguridad y estabilidad en comparación con los precursores al granel o sus contrapartes orgánicas (Cioffi y Rai, 2012). Las nanoestructuras son capaces de potenciar las propiedades físicas de diversos materiales, como por ejemplo los textiles convencionales, en áreas tales como las propiedades antimicrobianas, repelencia al agua, la resistencia al ensuciamiento, anti-estática, propiedades de anti-infrarrojo y retardante de llama, capacidad de teñido, la solidez del color y resistencia de estos materiales textiles (Cioffi y Rai, 2012); (Meghana et al., 2013); (Yadav et al., 2006).

salome.galeas@epn.edu.ec

Recibido: 22/06/2015

Aceptado: 03/06/2016

Publicado: 30/09/2016

La síntesis de nanopartículas que tienen forma y tamaño uniforme a través de rutas de síntesis sencillas es el problema principal en la obtención de dichas nanopartículas. Durante la última década, los científicos han estado involucrados en el desarrollo de las nuevas rutas de síntesis que permitan el control preciso de la morfología y el tamaño de las nanopartículas (Kwon et al., 2002); (Vaseem et al., 2009). Su síntesis puede ser posible a través de medios: líquido (método químico), sólido, o gaseoso. Debido a varias ventajas sobre los otros métodos, los métodos químicos son los métodos más populares debido a su bajo costo, la seguridad y las rutas de síntesis ecológicamente amigables, además de que este método proporciona un control riguroso del tamaño y la forma de las nanopartículas (Vaseem et al., 2009).

Para el caso del ZnO se han adoptado diferentes métodos de síntesis con diferentes parámetros y varias condiciones de crecimiento como la temperatura, la presión, la relación de hidrólisis, y precursores para lograr diferentes formas de nanopartículas de ZnO tales como nanoesferas, nanotubos, nanovarillas, nanocintas, nanohilos, nanoanillos, etc. (Guerrero et al., 2013) (Kwon et al., 2002); (Peverari et al., 2005). Estos métodos incluyen: deposición química de vapor de metales orgánicos, síntesis hidrotérmica, evaporación térmica a través de un proceso de líquido vapor sólido asistida por un catalizador, y la oxidación de polvo de zinc metálico. Además, la síntesis de nanopartículas de ZnO depende en gran medida de si se van a utilizar en sistemas biológicos y/o no biológicos. En general, estos métodos se clasifican en dos rutas de síntesis de nanopartículas principales: en fase vapor y la síntesis en fase de solución (Cioffi y Rai, 2012).

En general, se necesitan nanopartículas con una alta relación superficie a volumen, pero la aglomeración de partículas pequeñas precipitadas en la solución es la principal preocupación en la ausencia de cualquier estabilizante. En este sentido, las preparaciones de coloides estables son importantes para el crecimiento de nanopartículas. Además, las nanopartículas generalmente son estabilizadas por repulsión estérica entre las partículas debido a la presencia de surfactantes, moléculas de polímero, o cualquier molécula orgánica unida a la superficie de las nanopartículas. En algunas ocasiones, la repulsión de Van der Waals (repulsión electrostática) también juega un papel importante en la estabilización de las nanopartículas (Vaseem et al., 2009).

El método de Pechini, también conocido como método del precursor polimérico, permite obtener nanopartículas cerámicas u óxidos metálicos a partir de reacciones de poliesterificación de complejos metálicos ácidos (Barros et al., 2006). Los quelatos formados al ser calentados en presencia de un alcohol polihidroxílico (etilenglicol) producen una reacción de poliesterificación, generando de esta manera un polímero en forma de resina homogénea. Los tratamientos que se desarrollan para este método por lo general tienen como parámetros la relación molar precursor/agente quelante/solvente, temperatura y tiempo de reacción, pH y velocidad de agitación (Barros et al., 2006); (Guerrero et al., 2013); (Vaseem et al., 2009).

El ZnO ha sido ampliamente utilizado como catalizador, sensor de gas, material farmacéutico, recubrimiento antirreflejo, electrodo transparente para células solares, varistor, protector UV, entre otros. Adicionalmente, las nanopartículas de ZnO se incluyen en productos de cuidado personal tales como pasta de dientes, productos de belleza, protectores solares y textiles y asimismo por sus propiedades antisépticas, se usa para los tratamientos de la piel (Peverari et al., 2005). Además, el ZnO se utiliza actualmente como agente antimicrobiano en formulaciones a micro y a nanoescala. Numerosos informes indican una alta actividad para las partículas de menor tamaño que aquellas más grandes, debido a la alta relación área superficial a volumen, la cual proporciona una gran área para la interacción con las paredes de celulares de las bacterias (Meghana et al., 2013).

Las nanopartículas de ZnO se consideran no tóxicas, bioseguras y biocompatibles y se han encontrado en muchas aplicaciones biológicas de la cotidianidad, tales como vehículos de fármacos, cosméticos y como rellenos en materiales o dispositivos médicos (Cioffi y Rai, 2012). Las nanopartículas de ZnO se han mantenido en la vanguardia debido a su durabilidad, alta selectividad y biocompatibilidad (Meghana et al., 2013). Por último, adicionalmente a sus aplicaciones como sensores de gas, foto-detectores y demás aplicaciones fotocatalíticas, las nanopartículas de ZnO exhiben excelentes propiedades de bloqueo UV (Vaseem et al., 2009).

2. METODOLOGÍA

2.1 Síntesis de Nanopartículas de ZnO

Se sintetizaron las nanopartículas de ZnO mediante el método de Pechini. Para ello se utilizaron: acetato de zinc dihidratado como precursor, ácido cítrico como agente quelante, los cuales dieron paso a la formación del quelato metálico; y etilenglicol como solvente, en una relación molar metal/ácido cítrico/etilenglicol igual a 1/4/16. Para ajustar el pH se utilizó hidróxido de amonio (Guerrero et al., 2013).

Las variables del proceso fueron los tiempos y las temperaturas del proceso de calcinación del producto obtenido de la síntesis. Como se observa en la Tabla 1, se trabajó a las temperaturas de 600, 700 y 800°C y para tiempos de 3 y 6 horas para cada caso, de acuerdo con las condiciones sugeridas por varios autores (Barros et al., 2006); (Kwon et al., 2002); (Peverari et al., 2005).

Tabla 1. Condiciones de calcinación experimentadas

Temperatura de calcinación	600°C	700°C	800°C
Tiempo de calcinación	3 h		6 h

2.2 Caracterización Física y Química de las Nanopartículas Sintetizadas

Para caracterizar las nanopartículas obtenidas de las diferentes pruebas de síntesis se realizaron: ensayos de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) para caracterizar la estructura tridimensional,

identificar la composición química y para caracterizar la morfología. También se realizaron ensayos dispersión dinámica de luz (DLS) para determinar el tamaño de partícula y análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para caracterizar nuevamente la morfología y determinar el tamaño de partícula. Adicionalmente se realizaron análisis de espectroscopía FTIR para determinar la analogía del espectro de ZnO comercial con respecto al de las nanopartículas sintetizadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con los análisis DRX llevados a cabo en el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT) de la ESPOL, se obtuvo el 100% de ZnO en la forma de zincita. Los análisis MEB por su parte constataron la presencia de los elementos Zn y O, lo que permitió afirmar que están presentes, probablemente en la forma de ZnO.

Al comparar estos resultados frente a los obtenidos por Barros et al. (2006), en donde también se producen las nanopartículas por el método de Pechini, se tiene que para este último caso se obtuvo igualmente 100% de ZnO pero en la forma de wurtzita, sin detectarse picos de otra fase posible existente. Sin embargo, tanto la zincita como la wurtzita están asociadas a un sistema cristalino hexagonal.

El análisis de DLS arrojó como resultado los tamaños de partícula presentados en la Tabla 2. El menor diámetro efectivo obtenido fue de 22,8 nm para las condiciones de síntesis de 700°C durante 3 horas de calcinación.

Tabla 2. Resultados de análisis DLS

Tamaño de Partícula (nm)	3 h	6 h
Temperatura 600 (°C)	94,4±5,6	39,8±3,6
Temperatura 700 (°C)	22,8±5,0	32,8±2,8
de calcinación 800 (°C)	198,4±25,0	90,6±2,3

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos de sucesivas corridas del análisis DLS y la distribución de la intensidad versus el diámetro de partícula para la síntesis de las nanopartículas a las condiciones de 700°C y 3 horas de calcinación. Estas condiciones corresponden justamente al menor diámetro efectivo obtenido, de 22,8 nm.

Los tamaños de partícula obtenidos se encuentran dentro del rango de tamaños obtenidos por otros autores y en algunos casos inclusive se obtuvieron tamaños más pequeños que en otros estudios. Por ejemplo, en el trabajo de Barros et al. (2006) se obtuvieron tamaños de partícula en el orden de los 40 nm; Peverari et al. (2005) obtuvieron un tamaño mayor para las nanopartículas de ZnO, de 60 nm. Mientras que Kwon et al. (2002) igualmente obtuvieron tamaños de partícula que bordearon los 40 nm.

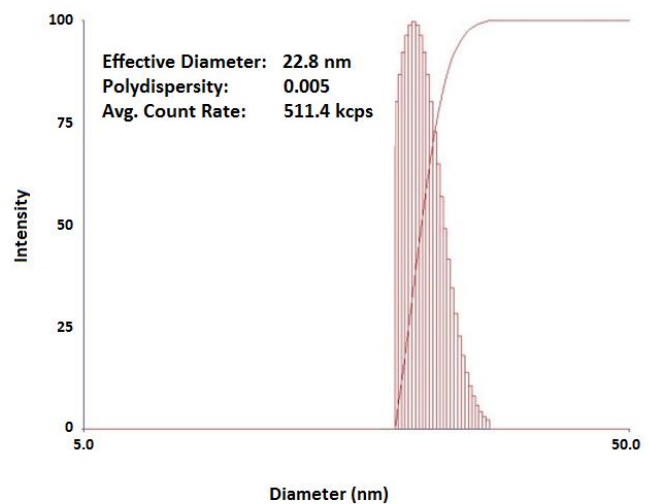


Figura 1. Intensidad vs. Diámetro de partícula para la síntesis a las condiciones de 700°C y 3 horas de calcinación

Los análisis TEM permitieron determinar la morfología, distribución y el tamaño de las nanopartículas de ZnO sintetizadas. La Figura 2 muestra el análisis TEM realizado a la muestra de nanopartículas obtenidas a 700°C y 3 horas para diferentes acercamientos.

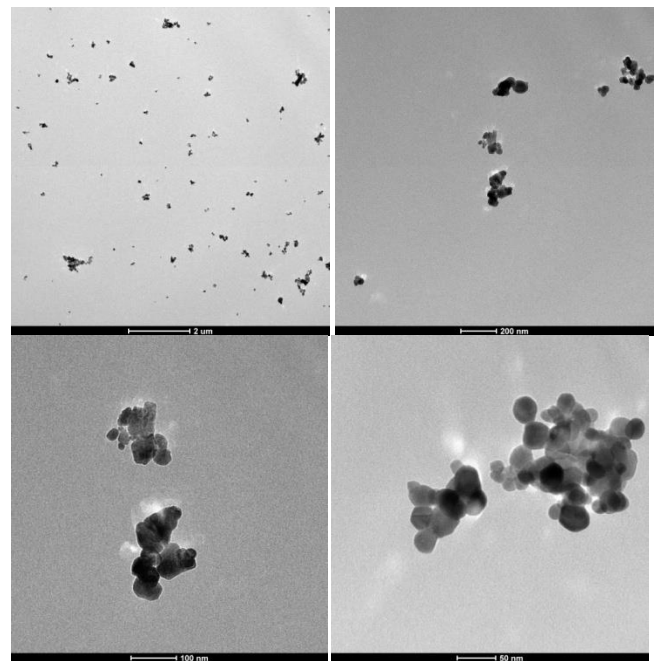


Figura 2. Resultados del análisis TEM

Como se puede apreciar en esta figura, se obtuvieron nanopartículas de forma aproximadamente esférica con un tamaño de partícula del orden de los 20 nm, que tienden a aglomerarse en ciertas zonas, pero no de manera crítica, teniendo también una distribución considerablemente dispersa. Este análisis permitió corroborar la información obtenida por el análisis DLS, en cuanto al tamaño de partícula, definido en el DLS como un diámetro efectivo, también cercano a los 20 nm.

En la Figura 3 se muestra el histograma para la distribución de tamaño de partícula correspondiente a la micrografía TEM con mayor ampliación presentada en la Figura 2.

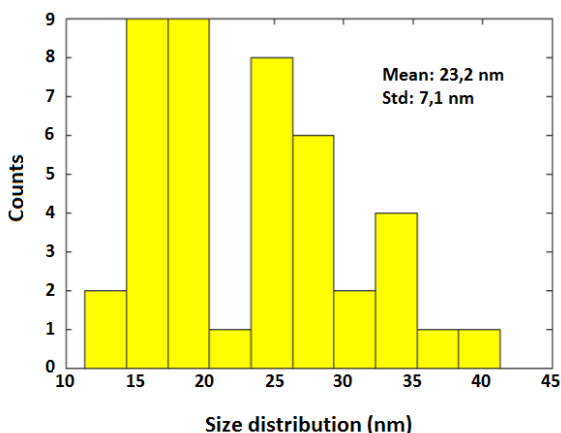


Figura 3. Distribución de tamaño de partícula de acuerdo al análisis TEM

De los análisis FTIR se obtuvieron los respectivos espectros para cada síntesis, los mismos que fueron posteriormente comparados con el espectro de ZnO comercial. Esto permitió establecer la correlación de coincidencia entre los picos que permitiera verificar la existencia efectiva de ZnO. Para todas las síntesis se obtuvo un coeficiente de correlación de los espectros de infrarrojo mayor a 0,98, como se observa en la Tabla 2. De esta manera se comprueba que para todas las síntesis realizadas se obtuvo efectivamente ZnO.

Tabla 2. Resultados de los análisis FTIR

Coefficiente de correlación	3 h	6 h
Temperatura de calcinación 600 (°C)	0,9944	0,9896
Temperatura de calcinación 700 (°C)	0,9924	0,9937
Temperatura de calcinación 800 (°C)	0,9925	0,9930

El mayor coeficiente de correlación obtenido fue el correspondiente a la síntesis efectuada a 600°C y 3 horas, que tuvo un valor de 0,9944. En la Figura 4 se compara el espectro de este material con el ZnO comercial y en la Tabla 3 se detalla la intensidad de cada uno de picos de las dos muestras comparadas.

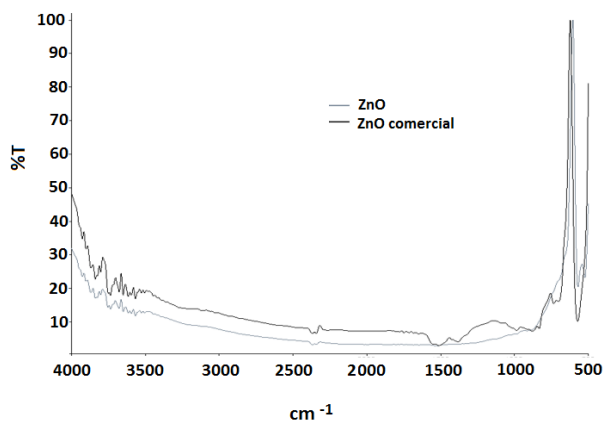


Figura 4. Análisis FTIR comparativo de una muestra de ZnO correspondiente a las condiciones de calcinación de 600°C durante 3 horas, con respecto a una muestra de ZnO comercial.

Tabla 3. Picos de los espectros correspondientes a las nanopartículas sintetizadas y una muestra de ZnO comercial

ZnO sintetizado (600°C / 3h)			ZnO comercial		
Pico	X (cm ⁻¹)	Y (%T)	Pico	X (cm ⁻¹)	Y (%T)
1	3 926,66	23,54	1	3 926,8	34,90
2	3 868,11	18,83	2	3 867,85	26,08
3	3 839,29	17,09	3	3 839,58	22,83
4	3 803,17	18,14	4	3 803,28	24,90
5	3 735,95	13,96	5	3 737,27	18,00
6	3 678,58	14,08	6	3 678,04	19,08
7	3 649,83	13,08	7	3 649,93	18,07
8	3 595,74	12,61	8	3 616,59	17,59
9	3 567,56	11,90	9	3 567,45	17,04
10	1 518,16	3,00	10	2 342,98	6,55
11	570,24	20,49	11	1 509,83	3,00
12	522,63	23,22	12	1 382,76	4,10
			13	985,06	7,53
			14	878,55	7,31
			15	733,95	15,54
			16	572,15	10,25

Las condiciones de operación que correspondieron a los mejores resultados en cuanto a tamaño de las nanopartículas fueron 700°C y 3 horas. En cuanto a la composición más pura de ZnO las condiciones de 600°C y 3 horas de calcinación fueron las que presentaron los mejores resultados.

Finalmente los análisis DRX realizados en el Laboratorio de Caracterización Físico-Química de Materiales Cerámicos, de la FUNDATEC – CAIC, en Venezuela, como comprobación a las síntesis a 700°C y 3 horas confirmaron la presencia de ZnO; tal como se puede ver en la Figura 5.

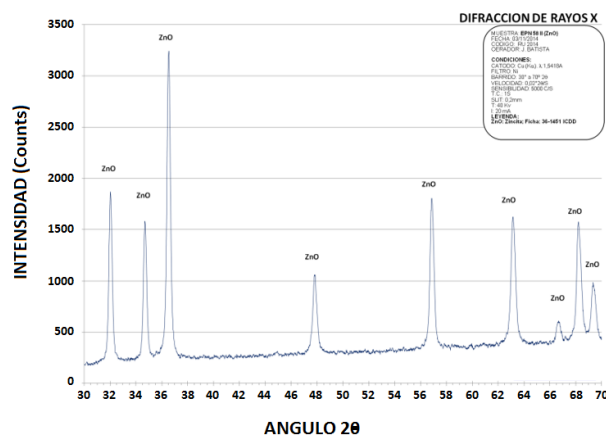


Figura 5. Difractograma de la síntesis 8' (II) obtenido usando un difractor Philips PW-1840.

4. CONCLUSIONES

Las nanopartículas sintetizadas a las diferentes condiciones de calcinación analizadas a través de DRX y de MEB confirmaron la presencia de ZnO al 100% en la forma de zincita.

Mediante el análisis DLS se obtuvo un diámetro efectivo mínimo de aproximadamente 23 nm para las condiciones de calcinación de 700°C y 3 horas. Esta representa la mejor condición de síntesis. Los análisis TEM permitieron

corroborar el tamaño de partícula obtenido por DLS, así como determinar que las nanopartículas sintetizadas tienen una forma esférica y están distribuidas de manera dispersa, aunque tienden a aglomerarse en ciertas zonas.

El análisis FTIR permitió comprobar la formación del ZnO por medio de la comparación de los espectros de las muestras de ZnO sintetizadas con respecto a una muestra comercial, los valores de coeficientes de correlación fueron mayores a 0,98.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Laboratorio de Caracterización Físico-Química de Materiales Cerámicos, de la FUNDATEC – CAIC, en Venezuela, en donde se realizaron los análisis de difracción de rayos X.

REFERENCIAS

- Barros, B., Barbosa, R., Dos Santos, N., Barros T.y Souza, M. (2006). Synthesis and X-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method. *Inorganic Materials*, 42, 1348-1351. <http://dx.doi.org/10.1134/S0020168506120119>
- Cioffi, N., y Rai M. (2012). *Nano-Antimicrobials: Progress and prospects*. Heidelberg, Alemania: Springer.
- Guerrero, V., Rivas, J., Rosas, N., y Valdivieso, C., Obtención de nanopartículas de óxidos de cinc y circonio por el método de Pechini. *VIII Congreso de Ciencia y Tecnología ESPE 2013, Sangolquí, Ecuador, 2013*. Obtenido de: <http://ciencia.espe.edu.ec/wp-content/uploads/2013/05/MEC87.pdf>. (Abril, 2014)
- Kwon, Y., Kim, K., Lim, C., y Shim, K., Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route. *Journal of Ceramic Processing Research*, 3, 146-149. Obtenido de: <http://wenku.baidu.com/view/da2f7b3767ec102de2bd8970> (Junio, 2015)
- Meghana R., Ponnusamy S. y Muthamizchelvan C. (2013). Preliminary investigations on the antibacterial activity of zinc oxide nanostructures.. *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. 15, 1-11. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-013-1557-x>
- Peveari C., Pires A., Gonçalves R. y Serra O., (2015). Synthesis, structural and morphological characterization of CeO₂ – ZnO nanosized powder systems from Pechini's method. *Eclética Química*, 30, 59-64. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702005000100008>
- Quintili M. (2012). Nanociencia y Nanotecnología, un mundo pequeño. *Centro de Estudios en Diseño y Comunicación*. , 42, 125-155. Obtenido de: <http://www.scielo.org.ar/pdf/ccedce/n42/n42a10.pdf> (Febrero, 2015)
- Umar, A., y Hahn, Y.B. (2009). *Metal Oxide Nanostructures and their Applications*. California, Estados Unidos: American Scientific Publishers
- Yadav A., Prasad V., Kathe A., Raj S., Sundaramoorthy C. y Vigneshwaran N. (2006). Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*. 29, 641-645. <http://dx.doi.org/10.1007/s12034-006-0017-y>



Gabriel Francisco Salas Balseca. Quiteño, ingeniero químico graduado en la Escuela Politécnica Nacional, realizó estudios en el área de polímeros y alimentos, dentro del marco de las menciones disponibles en la carrera. Realizó su proyecto de titulación en el Laboratorio de Nuevos Materiales, donde también colaboró con proyectos afines a la nanotecnología. Amante del arte y músico. Actualmente se encuentra trabajando en una empresa que provee servicios a la industria alimenticia a nivel nacional.



Nelly María Rosas Laverde. Ingeniera Química graduada en la Escuela Politécnica Nacional, realizó sus estudios de maestría en el área de nanomateriales en el Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia. Actualmente se encuentra cursando sus estudios de Doctorado en la misma universidad. Se desempeñó como Jefa del Laboratorio de Materiales Cerámicos y Profesora Auxiliar con dedicación a tiempo completo en el Departamento de Materiales de la EPN. Ha trabajado como investigadora y directora de proyectos de investigación en el área de nanomateriales y materiales compuestos ejecutados con financiamiento de la EPN y cofinanciamiento de entidades tales como SENACYT y MEER.



Alexis Patrice Debut. Terminó su doctorado en Física a la edad de 25 años en la Université des Sciences et Technologies de Lille, France. Actualmente es el responsable del Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales del Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE. Ha publicado más de 70 artículos en revistas de alto impacto, conferencias y patentes, a nivel nacional como internacional.



Víctor Hugo Guerrero Barragán. Doctor en Ingeniería Mecánica (Ph.D.) graduado en la University at Buffalo, SUNY, Nueva York, E.E.U.U. Actualmente se desempeña como Decano de la Facultad de Ingeniería Mecánica, como Profesor Principal con dedicación a tiempo completo en el Departamento de Materiales y Jefe del Laboratorio de Nuevos Materiales de la EPN. Como docente, ha impartido varios cursos a nivel de pregrado y postgrado. Tiene una experiencia significativa en la dirección, ejecución y evaluación de proyectos de investigación en torno a la ciencia e ingeniería de materiales y a la mecánica de materiales, aplicados en particular a materiales compuestos y nanoestructurados.



Salomé Gabriela Galeas Hurtado. Ingeniera Química graduada en la Escuela Politécnica Nacional (EPN), 2008. Especialista de Caracterización de Materiales en el Laboratorio de Nuevos Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la EPN desde Marzo de 2010. Experiencia en la síntesis y caracterización de nanopartículas, nanocompuestos y compuestos lignocelulósicos. Experiencia en la operación de equipos especializados para: extrusión, inyección, microscopía electrónica de barrido (SEM), caracterización de partículas mediante luz láser, espectroscopía FT-IR, análisis termomecánico (TGA, DSC, TMA), entre otros. Participación en proyectos de investigación relacionados al desarrollo de nuevos materiales que incluyen compuestos de matriz polimérica y materiales nanoestructurados con propiedades multifuncionales.