

Procesamiento de Fosfato de Cinc por Métodos Químicos

Piñeiros J.* Lascano L.*

* Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Física
Quito, Ecuador (e-mail: {jesika.piñeiros ; luis.lascano}@epn.edu.ec)

Resumen: Una de las principales aplicaciones del fosfato de cinc es como componente de recubrimientos poliméricos resistentes a la corrosión. En este trabajo se ha procesado polvo cerámico de fosfato de cinc tetrahidratado. Para ello, se han utilizado tres métodos químicos de síntesis, y son: precipitación simple de los compuestos precursores metal-orgánicos, método de precipitación controlada utilizando precursores metal-orgánicos e hidróxido de amonio en distintas concentraciones como agente precipitante, y precipitación usando como uno de los precursores óxido de cinc. Los tres métodos de síntesis utilizados se basan en reacciones de precipitación a partir de disoluciones sobresaturadas. El primer método para obtener fosfato de cinc es simplemente la precipitación de los compuestos precursores metal-orgánicos en una disolución acuosa. En el segundo método, Método de Precipitación Controlada (MPC), se parte de una solución homogénea que contiene una sal soluble del catión de interés en un medio acuoso y se procede a la adición del agente precipitante de forma controlada. El tercer método consiste en un método más sencillo para la síntesis del polvo cerámico buscado, partiendo del óxido de cinc como precursor, en medio acuoso y acetona. Debido a la baja solubilidad del fosfato de cinc en agua, al mezclar las soluciones de los compuestos precursores, ocurre la reacción de precipitación rápidamente, incluso cuando se trabaja en concentraciones muy bajas de los precursores. Las caracterizaciones de los polvos cerámicos sintetizados a través de las técnicas de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido muestran que partiendo de precursores de acetato de cinc y ácido fosfórico el proceso de precipitación ocurre muy rápidamente con un consumo casi total de los iones OH^- , incluso cuando se trabaja con concentraciones muy bajas. Mediante cada uno de los tres métodos se obtuvo fosfato de cinc tetrahidratado como fase mayoritaria. En dos de los ensayos se obtuvieron partículas con dimensiones menores que $1\ \mu\text{m}$. Se observan cristales con formas parecidas a flores de cuatro pétalos, otras con una distribución radial de placas y otros cristales muy delgados a manera de hojuelas, aunque también se observan aglomerados con una morfología irregular y con distribución de tamaño heterogéneo.

Palabras clave: MPC, síntesis química, precipitación, nucleación, fosfato de cinc.

Abstract: One of the main application of the zinc phosphate is as corrosion resistant polymeric coating. In this work we have processed ceramic powder of zinc phosphate tetrahydrated. For this purpose, we have used three methods of chemical synthesis, which are: simple precipitation of metal-organic precursors, controlled precipitation method using metal-organic precursors and ammonium hydroxide as a precipitating agent, and precipitation using zinc oxide as a precursor. The three methods of synthesis used are based on precipitation reactions from supersaturated solutions. The first method used to synthesize zinc phosphate is just the precipitation of the metal-organic precursors in an aqueous solution. In the second method, controlled precipitation method (CPM) begins with a homogeneous solution containing a soluble salt of the cation of interest in an appropriate aqueous medium and the addition of the precipitating agent in a controlled manner. The third method is a simple method for synthesis of the ceramic powder, starting from a precursor of zinc oxide in aqueous medium and acetone. Due to the low solubility of zinc phosphate in water, when we mixed the solutions of the precursor compounds, the precipitation reaction occurs quickly, even when we work at very low concentrations of precursors. The characterizations of the ceramic powders synthesized by the techniques of X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy show that starting from zinc acetate and phosphoric acid precursors, the precipitation process occurs very quickly with almost total consumption of OH^- ions, even when we work with very low concentrations. We have obtained with the three methods zinc phosphate tetrahydrated as a main phase. In two methods we have obtained particles with dimensions smaller than $1\ \mu\text{m}$. We were able to appreciate crystals with shapes similar to for four flower petals, other with a radial distribution, and other crystals like very thin sheets or flakes were observed too, although we noticed the presence of agglomerates with an irregular morphology and heterogeneous size distribution.

Keywords: MPC, chemical synthesis, precipitation, nucleation, zinc phosphate.

1. INTRODUCCIÓN

Existen grandes pérdidas económicas por corrosión de los metales. Para contrarrestar tal corrosión, usualmente se utilizan recubrimientos poliméricos para proteger el metal. Pero dichos recubrimientos han incorporado en su composición metales pesados, tóxicos, tales como el cromo. Es por ello que surge la necesidad de obtener recubrimientos resistentes a la corrosión y que no contengan este tipo de metales. Al respecto, se ha encontrado que el fosfato de cinc tiene aplicaciones tales como en pigmentos anti-corrosivos amigables con el medio ambiente y cementos dentales, debido a su baja solubilidad y bio-compatibilidad [7].

Se han desarrollado varios métodos de síntesis de fosfato de cinc, partiendo de diferentes materias primas, condiciones de reacción y métodos de preparación [2]. En particular se ha encontrado que a partir de disoluciones acuosas de acetato de cinc, $Zn(CH_3COO)_2$ y ácido ortofosfórico, H_3PO_4 , se han obtenido resultados aceptables respecto a pureza, eficiencia de reacción y cristalinidad [13]. Este trabajo pretende alcanzar un método reproducible y sencillo de procesamiento de polvo cerámico de fosfato de cinc, con partículas de tamaño micrométrico o submicrométrico. Para ello, se ha partido de la teoría de precipitación en soluciones sobresaturadas [9].

La solución saturada de una sustancia a determinada temperatura se encuentra en equilibrio con la fase sólida de la misma sustancia. Una solución sobresaturada posee mayor concentración que la correspondiente a la solubilidad del soluto a la temperatura y solvente dados [15]. Una disolución sobresaturada no es muy estable, con el tiempo una parte del soluto se separa de la disolución sobresaturada usualmente en forma de cristales, lo que se conoce como proceso de cristalización [5].

El tamaño de partícula de un precipitado depende no solamente de la composición química del mismo, sino también de las condiciones existentes al momento de su formación; está afectado en parte por variables experimentales, tales como la solubilidad del precipitado en el medio de reacción, la temperatura, las concentraciones de los reactantes y la tasa a la cual los reactantes son mezclados [14]. En general, el tamaño de partícula del precipitado está gobernado por "la competencia" entre la nucleación y el crecimiento cristalino de la partícula. La nucleación es un proceso según el cual un número mínimo de iones o moléculas se unen para formar una fase estable, núcleo. La precipitación continúa con la generación de núcleos adicionales o con la adición de nuevos iones a un núcleo ya formado. Si la nucleación predomina, se obtendrá un precipitado que contiene un gran número de partículas pequeñas. Si el crecimiento de partícula predomina se obtendrá un número más pequeño de partículas pero más grandes. Cuando la

sobresaturación es alta, la tasa de nucleación excede por mucho al crecimiento de partícula y es el mecanismo de precipitación predominante [14].

No basta con tener una concentración alta para que ocurra la nucleación, pues ocurre solamente cuando se logra vencer una barrera de energía, es decir, cuando la sobresaturación alcanza un determinado valor sobre la solubilidad; una vez superado éste valor la tasa de nucleación crece rápidamente. [6]. Después de ocurrida la nucleación inicial, la concentración disminuye y el cambio en la energía libre de Gibbs se reduce. Si la concentración alcanza un valor tal que no es posible superar la barrera de energía no se formarán más núcleos y el crecimiento continúa hasta que la concentración haya alcanzado la concentración de equilibrio, la solubilidad. Una fase sobresaturada metaestable no generará solamente núcleos, sino también crecimiento de ellos mediante la incorporación de partículas en los núcleos ya generados. De modo que la nucleación sin estar acompañada de crecimiento es imposible. Debido al crecimiento cristalino, la sobresaturación disminuye, el tamaño del núcleo crítico aumenta, la tasa de nucleación y la fuerza motora para el crecimiento cristalino (dada por la diferencia entre la sobresaturación y su valor de equilibrio) disminuyen. A pesar de que el crecimiento cristalino no puede proseguir si no existen núcleos, la tasa de crecimiento es mayor que cero para una concentración mayor que la del equilibrio. Sobre la concentración mínima, la nucleación y el crecimiento cristalino ocurren a la par, aunque a diferentes velocidades [6, 10].

El crecimiento cristalino incluye algunos pasos: difusión de las partículas desde la solución hacia la superficie de los núcleos, adsorción de estas partículas sobre la superficie, y crecimiento de la superficie a través de la incorporación irreversible de partículas sobre la superficie sólida de los núcleos [6]. Los mecanismos para reducir la energía de superficie incluyen combinar estructuras individuales para formar estructuras más grandes reduciendo el área total de superficie, y la aglomeración de partículas individuales sin alterar las estructuras individuales. Entonces, aquellos embriones más pequeños se disuelven y transfieren su masa para que puedan crecer los embriones más grandes. Cuando los embriones más pequeños se contraen hasta su núcleo crítico, se vuelven inestables termodinámicamente y se desintegran espontáneamente. Mientras los embriones más pequeños continúan encogiéndose y desapareciendo, el número de embriones disminuye, la masa de los embriones remanentes crece considerablemente, su distribución se reduce y se aproxima a una única partícula remanente en equilibrio. Tales mecanismos incluyen la sinterización, en la cual estructuras individuales se fusionan, y la maduración de Ostwald, en la cual estructuras relativamente grandes crecen a expensas de la disolución de estructuras más pequeñas. En general, la sinterización es despreciable

a bajas temperaturas, y es notable cuando los materiales son calentados a temperaturas elevadas, comúnmente el 70% del punto de fusión del material. La maduración de Ostwald, en cambio, tiene lugar en un amplio rango de temperaturas, y ocurre a temperaturas relativamente bajas cuando las estructuras están dispersas con una solubilidad apreciable en el solvente [6,10].

Nucleación acompañada por crecimiento cristalino y seguida por la maduración de Ostwald constituyen el proceso de formación de una fase condensada a partir de una fase metaestable. En un sistema cerrado, los embriones sufren nucleación homogénea o heterogénea y luego crecen, con la consiguiente disminución de la sobresaturación. La masa de estas partículas que se desintegran está disponible para el crecimiento de partículas mayores y amplían la distribución de tamaño de partícula. Estos procesos a menudo se superponen durante la evolución desde una fase sobresaturada, hasta una partícula condensada en equilibrio con la fase no condensada [10].

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

El primer método utilizado aquí para obtener fosfato de cinc es la precipitación simple de los compuestos precursores metal-orgánicos acetato de cinc y ácido fosfórico, en una disolución acuosa. El segundo método, el Método de Precipitación Controlada (MPC), fue seleccionado porque con éste se consiguen partículas con morfología, tamaño y distribución de tamaño determinadas, así como pureza química en el producto final [3]. En el MPC se parte de una solución homogénea que contiene una sal soluble del catión de interés en un medio acuoso, en este caso acetato de cinc y ácido fosfórico, después se procede a la adición controlada del agente precipitante, hidróxido de amonio, con el sistema en continua agitación. Durante la adición del agente precipitante se registraron los cambios de pH y las modificaciones físicas que el sistema experimentó [4]. El tercer método para la síntesis del polvo cerámico buscado consiste en un método más sencillo respecto a los anteriores, partiendo de óxido de cinc y ácido fosfórico como precursores, en medio acuoso y acetona [2]. Este método no necesita gran inversión, no es agresivo con el medio ambiente, es un método simple y rápido para obtener fosfato de cinc tetrahidratado. [9]

2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para los dos primeros métodos fueron: acetato de cinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), al 99.5% y ácido fosfórico (H_3PO_4) al 98%, como precursores. Para el MPC, además, hidróxido de amonio (NH_4OH) al 28%, como agente precipitante. Para el tercer método se utilizaron acetona de grado analítico ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$) y óxido de cinc (ZnO) al 99%, como precursores. Para preparar las soluciones, las cantidades utilizadas de

los reactivos se calcularon para obtener 30g de fosfato de cinc al final de la síntesis.

2.2 Primer método

La precipitación simple tiene lugar al mezclar las disoluciones acuosas de acetato de cinc y de ácido fosfórico; esta disolución se agitó continuamente en el agitador magnético a una temperatura de 50°C , durante todo el proceso de precipitación. Al añadir 30ml de la solución acuosa de ácido fosfórico a 30ml de la solución acuosa de acetato de cinc dihidratado, inmediatamente se observó la formación de un precipitado blanco, en pequeña cantidad. Se calentó y se agitó esta disolución hasta obtener una disolución más homogénea, aunque se mantuvo un precipitado en el fondo del reactor. Este hecho sugirió que ha tenido lugar la formación del compuesto buscado, por lo cual no se añadió agente precipitante. La muestra obtenida se la secó a 70°C durante dos horas y media y luego se la calcinó en una estufa a 200°C , durante dos horas, antes de ser sometida a un análisis cualitativo y cuantitativo. A la muestra obtenida en esta síntesis se la denomina E1.

2.3 Segundo método (MPC)

El segundo método es el de Precipitación Controlada, y se realizó de acuerdo con las etapas indicadas en la Figura 1.

Se partió de disoluciones acuosas de los precursores acetato de cinc y ácido fosfórico. Luego se añadió de manera controlada el agente precipitante hidróxido de amonio. Durante la adición del agente precipitante se mantuvo una agitación constante para evitar condiciones locales de alta sobresaturación en el lugar en el cual el precipitante se mezcla con la disolución precursora. Se utilizó un reactor de tres bocas, las bocas laterales fueron utilizadas como entradas para el electrodo de vidrio perteneciente al pHmetro y para la adición del agente precipitante. En este método, es importante analizar la cinética de la reacción mediante la medición del pH en función del volumen añadido de agente precipitante, es decir, obteniendo la curva de valoración potenciométrica. Para obtener la curva de valoración potenciométrica se realizaron tres ensayos. La idea principal fue variar la concentración de las soluciones de los precursores y la del agente precipitante, para así poder analizar de mejor manera el proceso de precipitación. Se esperaba de esta manera obtener curvas de valoración en las que se aprecien bien los cambios de pendiente para encontrar el punto de equilibrio químico.

Primer ensayo: Al añadir 100ml de la solución acuosa de ácido fosfórico 0.7M a 100ml de la solución acuosa de acetato de cinc dihidratado 1.05M, inmediatamente se observa la formación de un precipitado blanco, en pequeña cantidad. Esta disolución se agitó continuamente a 310 rpm y se la calentó con una manta térmica para mantener

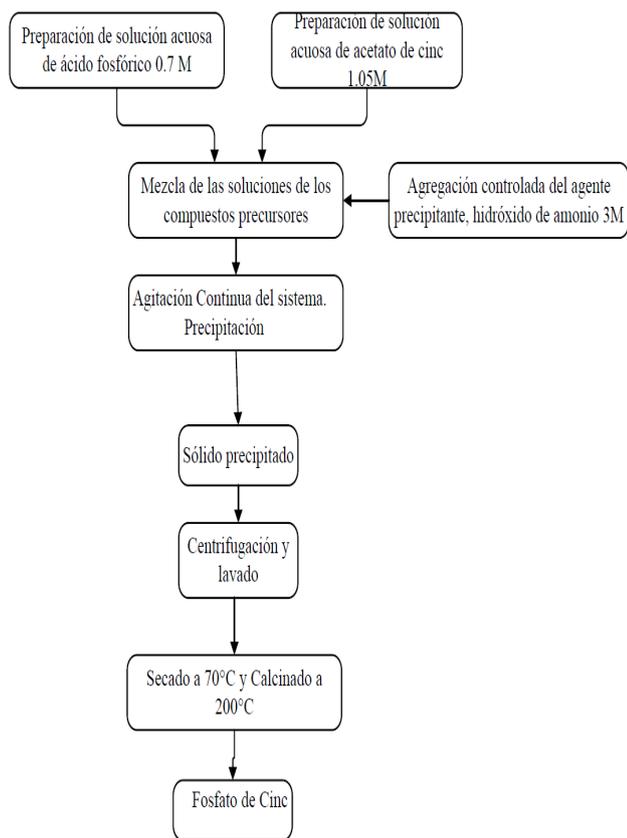


Figura 1. Esquema del método de precipitación controlada.

la temperatura a 50°C durante todo el proceso de precipitación, hasta obtener una disolución más homogénea; aunque persistió un cierto precipitado en el fondo del reactor. En ese momento se realizó la adición del agente precipitante, hidróxido de amonio 3M. En el proceso se añadieron 18 ml de agente precipitante. La curva potenciométrica obtenida se observa en la Figura 2.

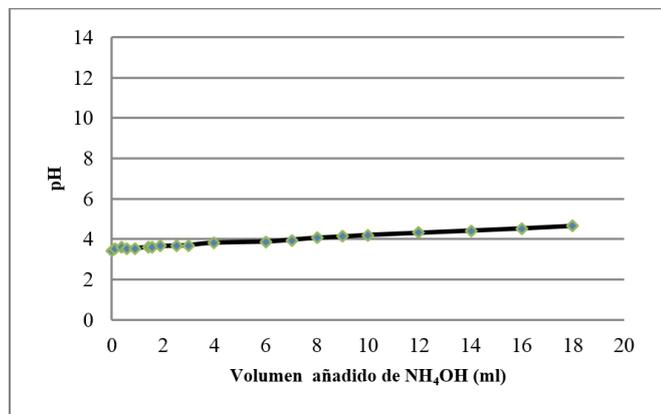


Figura 2: Curva potenciométrica obtenida a partir de soluciones acuosas de ácido fosfórico 0.7M, acetato de cinc 1.05M e hidróxido de amonio 3M.

Segundo ensayo: En esta síntesis se disminuyó la concentración de las soluciones preparadas en el primer caso.

Para el acetato de cinc y de ácido fosfórico se prepararon soluciones con una concentración del 10% de las soluciones iniciales y para el hidróxido de amonio se preparó una solución con una concentración del 1% de la solución inicial. Se mezclaron 100 ml de la solución acuosa de ácido fosfórico 0.07M, con 100 ml de la solución acuosa de acetato de zinc dihidratado 0.105M, observándose otra vez la formación inmediata de un precipitado blanco. Esta disolución se agitó continuamente a 360 rpm a temperatura ambiente. En el proceso se añadieron 25 ml de hidróxido de amonio 0.03M. La curva potenciométrica obtenida se observa en la Figura 3.

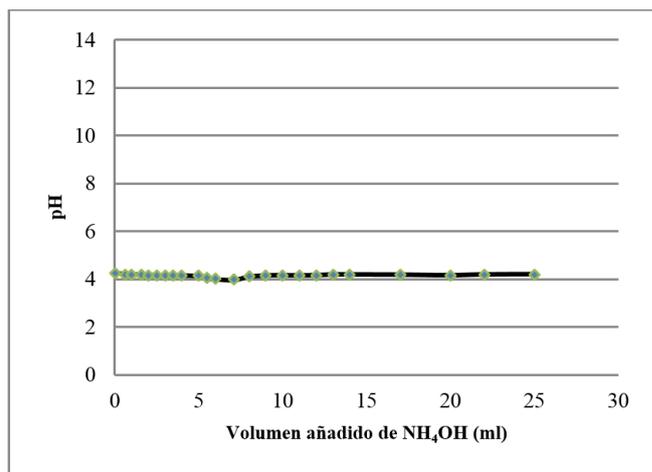


Figura 3: Curva potenciométrica obtenida a partir de soluciones acuosas de ácido fosfórico 0.07M, acetato de cinc 0.105M e hidróxido de amonio 0.03M

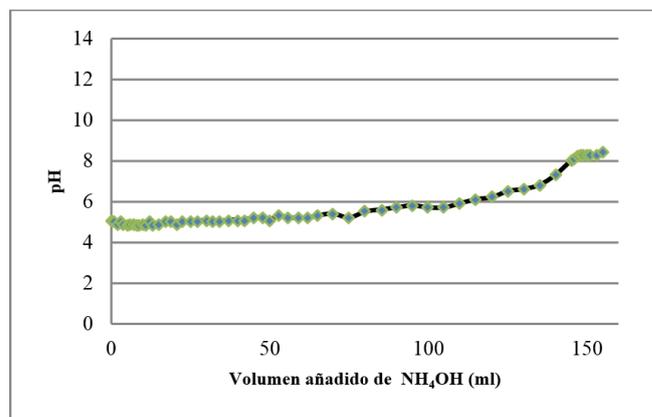


Figura 4: Curva potenciométrica obtenida a partir de soluciones acuosas de ácido fosfórico 0.007M, acetato de cinc 0.0105M e hidróxido de amonio 0.03M

Tercer ensayo: En este ensayo se prepararon disoluciones con una concentración del 1% de las soluciones de acetato de cinc, de ácido fosfórico y de hidróxido de amonio preparadas en el primer caso. Se mezclaron 300 ml de la solución acuosa de ácido fosfórico 0.007M, con 300 ml de la solución acuosa de acetato de zinc dihidratado 0.0105M. Esta disolución se agitó continuamente a 360 rpm a temperatura ambiente, durante todo el proceso de precipitación. En el proceso se añadieron 155 ml de

hidróxido de amonio 0.03M. Luego de añadir 2 ml de agente precipitante se observó un cambio muy tenue en la coloración de la disolución, cuando se añadieron 4 ml se observó un cambio más notorio en el color de la disolución, apreciándose una disolución blanquecina, esta característica se mantuvo durante todo el ensayo. La curva potenciométrica obtenida se observa en la Figura 4.

Proceso de Lavado: En el MPC, usualmente se realiza un proceso de lavado del sólido precipitado. En esta etapa se procedió a centrifugar la muestra obtenida en el primer ensayo de la valoración potenciométrica, para separar el solvente del sedimento sólido y posteriormente se realizó el lavado con agua destilada. Para colocar la solución obtenida en la centrifugadora, se la agita hasta conseguir una mezcla homogénea, y ésta se coloca en dos viales, de 100 ml cada uno. Para separar el solvente del precipitado, la solución se la centrifugó a 3 000 rpm por un lapso de 15 minutos. Terminado este proceso se extrajo la mayor cantidad de solvente posible de los viales, quedando un sólido húmedo, el cual se lo colocó en una luna para realizar dos lavados con agua destilada a cada muestra.

Secado y Calcinación: El sólido húmedo obtenido después de los dos lavados, se secó en una estufa a la temperatura de 70°C durante dos horas y media. El sólido secado se colocó en un crisol y se lo llevó a un horno programable para ser tratado térmicamente a la temperatura de 200 °C, durante dos horas, con velocidad de calentamiento de 3°C/min. A la muestra obtenida en esta síntesis se la denomina E2.

2.4 Tercer método

Consistió en sintetizar fosfato de cinc usando como precursores óxido de cinc y ácido fosfórico. Se prepara una suspensión en acetona y una disolución acuosa de los precursores. Las cantidades tomadas de los reactivos, así como la manera de preparar la suspensión y la solución de los precursores se hicieron de acuerdo con Boonchom et al. [2]. También se estudió la influencia del proceso de lavado de la muestra obtenida en la reacción.

Se añadieron lentamente 7.5 ml de la solución acuosa de ácido fosfórico a la suspensión de acetona y óxido de cinc, con agitación continua durante 15 minutos a temperatura ambiente. Apenas se empezó a añadir la solución de ácido fosfórico a la suspensión de acetona y óxido de cinc, se observó una reacción exotérmica, se observaron burbujas y un aumento de temperatura. Al final del proceso se observa un precipitado blanco. Inmediatamente se procede a realizar dos lavados de la muestra con acetona. Es importante realizar los lavados inmediatamente después de obtenido el precipitado, ya que si transcurre demasiado tiempo el precipitado empieza a absorber la fase líquida, formándose una pasta. El sólido húmedo obtenido después de los lavados se secó en una estufa a una temperatura

de 100°C durante una hora y media. Una vez secado, se trituró el sólido obtenido y se lo pasó a través de un tamiz de malla de 53 m para eliminar aglomerados y partículas de mayor tamaño. A la muestra obtenida en esta síntesis, la denominaremos E3.

2.5 Caracterización de las muestras

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

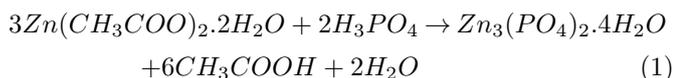
Las muestras obtenidas se caracterizaron utilizando la técnica de Difracción de Rayos X, para de esta manera conocer la composición y las fases cristalinas presentes. La muestra E1 fue analizada en el Difractómetro de Rayos X D8Advance perteneciente a la EPN. Las muestras E2 y E3 fueron analizadas en el Difractómetro Siemens, modelo D5000 computarizado perteneciente al Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid.

Para analizar la microestructura de los polvos cerámicos sintetizados, las muestras obtenidas se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Para la muestra E1, este análisis se realizó en el Microscopio de Barrido Electrónico Tescan, con analizador de Rayos X-QuantaxBruker, perteneciente a la EPN. Para las muestras E2 y E3, el análisis se lo realizó en el Microscopio Electrónico de Barrido Zeiss DSM-950, perteneciente al Instituto de Cerámica y Vidrio, de Madrid, España. Las muestras obtenidas se analizaron por la técnica de EDS del microscopio electrónico de barrido, para obtener la composición química porcentual de las muestras con los microscopios antes mencionados. Para cada muestra se obtuvieron varios espectros EDS de distintas micrografías.

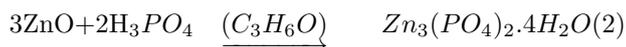
3. RESULTADOS

3.1 Proceso de precipitación

Para el primer y segundo métodos, ya que se utilizan las mismas soluciones acuosas de acetato de cinc dihidratado y ácido fosfórico, se plantea que ocurre el mismo mecanismo de reacción que se indica en la ecuación (1), donde el Zn presente en el acetato se combina con el ácido fosfórico para formar el fosfato de cinc y también se forma el ácido acético. En el método de precipitación controlada se utiliza el agente precipitante, hidróxido de amonio, para ajustar el pH de la solución. En el estudio de Pawlig [3], cuando el pH de la solución se ajusta a 4.0 usando una solución 1M de hidróxido de potasio, KOH, la eficiencia de la reacción fue reportada entre 78% y 91%. [3].



En el tercer método, donde los reactivos utilizados fueron una suspensión de óxido de cinc en acetona y una solución acuosa de ácido fosfórico, el proceso de síntesis de hopeita se da según la reacción (2), allí el Zn presente en el óxido se combina con el ácido fosfórico para dar como resultado fosfato de cinc. [2]



En las curvas potenciométricas de las Figuras 1,2 y 3 no se observaron mayores variaciones del pH que pudieran reflejar el desarrollo de reacciones importantes durante el desarrollo del proceso de precipitación. Se puede apreciar que el sistema presenta tan solo variaciones de pH demasiado pequeñas. Además, casi no hay variación en las curvas potenciométricas al variar la concentración de los precursores. Al disminuir la concentración aumenta un poco el pH, ya que el ácido fosfórico ahora se encuentra más diluido.

Regiones con poca variación de pH indican un alto consumo de OH⁻ por parte del sistema. A medida que los OH⁻ suministrados por la base se consumen se forman especies mononucleares, y se favorece la interacción de las mismas para conformar especies polinucleares a través de reacciones de policondensación. Estas especies polinucleares interactúan para formar embriones que al alcanzar un tamaño crítico permiten la conformación de los núcleos de la fase sólida. Estos procesos deberían apreciarse en las curvas de valoración potenciométrica por un cambio drástico de la pendiente, región en la cual deben consolidarse los núcleos de la fase sólida y su crecimiento. Cuando el pH aumenta, la presencia de los núcleos se manifiesta visualmente a través del cambio en la coloración que experimenta el sistema, pasando de una solución transparente a una solución turbia. Conforme el pH sigue aumentando los núcleos crecen y en algunos sistemas se forma un sedimento en el fondo del recipiente. [1,4,11,12]

En un caso ideal, cuando la pendiente de la curva potenciométrica disminuye, el sistema se satura de OH⁻; en esta región la formación de aglomerados es un proceso importante. También puede ocurrir que los núcleos empiecen a redisolverse. Cada curva de valoración potenciométrica presenta características especiales, regiones donde ocurren cambios bruscos en el pH o zonas donde el pH permanece casi constante, que reflejan procesos fisicoquímicos propios y que están relacionados con la naturaleza de los compuestos involucrados en la reacción. Al variar la concentración de las soluciones de los precursores, se esperaba que para el sistema con mayor concentración las reacciones

de policondensación y formación de núcleos sean más frecuentes. El leve incremento que se puede observar inicialmente en la curva de valoración potenciométrica debe representar principalmente la neutralización e hidrólisis de los complejos precursores. [1,4,11,12]

En la Curva Potenciométrica 1, Figura 2, la variación de pH es de 1, de 3.5 a 4.5 aproximadamente, observándose un pequeño aumento de pH a medida que se agregó el agente precipitante. En la Curva Potenciométrica 2, Figura 3, la variación de pH es casi nula. Se aprecia un comportamiento casi lineal en todo el proceso, una pendiente prácticamente cero. En la Curva Potenciométrica 3, Figura 4, la variación de pH es un poco mayor que 3, de 5 a 8 aproximadamente. Se observa un pequeño aumento de pH con la adición del agente precipitante; cuando se han añadido 140 ml de NH₄OH ocurre una considerable variación a un pH de 7, lo que puede indicar que el proceso predominante en esta región es el crecimiento de los núcleos. Luego se alcanza un cierto estado de saturación al añadir 148 ml de NH₄OH con un pH de 8.3. De la observación de las reacciones de precipitación y del análisis de las curvas potenciométricas se puede concluir que partiendo de precursores de acetato de cinc y ácido fosfórico el proceso de precipitación ocurre muy rápidamente con un consumo casi total de los iones OH⁻, incluso cuando se trabaja con concentraciones bajísimas como es en la Figura 4. Y la pequeña variación de pH que se aprecia se debe a que una vez ocurridos los procesos de hidrólisis y formación de núcleos, se empieza a dar un crecimiento cristalino, con un menor consumo de OH⁻.

3.2 Fases presentes en las muestras sintetizadas

Los difractogramas de rayos X de la muestras E1, E2 y E3 se indican en las Figuras 5, 6 y 7, respectivamente.

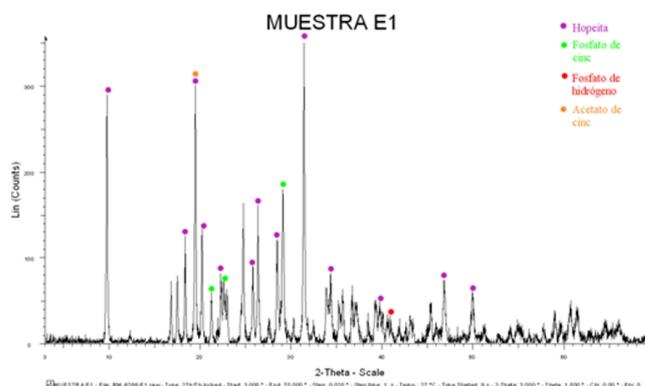


Figura 5: Espectro de difracción de rayos X de la muestra E1

Se puede apreciar la correspondencia con los espectros de rayos X de fosfato de cinc, fosfato de hidrógeno, óxido de cinc, pero principalmente con la hopeita.

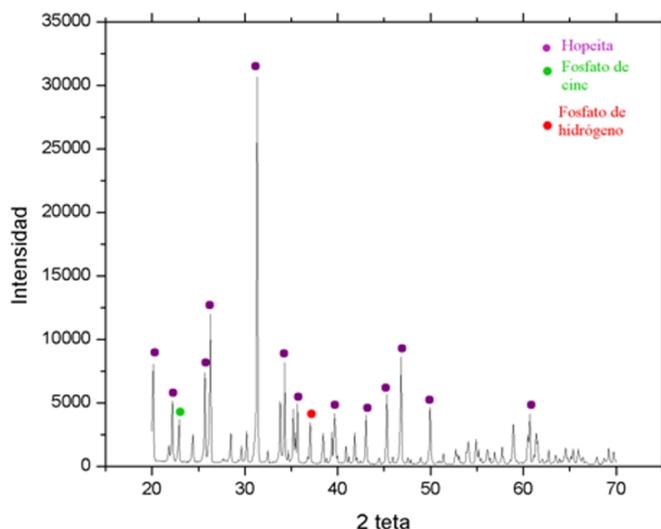


Figura 6: Espectro de difracción de rayos X de la muestra E2

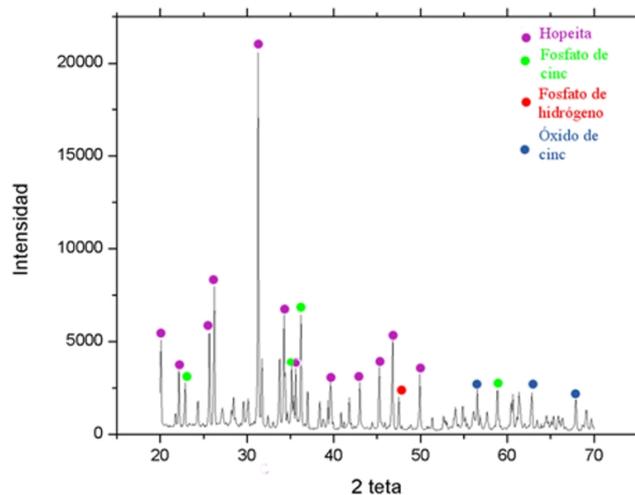


Figura 7: Espectro de difracción de rayos X de la muestra E3.

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

En el difractograma E1, de la Figura 5, se podría explicar la presencia del pico presente en $2\theta \sim 19.5^\circ$ a residuos de acetato de cinc, ya que el patrón de difracción de este compuesto, PDF # : 00-021-1467, presenta un pico importante, de una intensidad de 90% en este ángulo de difracción.

3.3 Microestructura de las muestras obtenidas

Mediante un cuidadoso análisis de las micrografías se analiza la morfología y el estado de aglomeración de las partículas de las muestras sólidas. Para conocer su distribución de tamaño se realiza un análisis estadístico, midiendo

los tamaños de partícula de una muestra representativa escogida en las diferentes micrografías, y tomando como referencia las escalas de las mismas.

En las Figuras 8 y 9 se observan algunas de las micrografías obtenidas por MEB a distintos aumentos de la muestra E1.

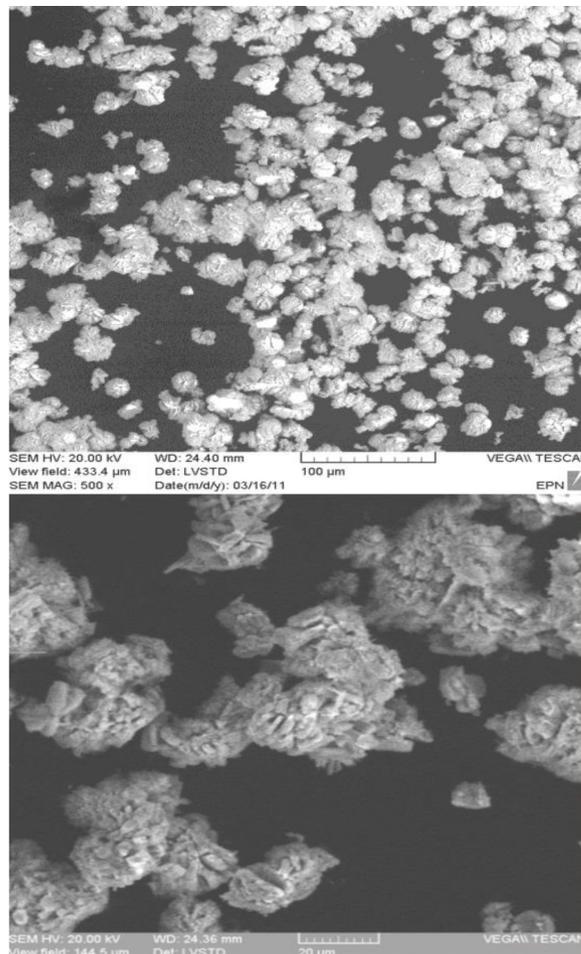


Figura 8: Espectro de difracción de rayos X de la muestra E3.

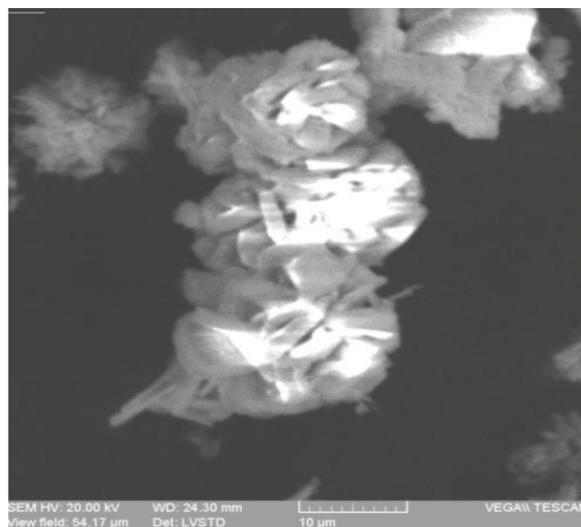


Figura 9: Espectro de difracción de rayos X de la muestra E3.

En las Figuras 10 a la 13 se observan algunas de las micrografías obtenidas por MEB a distintos aumentos de la muestra E2.

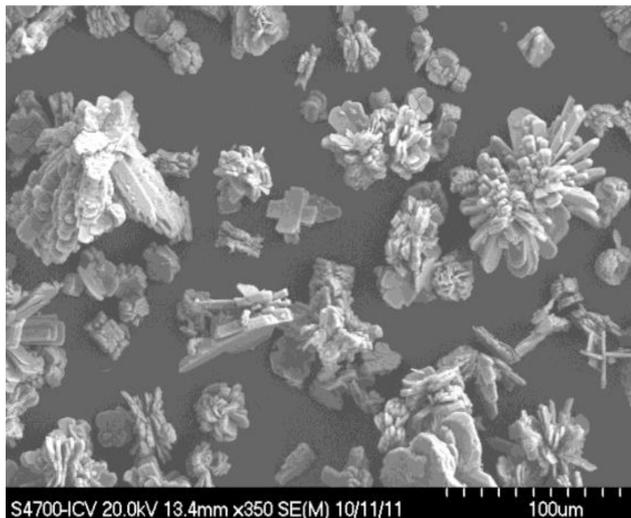


Figura 10: Espectro de difracción de rayos X de la muestra E3.

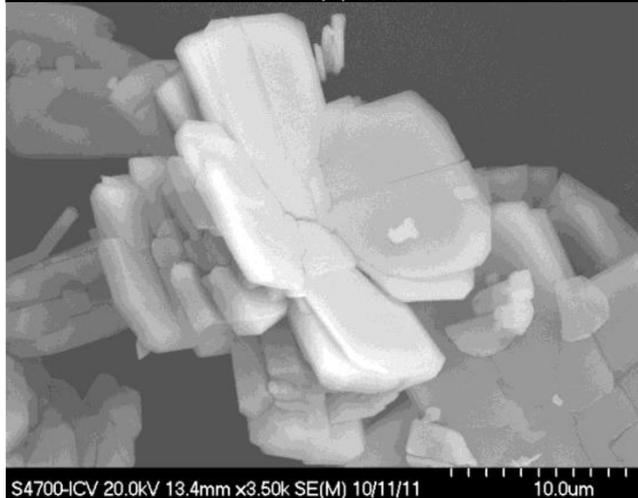
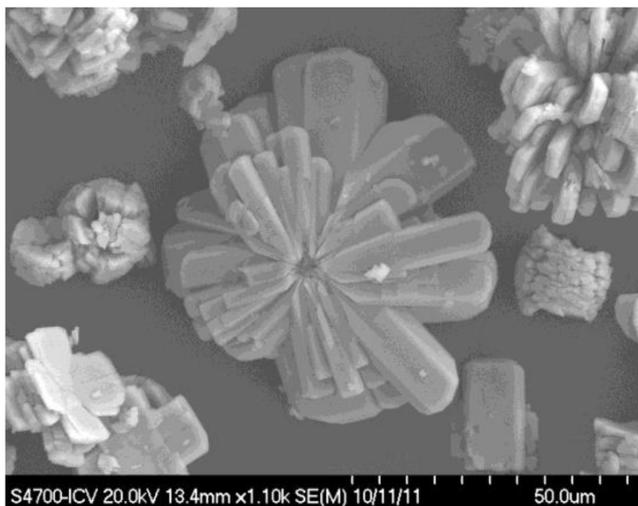


Figura 11: Espectro de difracción de rayos X de la muestra E3.

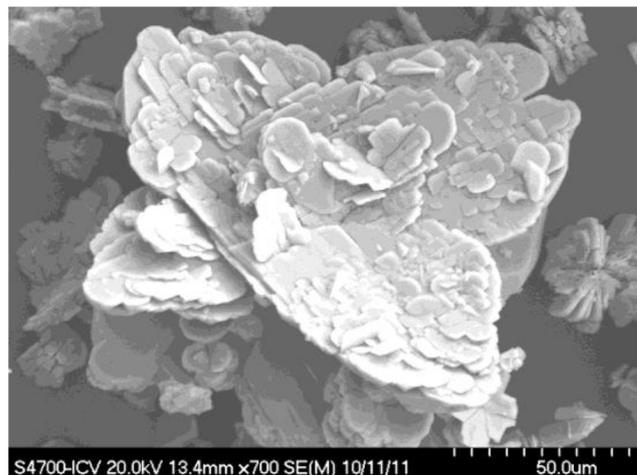


Figura 12: Espectro de difracción de rayos X de la muestra E3.

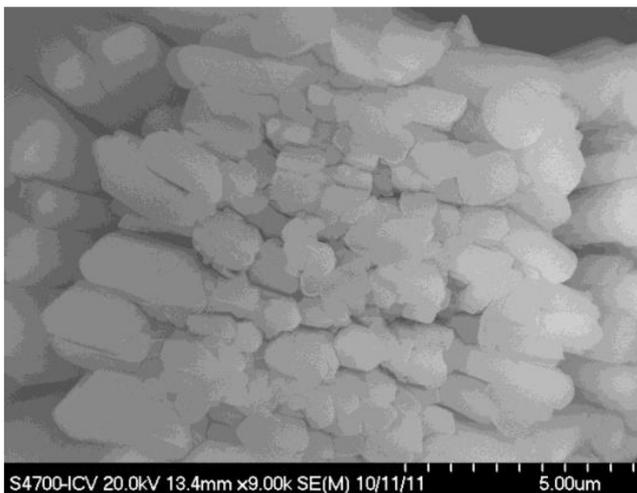


Figura 13: Espectro de difracción de rayos X de la muestra E3.

En las Figuras 14 y 15 se observan algunas de las micrografías obtenidas por MEB a distintos aumentos de la muestra E3.

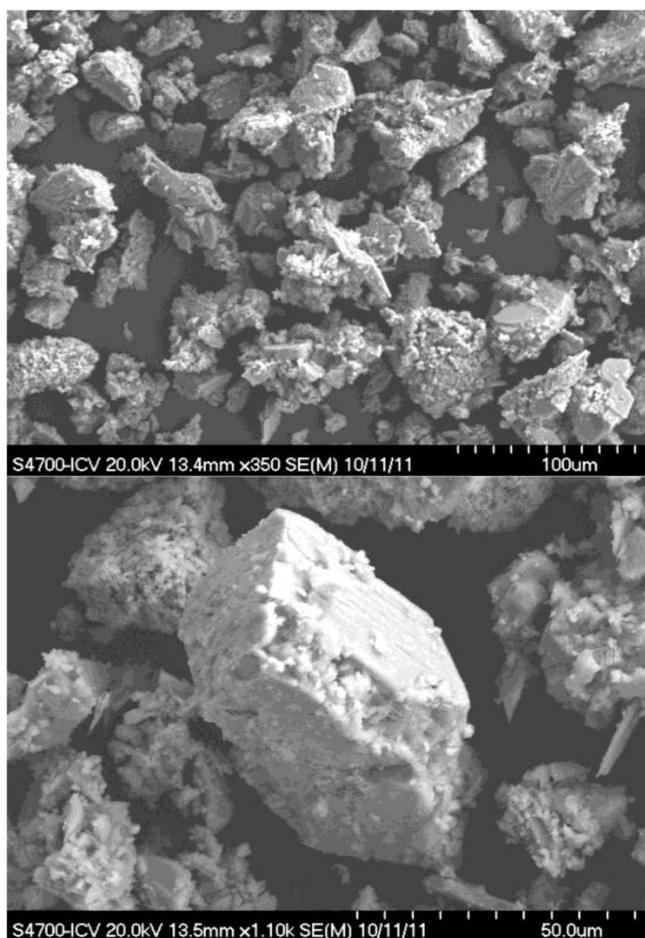


Figura 14: Espectro de difracción de rayos X de la muestra E3.

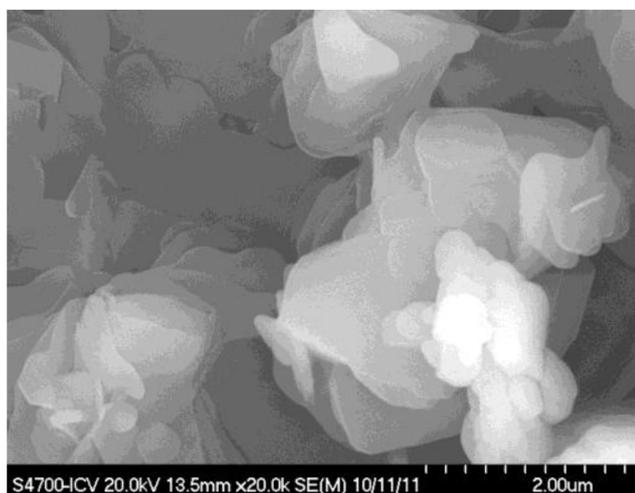


Figura 15: Espectro de difracción de rayos X de la muestra E3.

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

En la Tabla 1 se compara el tamaño de partícula obtenido mediante los tres métodos utilizados en la síntesis de fosfato de cinc.

Tabla 1: Tabla comparativa de tamaño de partícula

Ensayo	Partícula primaria		Grano pequeño		Grano grande	
	A(µm)	L(µm)	A(µm)	L(µm)	A(µm)	L(µm)
E1	2	5,38	18,6	24,28	38,46	49,23
E2	Med.	5,39	19	21	45,93	56,93
	Peq.	0,75				
E3	0,72	0,95	19,8	27,8	46,7	61,6

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

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

El tamaño de grano grande tampoco difiere en gran medida para E1, E2 y E3, aunque en E3 el largo medio de las partículas sí es mayor. En los dos primeros ensayos se parte de los mismos precursores: ácido fosfórico y acetato de cinc. En E2 se añade agente precipitante, hidróxido de amonio, y se observa una reducción en tamaño de partícula de grano pequeño y de partícula primaria, sobre todo para las partículas primarias de E2, ensayo en el cual se incluyó el proceso de lavado.

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

3.4 Análisis químico semicuantitativo

En las Figuras 16, 17 y 18 se presentan espectros de EDS de las muestras E1, E2 y E3, respectivamente.

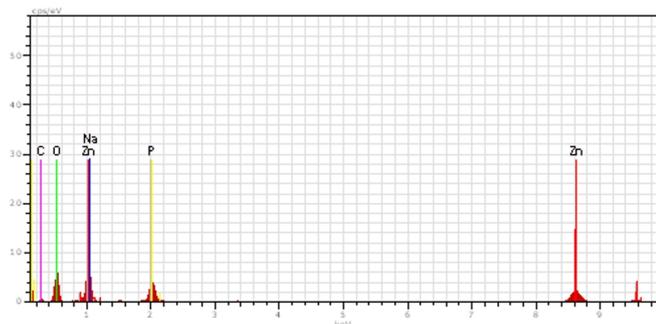


Figura 16: Espectro EDS de la muestra sólida E1.

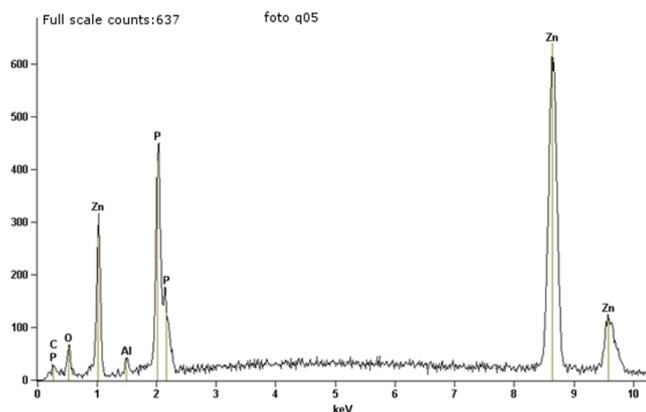


Figura 17: . Espectro EDS de la muestra sólida E2, de la zona que se presenta en una de las microfografías de E2

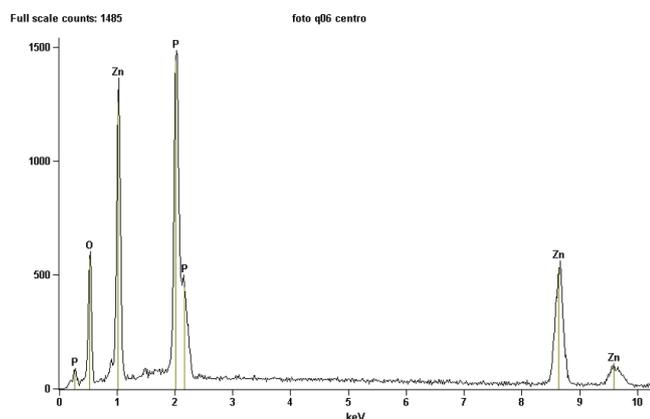


Figura 18: Espectro EDS de la muestra sólida E3, de la zona que se presenta en una de las microfografías de E3.

Con el análisis químico cuantitativo de una muestra se determina en qué relaciones cuantitativas se encuentran los componentes de la sustancia. [8]

En esta sección se realiza un análisis de composición porcentual en peso para los elementos constituyentes del fosfato de cinc tetrahidratado, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, a partir de los datos obtenidos de los espectros EDS para las muestras de todos los ensayos. Para los tres ensayos se normalizó la composición porcentual de las muestras y de la hopeita. En la Tabla 2 se indica la composición porcentual normalizada de la hopeita.

Tabla 2: Tabla comparativa de tamaño de partícula

Compuesto	%O	%P	%Zn	%H
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	41.91	13.52	42.81	1.76

En las Tablas 3, 4 y 5 se presenta la composición porcentual normalizada de las muestras E1, E2 y E3, respectivamente, y su error respecto a la hopeita

Tabla 3: Tabla comparativa de tamaño de partícula

Elemento	%E	Error
O	47.02	0.1023
P	11.98	0.0592
Zn	40.99	0.1296

Tabla 4: Tabla comparativa de tamaño de partícula

Elemento	%E	Error
O	28.75	0.3260
P	9.955	0.2767
Zn	61.29	0.4066

Tabla 5: Tabla comparativa de tamaño de partícula

Elemento	%E	Error
O	38.69	0.0931
P	22.64	0.6448
Zn	38.67	0.1126

De la comparación del análisis químico semicuantitativo de las muestras obtenidas mediante los tres métodos, se puede concluir que el método en el que se presenta un error menor en la composición porcentual es en el primero. Aunque se aprecian errores relativamente pequeños en la composición porcentual de las muestras respecto a la composición porcentual teórica de O, P y Zn para E1 y para el O y Zn en E3. Mientras que en E2 se observan errores mayores en la composición porcentual. Cabe mencionar que estos errores pueden deberse a las fotografías que fueron tomadas de cada ensayo, pueden no ser muestras representativas, pero como se contaba solamente con pocas fotografías no se puede hacer un análisis estadístico ni una afirmación definitiva acerca de la composición porcentual. La técnica EDS se utiliza para identificar los elementos presentes en la muestra, es común obtener resultados dispersos respecto a composición porcentual. Del análisis

de los datos disponibles se puede mencionar que al parecer en la precipitación simple así como en el método de precipitación controlada se obtiene una mayor concordancia en la composición porcentual respecto al ensayo a partir de óxido de cinc y ácido fosfórico.

4. CONCLUSIONES

Es posible sintetizar polvo cerámico de fosfato de cinc tetrahidratado tanto a partir de acetato de cinc y ácido fosfórico, como a partir de óxido de cinc y ácido fosfórico, mediante métodos de precipitación.

Debido a la baja solubilidad del fosfato de cinc en agua, al mezclar las soluciones de los compuestos precursores ocurre la reacción de precipitación rápidamente. Incluso cuando se trabaja con concentraciones muy bajas de los precursores.

En el segundo método (MPC) se determinó que con una alta concentración de hidróxido de amonio mejora el tamaño de partícula y la estructura cristalina respecto al método de precipitación simple. Esto también puede deberse a que el fosfato de cinc tiene cierto grado de solubilidad en hidróxido de amonio, lo cual pudo haber influido en el proceso de crecimiento cristalino, haciendo que las partículas obtenidas sean más pequeñas.

Se encontró que el tamaño medio de partícula primaria para la síntesis a través de precipitación simple de los compuestos precursores metal-orgánicos fue de 2 μ m de ancho y 5.38 μ m de largo.

Se encontró que el tamaño medio de partícula primaria pequeña para la síntesis a través del método de precipitación controlada utilizando precursores metal-orgánicos fue de 0.75 μ m de ancho y 0.44 μ m de alto.

Se encontró que el tamaño medio de partícula primaria para la síntesis usando como uno de los precursores óxido de cinc fue de 0.72 μ m de ancho, 0.95 μ m de largo. 0.02 μ m de alto.

En todos los casos, la morfología de las partículas es tipo hojuela y se aglomeran formando estructuras semejantes a flores.

REFERENCIAS

- [1] Ararat, C., Varela, J., Rodríguez, J. (2005). Uso de métodos químicos para obtener polvos cerámicos del sistema (Sn, Ti)O₂. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44 (4), 215-222.
- [2] Boonchom, B., Baitahe, R., Kongtaweelert, S., Vitayakorn, N. (2010). Kinetics and Thermodynamics of Zinc Phosphate Hydrate Synthesized by a Simple Route in Aqueous and Acetone Media. Ind. Eng. Chem. Res. , 49, 3571-3576.
- [3] Cobo, J., Rodríguez, J., Scian, A. y Villaquirán, C. (2005). "Efecto del etanol y de la concentración inicial de precursor de aluminio en la obtención de -Al₂O₃ por el método de precipitación controlada", Revista Académica Colombiana Ciencias, 29(113), 571.
- [4] Cobo, J., Villaquirán, C., Scian, J., Rodríguez, J. (2006). Síntesis de nanopartículas de -Al₂O₃ a partir de AL₂(SO₄)₃.18H₂O: Estudio de los mecanismos de formación de las partículas. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2006, 26 (2): 95-106.
- [5] Chang, R. (2002). Química. Séptima Edición. Mc Graw Hill. Colombia.
- [6] Guozhong, C. (2007). Nanostructures Nanomaterials. Synthesis, Properties Applications. Imperial College Press. London.
- [7] Jung, S.H., Oh, E., Shim, D., Park, D.H., Cho, S., Lee, B.R., Jeong, Y.U., Lee, K-H., Jeong, S.H. (2009). Sonochemical Synthesis of Amorphous Zinc Phosphate Nanospheres. Bull. Korean. Chem. Soc. 30, 101 2280-2282.
- [8] Kreshkov, A., Yaroslávstsev, A. (1985). Curso de Química Analítica. Análisis Cuantitativo. Editorial Mir. Moscú.
- [9] León-Villalba, C. (1985). Química Analítica Cualitativa. Escuela Politécnica Nacional, Quito.
- [10] Madras. G., McCoy. B. (2004). Temperature effects on the transition from nucleation and growth to Ostwald ripening. Chemical Engineering Science 59, 2753 – 2765.
- [11] Montenegro, A., Castro, M., Rodríguez, J. (2006). Nanopartículas de SnO₂ obtenidas por el método de precipitación controlada. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 26(2), 51-60.
- [12] Muñoz, J., Rodríguez, J. (2006). Síntesis de polvos cerámicos de cinc-bismuto-aluminio-antimonio-lantano y su uso en la fabricación de varistores. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 30 (115), 259-269.
- [13] Pawlig, O., Trettin, R. (2000). Synthesis and characterization of -Hopeite, Zn₃(PO₄)₂.4H₂O. Materials Research Bulletin, 34, 12/13, 1959-1966.
- [14] Skoog, D., West, D. Fundamentals of Analytical Chemistry. (2003) Eighth Edition. CBS College Publishing. United States of America.
- [15] Vogel, A. (1991). Química Analítica Cuantitativa. Volumen I. Editorial Kapelusz. Buenos Aires.