

EFFECTO DEL SOLVENTE DE LAVADO EMPLEADO DURANTE LA SINTESIS DEL ZnO SOBRE SU CAPACIDAD FOTODEGRADANTE.

Marly Montero Muñoz^{1*}, Gentil Anacona Ordoñez¹, Jorge Enrique Rodríguez Paez¹

¹ Universidad del Cauca. Departamento de Física. Calle 5 N° 4-70 Popayán, Colombia.

*Tel (092)8204181, marlymontero@unicauca.edu.co, atomosvolando2@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó óxido de cinc, ZnO, utilizando el método de precipitación controlada, empleando como precursor acetato de cinc, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, disuelto en agua, y al que se adicionó hidróxido de amonio, NH_4OH , para obtener diferentes valores de pH en la solución. La fase sólida obtenida se re-dispersó en agua y se dejó envejecer durante 15 días. Pasado este tiempo se lavó el sólido con agua o con etanol cuatro veces consecutivas. La evolución de la fase sólida durante el envejecimiento se siguió utilizando espectroscopia infrarroja. Los sólidos obtenidos, al utilizar uno u otro de los solventes empleados para el envejecimiento del sistema, se caracterizaron utilizando Difracción de Rayos X (DRX) y se determinó que la Wurtzita era la fase mayoritaria con valores de parámetros de red de $a = 3.2530$ y $c = 5.2125$, obtenidos mediante refinamiento Rietveld, y con grupo espacial $P6_3mc$ (simetría hexagonal); adicionalmente se usó espectroscopia infrarroja (FTIR) para caracterizar el polvo cerámico obtenido. Finalmente, el efecto fotodegradante de los polvos de ZnO sintetizados se analizó utilizando espectroscopia UV-visible, obteniéndose los mejores resultados con las muestras lavadas con agua y sintetizadas a pH 7.00 y 8.8.

Palabras claves: ZnO; Síntesis; Método de precipitación controlada; Fotodegradación.

MODO DE PRESENTACION: POSTER

TEMA: MEDIO AMBIENTE

1.- Introducción

El óxido de cinc, ZnO, es un compuesto químico de color blanco, poco soluble en agua y en alcohol, pero altamente soluble en ácido, se encuentra en la naturaleza como el mineral cincita. Se destaca por sus múltiples usos, por ejemplo como aditivo en numerosos materiales y productos plásticos, cerámicos, en el vidrio, cemento, caucho (bandas transportadoras [1]), lubricantes, pinturas, pomadas, adhesivos, selladores, pigmentos, alimentos, baterías, ferritas y retardadores de fuego.

Por ser un semiconductor con una banda prohibida de 3.4 eV, a temperatura ambiente [2], es muy utilizado en la electrónica sobre todo como recubrimiento en las celdas solares, en diodos emisores de luz y diodos láser, y en aplicaciones de la “spintrónica” si se dopa con metales de transición (Mn, Fe, Co, V). Por otro lado, tiene especial aplicación en la fotocatalisis heterogénea, proceso en el que se utiliza la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o ultravioleta) por un sólido (material que normalmente es un semiconductor de banda ancha como el ZnO). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción y remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos, reacciones de óxido-reducción principalmente [3].

En este trabajo se estudió el efecto de la naturaleza del solvente empleado para lavar el sistema (agua o etanol), durante la síntesis del ZnO, sobre el efecto fotodegradante del polvo cerámico obtenido. El sólido se caracterizó utilizando DRX y espectroscopia IR y el estudio de fotodegradación se realizó utilizando espectroscopia UV-visible.

2.- Procedimiento experimental

Para sintetizar el óxido de cinc se utilizó el método de precipitación controlada. Se empleó como precursor el acetato de cinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ - Carlo Erba Reagenti), en una concentración 0.3M disuelto en 200 mL de agua. La mezcla se agitó durante 20 minutos, hasta obtenerse una solución completamente transparente, y luego se adicionó hidróxido de amonio (NH_4OH -Mallinckrodt 28-30%) a una velocidad y volumen de adición constantes, manteniendo la mezcla en continua agitación, hasta obtener en la solución el valor de pH requerido. Durante la adición del hidróxido de amonio se registró el pH del sistema hasta

obtener valores de 7.00 o 8.80, utilizando para ello un pH-metro (Metrohm 775). El sólido resultante, obtenido en el sistema al adicionar el agente precipitante, se dejó envejecer durante quince (15) días y pasado este tiempo las partículas sedimentadas se sometieron a cuatro lavados con agua o con etanol, dejando la suspensión en reposo un tiempo de 24 horas, entre cada lavado, esto con el fin de cambiar la morfología y el tamaño de las partículas, así como las fases presentes en el sólido, parámetros muy importante para el proceso de fotodegradación [3]. Después del cuarto lavado se re-dispersó la solución empleando un equipo de alta cizalla (Ultraturrax-T50), durante 10 minutos a 1000 rpm, dejándola reposar durante dos horas y se procedió a eliminar la fase líquida (agua o etanol) utilizando el rotavapor Buchi B-169, a una temperatura de 100°C. El producto resultante se maceró en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino el cual se sometió a tratamientos térmicos a temperaturas de 200°C y 300°C, respectivamente, durante 5 horas usando un horno (Termolyne).

El óxido de cinc resultante se caracterizó utilizando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), empleando para ello un espectrofotómetro Nicolet, y Difracción de Rayos X (DRX) con un difractómetro Siemens D-5000-Erlangen Germany.

Para el estudio de fotodegradación se preparó una solución de azul de metileno 3 ppm, concentración determinada de la curva de calibración y regresión lineal, eligiéndose como valor intermedio 3 ppm donde la solución presentó una condición adecuada de dilución. La solución se preparó en un balón aforado de 200 ml donde se adicionó el azul de metileno en polvo que se diluyó con agua destilada; esta mezcla se agitó durante 15 minutos, tiempo en el cual se registró el valor de pH, después la solución se vació en un beaker, con capacidad de 1000 mL, que contenía el óxido de cinc pesado con anterioridad para obtener una concentración de 0,5M en la suspensión, esta mezcla se agitó nuevamente durante 30 minutos y luego se llevó al simulador solar constituido por dos lámparas de luz ultravioleta de 20W. Durante el proceso de fotodegradación, la suspensión de ZnO se agitó constantemente y se tomaron muestras cada 5 minutos, hasta el minuto 20, y luego cada 10 minutos hasta el minuto 60. Muestras del sistema se caracterizaron empleando espectroscopia UV-visible, en el rango del visible, utilizando el espectrómetro GENESYS 6 v1.200 2M6G357001, realizando el barrido entre 500 y 800 nm.

3.- Resultados y discusión

3.1 Caracterización con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Cada etapa del proceso de síntesis del óxido de cinc se analizó utilizando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). En las figuras 1 y 2 se muestran los espectros IR obtenidos durante el tiempo de envejecimiento de los sistemas correspondientes a pH 8.80 y 7.00 respectivamente.

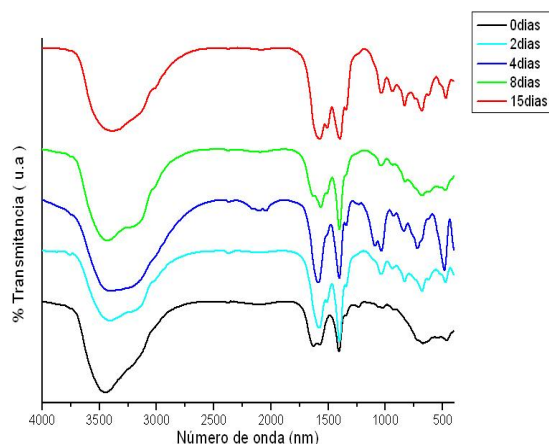


Figura 1. Espectros IR correspondientes a la muestra obtenida a pH 8,80 y envejecida durante 15 días.

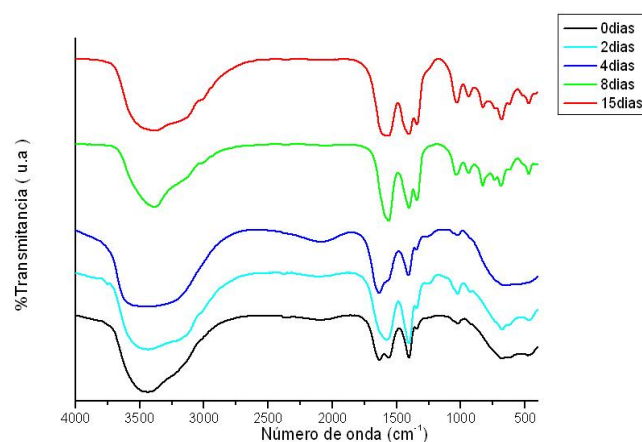


Figura 2. Espectros IR correspondientes a la muestra obtenida a pH 7 y envejecida durante 15 días.

La diferencia se observa en las bandas ubicadas entre 1300 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} correspondientes a los modos vibracionales de deformación y flexión del enlace N-H, bandas 1611 cm^{-1} ; y a los de tensión del COO^- y CO, bandas correspondientes a 1579 cm^{-1} y 1338 cm^{-1} . Las bandas ubicadas entre 3400 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} corresponden a los grupos funcionales O-H y N-H, por la presencia del NH_4OH adicionado durante el proceso de síntesis, más exactamente al modo vibracional de tensión asimétrico del enlace N-H, así mismo, la banda alrededor de 3329 cm^{-1} corresponde la modo simétrico del amoniaco ligado al Zn^{2+} [4].

Aunque en esta parte no es muy evidente la banda del enlace Zn-O, a $450-510$ y 562 cm^{-1} , si lo es cuando se comienzan a realizar los lavados de los sólidos, tal como lo indican los espectros IR de las figuras 3 y 4.

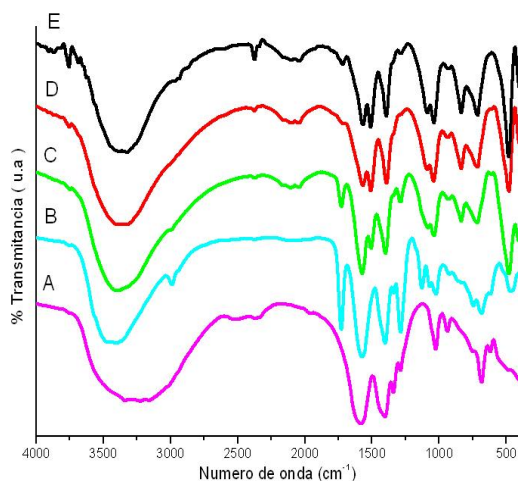


Figura 3. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas durante las diferentes etapas de lavado con etanol de la muestra sintetizada a pH 8,80: (A) sin lavado, (B) primer lavado, (C) segundo lavado, (D) tercer lavado y (E) cuarto lavado.

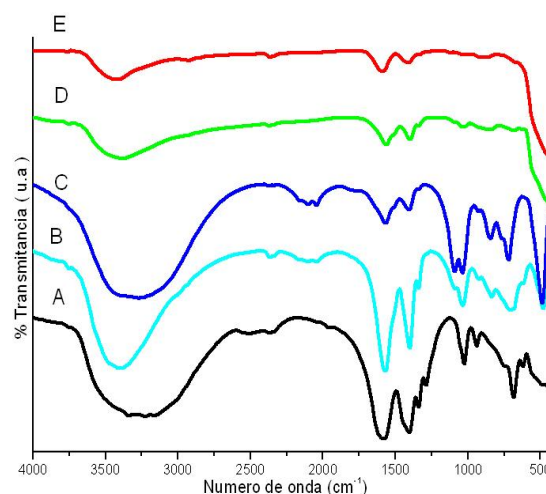


Figura 4. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas durante las diferentes etapas de lavado con agua de la muestra sintetizada a pH 8.80: (A) sin lavado, (B) primer lavado, (C) segundo lavado, (D) tercer lavado y (E) cuarto lavado.

Durante el proceso de lavado, figuras 3 y 4, comienzan a ser evidentes las bandas correspondientes al enlace Zn-O, 450 cm^{-1} , 510 cm^{-1} , 562 cm^{-1} ; en el lavado con agua esto es más evidente en el cuarto lavado (figura 4(E)), donde solo quedan enlaces asociados a los modos vibracionales de tensión asimétricos del enlace COO, bandas a 1590 cm^{-1} y 1430 cm^{-1} , entre los cuales hay una separación de frecuencias de $\Delta\nu=160\text{ cm}^{-1}$, indicando un enlace bidentado del grupo carboxilo [5]. En los otros espectros IR, figura 4, las bandas entre 1570 cm^{-1} y 1391 cm^{-1} reflejan un enlace monodentado, ya que tiene una separación entre frecuencias de $\Delta\nu=179\text{ cm}^{-1}$, al igual que las bandas entre 1510 cm^{-1} y 1337 cm^{-1} tienen una separación entre frecuencias de $\Delta\nu=173\text{ cm}^{-1}$ reflejando también un enlace monodentado [4]. En los lavados con alcohol, figura 3, no se ve ningún cambio relevante entre el primer y cuarto lavado, al igual que en los espectros obtenidos en la etapa de

envejecimiento se siguen manteniendo los grupos funcionales O-H y los enlaces N-H. A 512 cm^{-1} se observa la aparición de las bandas asociadas al enlace Zn-O. La banda que aparece a 1050 cm^{-1} corresponde al grupo funcional NO_3^- , así como la banda centrada entre 771 cm^{-1} y 856 cm^{-1} que se puede asociar al modo vibracional ν_2 del mismo grupo funcional [6].

Considerando los resultados anteriores se puede decir que es más benéfico el lavado con agua debido a su naturaleza polar. Una situación contraria se presentó cuando se lavó la muestra sintetizada a pH 7.00 tal como lo indican las figuras 5 y 6.

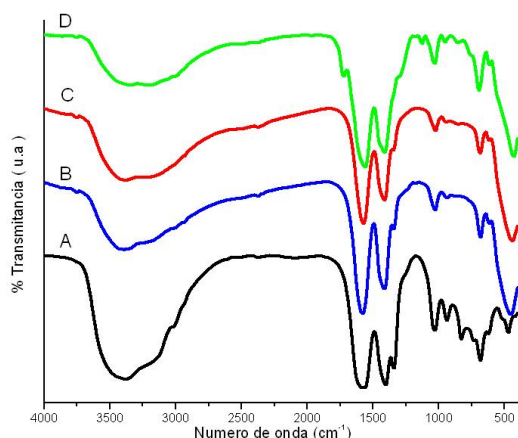


Figura 5. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas durante las diferentes etapas de lavado con agua de la muestra sintetizada a pH 7.0: (A) sin lavado, (B) segundo lavado, (C) tercer lavado y (D) Cuarto lavado.

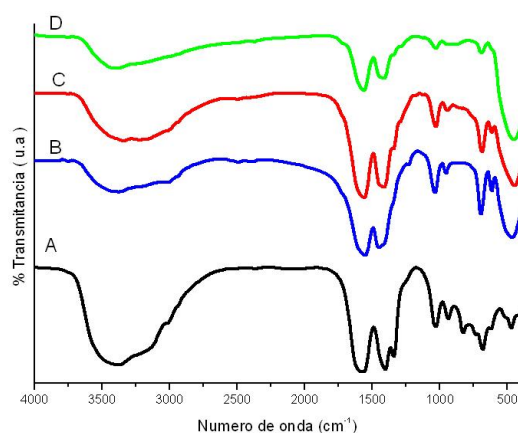


Figura 6. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas durante las diferentes etapas de lavado con etanol de la muestra sintetizada a pH 7.0: (A) sin lavado, (B) segundo lavado, (C) tercer lavado y (D) Cuarto lavado.

Para la muestra sintetizada a pH 7.0, el proceso de lavado más eficiente es con etanol tal como lo indica el espectro IR de la figura 6(D) donde solo quedan las bandas alrededor de 1570 cm^{-1} , que corresponde al modo vibracional de tensión asimétrico del enlace COO, la ubicada a 1329 cm^{-1} , que debe contener información del modo simétrico del grupo carboxilo COO y de un modo vibracional asociado al grupo funcional NO_3^- , y el enlace Zn-O alrededor de 440 cm^{-1} . En los espectros de las muestras lavadas con agua, figura 5, se identifican bandas entre 1568 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} que se pueden asignar a los modos vibracionales asimétricos y simétricos de tensión del COO, respectivamente; además hay una separación de frecuencias $\Delta\nu = 268\text{ cm}^{-1}$ indicando la formación de un compuesto

monodentado [1]. La banda alrededor de 1620 cm^{-1} está relacionada con el grupo funcional O-H y la banda alrededor de 1020 cm^{-1} se podría asociar al grupo funcional NO_3^- , aunque también podría tener información del grupo CH_3 ; la banda a 756 cm^{-1} se puede asociar al modo vibracional $\delta r(\text{NH}_3)$ [1].

Al tratar térmicamente las muestras se observa como muchos de los grupos funcionales que estaban presentes en los sólidos desaparecen por la acción de la temperatura, tal como se ve en las figuras 7 y 8.

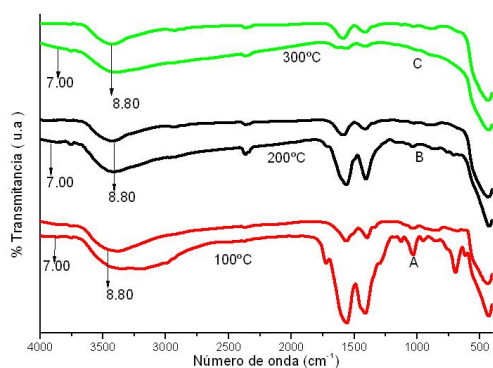


Figura 7. Espectros IR que indican el efecto del tratamiento térmico sobre las muestras sintetizadas a pH 7.00 y 8,80 lavadas con agua: (A) 100 °C, (B) 200°C y (C) 300°C.

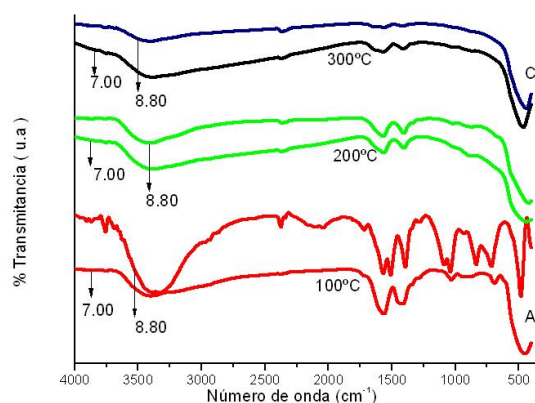


Figura 8. Espectros IR que indican el efecto del tratamiento térmico sobre las muestras sintetizadas a pH 7.00 y 8,80 lavadas con etanol: (A) 100 °C, (B) 200°C y (C) 300°C.

Entre los aspectos a destacar en los espectros IR de las figuras 7 y 8 está el de que se mantienen presentes las bandas asociadas a los modos vibracionales de tensión del enlace COO^- hasta el tratamiento térmico a 300°C , durante 5 horas. Por otro lado, este tratamiento térmico es efectivo para la muestra sintetizada a pH 8,80, lavada con etanol, y para la muestra a pH 7.00 lavada con agua en los que se destacan las bandas asociadas al enlace Zn – O, bandas a bajos número de onda.

3.2 Caracterización de la fase sólida con Difracción de Rayos X (DRX)

Después de tratar térmicamente las muestras, estas se analizaron con Difracción de Rayos X (DRX) donde se encontró que la fase mayoritaria es la cincita (ZnO), con estructura tipo

Wurtzita (PDF 36-1451), en todos los difractogramas correspondientes a la muestra sintetizada a pH 8.80 tanto durante su envejecimiento, como durante los lavados con agua y con etanol y los tratamientos térmicos a que fue sometida. Otras fases que solo fueron evidentes durante su envejecimiento son: el acetato de cinc dihidrato ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) (PDF 33-1464), una relacionada con el oxalato de cinc ($C_2H_4N_2O_4Zn$) (PDF 30-1476) y un formato de cinc, formamida, ($C_4H_8N_2O_6Zn$) (PDF 37-1860), ver figura 9 .

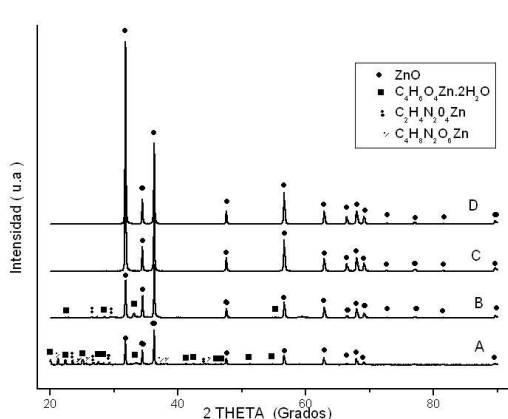


Figura 9. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas a pH 8.80: (A) 15 días de envejecimiento, (B) 4 lavados con agua, (C) tratada térmicamente a 240 °C y (D) tratada térmicamente a 300°C.

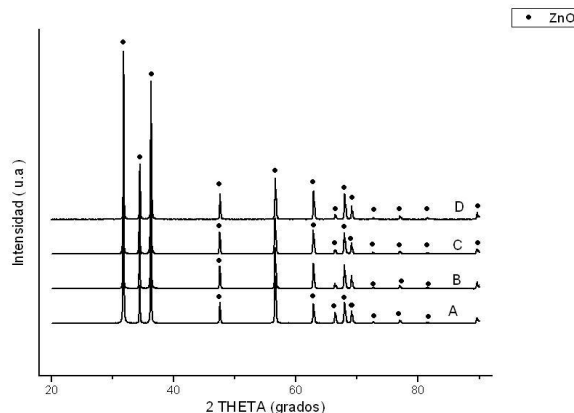


Figura 10. Difractogramas de rayos X correspondientes a diferentes muestras tratadas térmicamente a 300°C: (A) 4 lavados con agua (pH 8.8), (B) 4 lavados con etanol (pH 8.8), (C) 4 lavados con agua (pH 7) y (D) 4 lavados con etanol (pH 7).

En la figura 10 se muestran los difractogramas correspondientes a sólidos sintetizados a diferentes valores de pH, envejecido 15 días, y que fueron tratados térmicamente a 300°C de temperatura, durante 5 horas, después de ser lavados con agua o etanol; como se observa en los difractogramas, la única fase cristalina presente es la cincita estructura tipo Wurtzita, bien cristalizada.

3.3 Determinación del efecto fotodegradante del ZnO sintetizado.

El fenómeno de fotodegradación de la solución de azul de metileno, ocasionado por la presencia del ZnO sintetizado en este trabajo, se analizó estudiando la evolución con el

tiempo del espectro de absorbancia de la misma, en el rango entre 500 nm y 800 nm de longitud de onda, centrando la atención en el máximo de absorbancia del azul de metileno a los 665 nm. Las figuras 10 y 11 muestran los resultados de fotodegradación de la solución del azul de metileno, a una concentración de 3ppm, utilizando como fotodegradantes los polvos de ZnO sintetizados a pH 8.80, lavados con agua o con etanol, y tratados térmicamente a 300°C de temperatura durante 5 horas.

Después de adicionar los polvos cerámicos de ZnO a la solución de azul de metileno, la mezcla se agitó y se registró el valor de pH el cual, para todas las muestras, estuvo entre 7.70 y 8.10. Es de destacar que no se redujo el pH a 3 – 5, como sugiere la literatura [3], porque los resultados fueron semejantes a los obtenidos con el pH inicial; además el ZnO tiene tendencia a foto-corroerse a pH ácido.

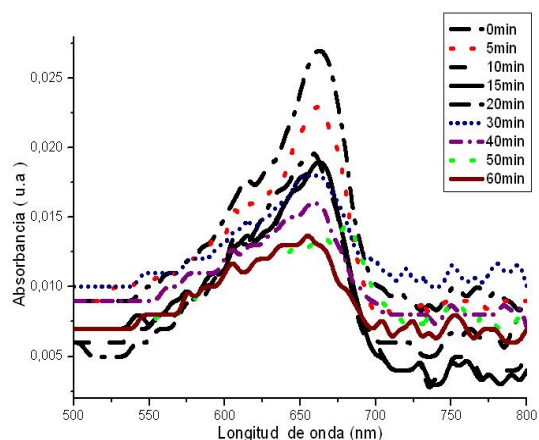


Figura 11. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra sintetizada a pH 8,80, lavada cuatro veces con etanol y tratada a 300 °C, presente en la solución.

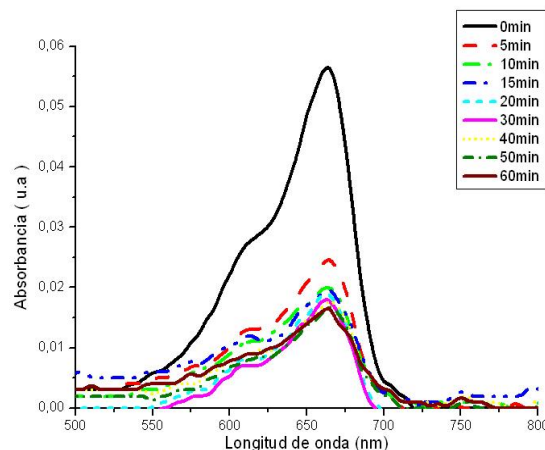


Figura 12. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra sintetizada a pH 8,80, lavada cuatro veces con agua y tratada a 300 °C, presente en la solución.

Observando las figuras 11 y 12 se puede concluir que la reacción de fotodegradación es más favorable para la muestra lavada con etanol, resultado que se sigue investigando considerando tanto la morfología de las partículas como su tamaño y valor de superficie específica para su justificación.

En las figuras 13 y 14 se muestran las curvas de absorbancia, en función de la longitud de onda, obtenidas para las soluciones sometidas a la acción fotodegradante del ZnO sintetizado a pH 7.00, lavado con agua o con etanol y tratado a 300 °C. En este caso, la muestra que presento mejor efecto fotodegradante fue la lavada con agua (figura 13).

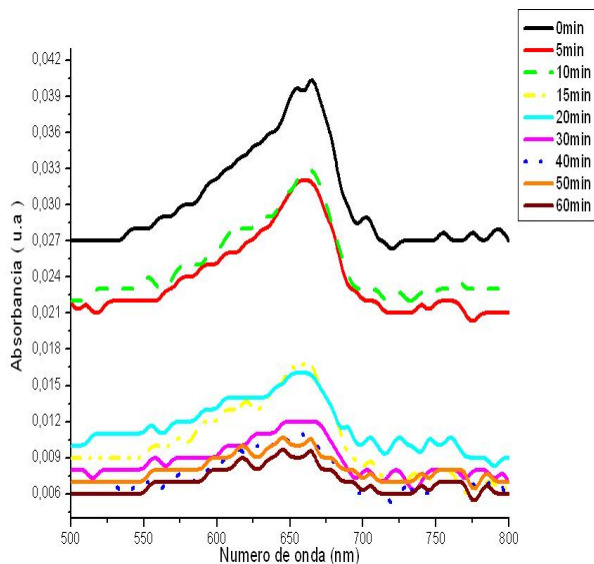


Figura 13. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra obtenida a pH 7,00, lavada cuatro veces con agua y tratada a 300 °C, presente en la solución.

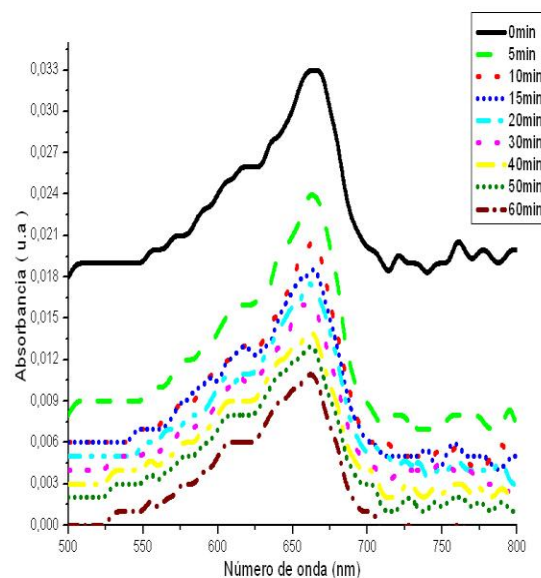


Figura 14. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra obtenida a pH 7,00, lavada cuatro veces con etanol y tratada a 300 °C, presente en la solución

En la figura 15 se muestra la acción fotodegradante de todos los sistemas estudiados. Además se indican los resultados obtenidos de la prueba de fotólisis realizada al azul de metileno y los de la prueba realizada al semiconductor para conocer la absorbancia del material solo, en presencia de luz ultravioleta.

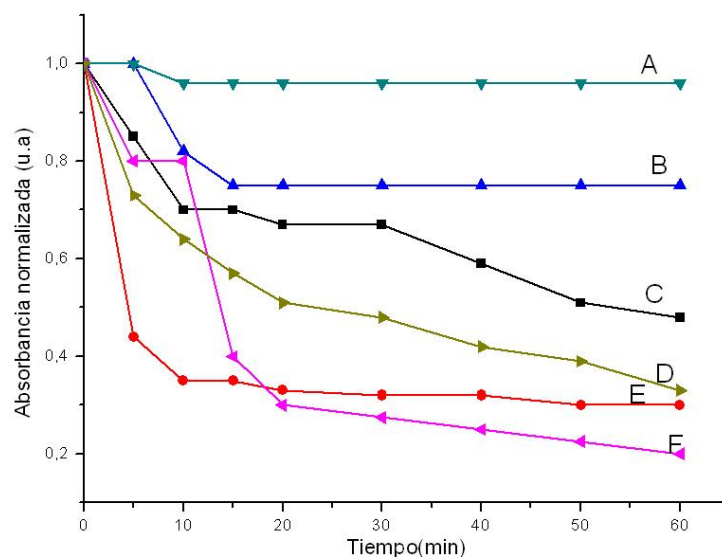


Figura 15. Curvas de Fotodegradación del azul de metileno obtenidas al utilizar las diferentes muestras de ZnO sintetizadas en este trabajo: (A) prueba de absorbancia del ZnO, (B) fotólisis del azul de metileno y los resultados de absorbancia normalizada, en función del tiempo, para las muestras (C) sintetizada a pH 8.80 (lavada con etanol), (D) sintetizada a pH 7.00 (lavada con etanol), (E) pH 8.80 (lavada con agua) y (F) pH 7.00 (lavada con agua), todas tratadas térmicamente a 300 °C.

Los resultados de fotodegradación de la figura 15 indican que los mejores resultados se obtienen para las muestras lavadas con agua, específicamente para el sólido sintetizado a pH 7.00.

4.- Conclusiones

Considerando los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que las condiciones utilizadas, en la obtención del ZnO, tienen un gran efecto sobre la acción fotodegradante de este óxido. Concretamente, analizando el efecto de la naturaleza del solvente utilizado para lavar el precipitado, obtenido a diferentes valores del pH (7.00 y 8.8 en el presente caso), se encontró que al utilizar agua, solvente polar, la capacidad fotodegradante del ZnO se vio favorecida. Este comportamiento se podría justificar si se considera que los solventes utilizados, agua y etanol, deben ocasionar efectos fisicoquímicos diferentes sobre la superficie de las partículas de ZnO sintetizadas. Esto requiere de un estudio más cuidadoso utilizando técnicas adicionales, como XPS y microscopía electrónica de transmisión, para

analizar con mayor detalle la superficie de las partículas de ZnO sintetizadas, trabajo que se está realizando actualmente en nuestro laboratorio.

5.- Agradecimientos

Especial agradecimiento al Dr. Fernando Hernández (Departamento de Química de la Universidad del Cauca) por la asesoría prestada en la realización de los estudios de fotodegradación utilizando espectroscopía UV-visible, así como al Dr. Fiderman Machuca (Escuela de Ingeniería Química – Universidad del Valle) por sus consejos y comentarios.

6. - Referencias

- [1] Andrade Campo. E., síntesis de óxido de cinc con morfología acicular para ser utilizado como refuerzo de elastómeros. Tesis de grado. Universidad del Cauca. 2005
- [2] Morkoc. H, Ozgur. U., Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. Editorial Willey-VCH. 2007.
- [3] Malato Rodríguez, Estrada Gasca.C, Bandala. E, Gelover.S, Leal. T. *Purificación de aguas por fotocatalisis heterogenea: estado del arte*. Editado por Miguel Blesa; Red CYTED VIII-G, Argentina, cap. 4, pág. 79-101.(2001).
- [4] Rodríguez – Páez. J. E. Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensiones obtenidas por el método de precipitación controlada. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. España. 1999.
- [5] Socrates. G. Infrared characteristic group frequencies. Jhon Willey y sons.Toronto. 1994.
- [6] Wanab.R, Ansari S.G, Kim Young-Soon, Seo Hyung-Kee, Shin Hyung-Shik. Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method. Thin Film Technology Laboratory, School of Chemical Engineering, Chonbuk National University, Chonju-561756, Republic of Korea Received 16 February 2007; received in revised form 28 March 2007; accepted 28 March 2007 Available online 3 April 2007.