SÍNTESIS HIDROTÉRMICA DEL ESTANATO DE CINC (ZN,SNO,)

A. R. Naupa R.1, M. M. Gómez L.2 y J. L. Solís V.3

RESUMEN

Se sintetizó el estanato de cinc, Zn₂SnO₄ (ZTO) por el método hidrotérmico empleando una temperatura de 200 °C durante 16 h. El material obtenido fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de transmisión (MET). El tamaño de cristalito calculado a partir de su difractograma fue de 40 nm. La actividad fotocatalítica del ZTO fue evaluada estudiando la degradación del colorante anaranjado de metilo en solución acuosa bajo iluminación luz ultravioleta. Los resultados muestran una degradación de aproximadamente 30% luego de 60 min de tratamiento.

Palabras clave: Estanato de cinc, síntesis hidrotérmica, fotocatálisis, anaranjado de metilo.

SYNTHESIS HYDROTHERMAL ZINC STANNATE (ZN, SNO,)

ABSTRACT

Zinc stannate (ZTO) was synthesised hydrothermally at 200 °C for 16 h. The obtained material was characterized using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The main cristallite size was 40 nm calculated from its X-ray diffractogram. The photocatalytic activity of this material was tested by measuring the decomposition of an aqueous solution of methyl orange under UV light illumination. The result shows a degradation of 30% of the dye after 60 min of treatment.

Keywords: Zinc stannate, hydrothermal synthesis, photocatalysis, metil orange.

1. INTRODUCCIÓN

Recientemente el estanato de cinc Zn₂SnO₄ (ZTO) del sistema Zn-Sn-O ha atraído la atención de los investigadores debido a sus interesantes aplicaciones, en particular tiene una probada actividad fotocatalíca para distintos tipos de contaminantes. Los cristales de Zn₂SnO₄ pueden ser preparados por reacciones de estado sólido a temperaturas superiores a 1000 °C, sin embargo se ha mostrado también que hay ciertas dificultades en su preparación por estos métodos, problemas como la coexistencia de SnO₂ a bajas temperaturas

de reacción, las bajas tasas de reacción inclusive a 1000 °C o 1300 °C, la evaporación de parte de ZnO, entre otros^[1].

La síntesis hidrotérmica en cambio provee un excelente método para preparar óxidos cerámicos a bajas temperaturas en comparación con las convencionales reacciones en estado sólido^[2] y sin la necesidad de pasos intermedios para su obtención.

En este trabajo se presenta la síntesis hidrotérmica del ZTO y el estudio de la fotodegradación usando UV de soluciones acuosas de anaranjado de metilo.

¹ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, alexander_r7@hotmail.com

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, monizagomez70@hotmail.com

³ Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, jsolis@ipen.gob.pe

2. PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis del ZTO se realizó por el método hidrotérmico empleando soluciones acuosas de acetato de cinc, Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (0.30M) y tetracloruro de estaño, SnCl₄.5H₂O (0.15M). Cantidades iguales de ambas soluciones se mezclaron en agitación y se agregó gota a gota una solución acuosa de NaOH de una determinada concentración. La mezcla en autoclave se realizó a la temperatura de 200 °C durante 16 h. Para el tratamiento térmico se utilizó un horno tubular F21100 Barnstead International.

El polvo obtenido fue lavado repetidas veces con agua destilada y secado a 90 °C durante 1 h.

La obtención del ZTO a partir del acetato de cinc y tetracloruro de estaño procede mediante la siguiente reacción:

$$2ZnAc_2+SnCl_4+8NaOH\rightarrow Zn_2SnO_4+4NaAc+4NaCl+4H_2O$$
 (1)

Donde se observa que la proporción estequiométrica de los reactantes: acetato de cinc, tetracloruro de estaño e hidróxido están en la relación 2:1:8, respectivamente.

Para estudiar la influencia del NaOH en la reacción química se modificó la relación de los reactantes empleando diferentes concentraciones de NaOH tal como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Proporción de los reactantes ZnAc₂/SnCl₄/NaOH empleados en el proceso hidrotérmico según la concentración del NaOH utilizado

Muestra	Proporción molar de los reactantes ZnAc ₂ /SnCl ₄ /NaOH	NaOH (M)
а	2:1:4	0.6
b	2:1:6	0.9
С	2:1:8	1.2
d	2:1:10	1.5
е	2:1:14	2.7

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización estructural de las nanopartículas obtenidas se realizó empleando difracción de rayos X. Además se estudio la dependencia estructural de los nanopolvos de los sistemas ZnO/ZTO/SnO₂ con relación a la concentración de NaOH en la solución hidrotérmica.

El ZTO fue estudiado morfológica y estructuralmente mediante microscopía electrónica de transmisión.

La propiedad fotocatalítica del ZTO fue evaluada midiendo la absorbancia del colorante con relación al tiempo de iluminación.

a) Influencia del NaOH en la estructura cristalina

El estudio estructural de los polvos de los sistemas $ZnO/ZTO/SnO_2$ fue realizado empleando un difractómetro de rayos X Rigaku Miniflex II operado con radiación $CuK\alpha$ (λ = 0.15045nm) a 30 kV, 20 mA y escaneando a 3°/min. El tamaño medio de los nanocristales se calculó empleando el método Scherrer y el método de Rietveld.

La Figura 1 muestra los difractogramas de las nanopartículas preparadas con distintas concentraciones de NaOH, como se indica en la Tabla 1.

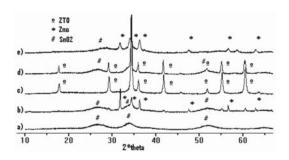


Figura 1. Patrones de difracción de los polvos obtenidos hidrotérmicamente a 200 °C por 16 h a partir de acetato de cinc y tetracloruro de estaño en medios con distintas concentraciones de NaOH. 0.60M (a), 0.9M (b), 1.20M (c), 1.5M (d) y 2.7 M (e).

Picos de difracción pertenecientes a la casiterita SnO₂ (Figura 1a) se observaron para la muestra obtenida para la proporción molar de los reactantes ZnAc₂/SnCl₄/NaOH igual a 2:1:4 que corresponde a la menor cantidad de NaOH empleada. El tamaño del cristalito de SnO₂ es 4 nm. Modificando la proporción molar de los reactantes a 2:1:6 se observan que además de los picos de SnO₂ aparecen los picos pertenecientes al ZnO y Zn₂SnO₄, con tamaños de cristalitos de 3, 40 y mayor de 1000 nm, respectivamente (Figura 1b).

Solo se obtiene una fase pura de Zn₂SnO₄ (Figura 1c) cuando la relación de los reactantes es estequimetricamente correcta (2:1:8) según la ecuación 1 presentada en la sección II, cuyo tamaño de cristalito es 40 nm. Al agregar un exceso de NaOH (2:1:10) se presenta una mezcla de ZnO, SnO₂ y Zn₂SnO₄, con tamaños de cristalitos de 4, 107 y 70 nm, respectivamente (Figura 1d). Empleando un mayor exceso de NaOH (2:1:14) se observa solo picos de difracción correspondientes al ZnO, tal como se observa en la Figura 1e.

Un análisis semi-cuantitativo de las fases presentes fue obtenido del ajuste por el método Rietveld de sus respectivos difractogramas y se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Proporción de las fases presentes en los polvos analizados en la Figura 1

Muestra	SnO2	ZnO	Zn2SnO4
а	100	0	0
b	80	12	8
С	0	0	100
d	51	33	16
е	0	100	0

b) Microscopía electrónica de transmisión

La caracterización estructural y morfológica de las nanoparticulas de ZTO fueron estudiadas empleando microscopía electrónica de transmisión para lo cual se utilizó el Electrónico de Transmisión (MET) Phillips EM 400 operando a 80 kV.

La Figura 2 muestra la micrografía de una muestra obtenida para una proporción de reactantes ZnAc₂/SnCl₄/NaOH igual a 2:1:4. Se puede observar conglomerados de partículas con formas esféricas.

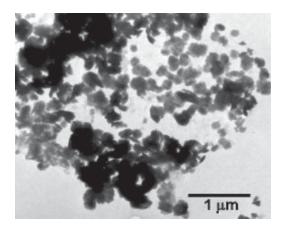


Figura 2. Micrografías del microscopio electronico de transmision de nanopartículas de ZTO.

c) Caracterización fotocatalítica del ZTO

La actividad fotocatalítica del ZTO fue evaluada midiendo la degradación del colorante anaranjado de metilo en una solución acuosa. Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema como el mostrado en la Figura 3, compuesto por una lámpara de mercurio a baja presión que proporciona radiación, la cual se ubica ~50 cm sobre un recipiente de boro silicato donde se encuentra la solución conteniendo 40 ml de una concentración de 10 ppm de colorante anaranjado de metilo al cual se le agrega 40 mg (1 g/L) de partículas de ZTO bajo agitación magnética.

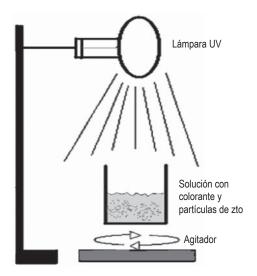


Figura 3. Esquema de sistema experimental utilizado para evaluación de la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ZTO.

Para evaluar la cantidad de colorante degradado se empleó el método espectrofotométrico utilizando un espectrofotómetro BioChrom Libra S22. Las medidas se realizaron tomando alícuotas de la solución cada 20 min (ver Fig. 4). Luego la solución fue centrifugada para retirar las nanoparticulas de ZTO. Seguidamente se midió la absorbancia de la solución sobrenadante. El porcentaje de colorante degradado se determinó por la relación:

%D = $(A_{inicial} - A)/A_{inicial} \times 100\%$ donde $A_{inicial}$ representa la absorbancia inicial y A la absorbancia medida para la muestra en análisis.

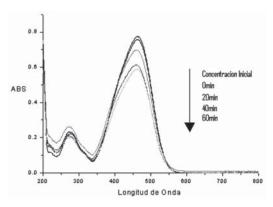


Figura 4. Curvas de absorción espectrofotométrica para soluciones acuosas de anaranjado de metilo sometidas a fotodegradación con nanoparticulas de ZTO y radiación UV.

4. CONCLUSIONES

Nanopartículas de Zn₂SnO₄ fueron sintetizadas hidrotérmicamente empleando una proporción molar de los reactantes ZnAc₂/SnCl₄/NaOH igual a 2:1:8. Su caracterización morfológica y estructural muestran que el tamaño de estas nanopartículas es de ~ 40 nm.

Se estudió la dependencia de la concentración de NaOH durante el proceso hidrotérmico, con relación a la estructura cristalina de las nanopartículas obtenidas. Se observó que concentraciones bajas de NaOH se obtiene solo el sistema SnO₂, mientras que para un gran exceso de NaOH se produce únicamente ZnO, pasando por la mezcla de ambos óxidos.

Durante la aplicación del material ZTO para la fotocatálisis se observó que este material posee propiedad fotocatalítica, logrando degradar cerca del 30% del colorante anaranjado de metilo en 1 h de irradiación UV.

5. AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer al Dr. A. López por las imágenes de MET.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fang J., Huang A., Zhu P., Xu N., Xie J., Chi J., Feng S., Xu R., Wu M., *Materials* Research Bulletin 36 1391, 2001.
- [2] P. Knauth, J. Schooman. Nanoestructured Materials, Kluwer academic Publisher, EE.UU., pp. 23-39, 2002.
- [3] Tan B., Toman E., Li Y., and Wu Y., *J. Am. Chem. Soc.* 129: 41-62, 2007.
- [4] Yamada Y., Seno Y.I., Masuoka Y., Yamashita K., Sensors and Actuators B 49 248, 1998.
- [5] Wang S., Yang Z., Lu M., Zhou Y., Zhou G., Qiu Z., Wang S., Zhang H., Zhang A., Materials Letters 61 3005, 2007.
- [6] Lin Y., Lin S., Luo M., Liu J., *Materials Letters* 63 1169, 2009.

- [7] Su Y., Zhu L., Xu L., Chen Y., Xiao H., Zhou Q., Feng Y., *Materials Letters* 61 351, 2007.
- [8] Stambolova I., Toneva A., Blaskov V., Radev D., Tsvetanova Ya., Vassilev S., Pesheva P., Journal of Alloys and Compounds 391 L1, 2005.
- [9] Lou X., Jia X., Xu J., Liu S., Gao Q., Materials Science and Engineering A 432 221, 2006.
- [10] Fu X., Wang X., Long J., Ding Z., Yan T., Zhang G., Zhang Z., Lin H., Fu X., *Journal of Solid State Chemistry* 182 517, 2009.
- [11] Zhu X.J., Geng L.M., Zhang F.Q., Liu Y.X., Cheng L.B., *Journal of Power Sources* 189 828, 2009.
- [12] Firooz A.A., Mahjou A.R., Khodadadi A.A., Movahedi M. *Chemical Engineering Journal* 165 735, 2010.