

Estudio de la estabilidad de fases en el sistema Zn – Cr – O a partir de síntesis por combustión en solución¹

Juan Fernando Montoya Carvajal²

Resumen

Introducción. Los compuestos con metales de transición en su estructura generan enorme interés por sus propiedades físicas, las más destacadas de las cuales son las magnéticas y las eléctricas. La espinela $ZnCr_2O_4$ se ha caracterizado por sus potenciales usos como fotocatalizador y como material empleado para censar CO_2 , lo cual actualmente es de gran relevancia, y ha motivado conocer nuevos métodos para su obtención y para la justificación de estudios que permitan entender las características termodinámicas para su formación.

Objetivo. Estudiar la estabilidad de la fase $ZnCr_2O_4$ con la coexistencia de fases secundarias formadas mediante tratamientos térmicos. **Materiales y métodos.** A partir de la homogeneización de glicina y nitratos (cinc y cromo), se sintetizó por combustión en solución un compuesto amorfo, el cual tras tratamientos térmicos (750, 850 y 950 °C) presentó ordenamiento cristalino. **Resultados.** Luego de la obtención del compuesto se evaluó la morfología de los polvos empleando microscopía electrónica de barrido (SEM) y evaluando su composición (EDS). Se determinó presencia de material orgánico, se realizó caracterización térmica (TGA y DSC) para definir la temperatura de formación de fases, para luego evaluar y comparar las estructuras mediante difracción de rayos X (DRX), y mediante simulaciones en el programa FactSage[®] se compararon resultados para verificar el equilibrio de las fases. **Conclusión.** A través del método de combustión en solución se obtiene una estructura no cristalina conformada por Zn, Cr y O, confirmándose la presencia de C asociado al componente orgánico luego de la combustión.

Palabras clave: espinela, tratamiento térmico, combustión en solución.

Study on phase stability in the Zn – Cr – O system from synthesis by combustion in solution

Abstract

Introduction. Compounds with transition metals in their structure generate great interest due to their physical properties, especially their magnetic and electric ones. The spinel $ZnCr_2O_4$ has been characterized by its potential uses as photocatalyst and as CO_2 sensing material, which has current relevance and has motivated to learn about new methods for obtaining it and for justifying studies that allow to understand the thermodynamic characteristics for its formation. **Objective.** Study phase stability $ZnCr_2O_4$ with the coexistence of secondary phases formed through thermal treatments. **Materials and methods.** From the homogenization of glycine and nitrates (zinc and chrome), an amorphous compound was synthesized by combustion in solution. After thermal treatments (750, 850 and 950 °C), the compound presented crystalline ordering. **Results.** After obtaining the compound, the morphology of the powders was evaluated through scanning electronic microscopy (SEM) and their composition was also evaluated (EDS). The presence of organic material was determined and a thermal characterization was

1 Artículo original derivado del proyecto de investigación "Síntesis de Pigmentos Cerámicos por métodos alternativos" financiado por el grupo de Investigación del Cemento y Materiales de Construcción de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín entre los años 2010-2013.

2 Ingeniero Físico, Magíster en Ingeniería – Ingeniería de Materiales y Procesos. Docente de la Corporación Universitaria Lasallista. E-mail: jumontoya@lasallistadocentes.edu.co. ORCID 0000-0001-8476-4435.

made (TGA and DSC) to define the phase formation temperature. Next, the structures were evaluated and compared through X-ray diffraction (XRD). Using simulations in the FactSage® software the results were compared to verify phase equilibrium. **Conclusion.** Through the solution combustion method, a non-crystalline structure is obtained, formed by Zn, Cr and O, confirming the presence of C associated to the organic component after combustion.

Key words: spinel, thermal treatment, combustion in solution.

Estudo da estabilidade de fases no sistema Zn – Cr – O a partir de síntese por combustão em solução

Resumo

Introdução. Os compostos com metais de transição na sua estrutura geram enorme interesse por suas propriedades físicas, as mais destacadas das quais são as magnéticas e as elétricas. A espinela $ZnCr_2O_4$ se ha caracterizado por seus potenciais usos como fotocatalizador e como material empregado para fazer CO₂, o qual atualmente é de

grande relevância, e há motivado conhecer novos métodos para sua obtenção e para a justificação de estudos que permitam entender as características termodinâmicas para sua formação. **Objetivo.** Estudar a estabilidade da fase $ZnCr_2O_4$ com a coexistência de fases secundárias formadas mediante tratamentos térmicos. **Materiais e métodos.** A partir da homogeneização de glicina e nitratos (cinc e cromo), se sintetizou por combustão em solução um composto amorfo, o qual após tratamentos térmicos (750, 850 e 950 °C) apresentou ordenamento cristalino. **Resultados.** Logo da obtenção do composto se avaliou a morfologia dos pós empregando microscopia eletrônica de barrido (SEM) e avaliando sua composição (EDS). Se determinou presença de material orgânico, se realizou caracterização térmica (TGA e DSC) para definir a temperatura de formação de fases, para logo avaliar e comparar as estruturas mediante difração de raios X (DRX), e mediante simulações no programa FactSage® se compararam resultados para verificar o equilíbrio das fases. **Conclusão.** Através do método de combustão em solução se obtém uma estrutura não cristalina conformada por Zn, Cr y O, confirmando-se a presença de C associado ao componente orgânico logo da combustão.

Palavras chave: espinela, tratamento térmico, combustão em solução.

Introducción

Las espinelas son compuestos con fórmula química AB_2O_4 , donde A^{2+} es un ion divalente que ocupa posición tetraédrica y B^{3+} un ion trivalente con posición octaédrica (Ahktar, Nadeem, Javaid y Atif, 2009). Las espinelas han atraído especial interés por sus diversas aplicaciones asociadas a sus propiedades físicas, lo cual es consecuencia del papel relevante que tienen los cationes que ocupan las posiciones tetraédricas y octaédricas de la estructura (Niu, X.; Du, W. & Du, W. 2004 - Hamed, A.; Fitzgerald, A.; Wang, L.; Gueorguieva, M.; Malik, R.; Melzer, A. 2013). Las espinelas, por su versatilidad y potenciales aplicaciones, han atraído especial interés por obtener nuevos métodos de síntesis química y estudio de sus propiedades para optimizar o mejorar su aplicabilidad tecnológica (Lv, Chen, Ye, Yin, Cheng, Xia, Rice, 2009).

Espinelas como la cromita $ZnCr_2O_4$, por sus propiedades químicas, se caracterizan por sus

funcionalidades catalíticas (Guillaume & Primet, 1994) y propiedades de censado (Pokhrel, Jeyaraj & Nagaraja, 2003). Generalmente el método más común para sintetizar la espinela $ZnCr_2O_4$ es el tradicional o cerámico, el cual consiste en la mezcla mecánica de óxidos metálicos (Marinkovic, Mancic, Vulic & Milosevi, 2005) y su posterior calentamiento a temperaturas de sinterización del orden de 1000 °C en función del tiempo (Bayhan, Hashemi, & Brinkman, 1997). La desventaja del método cerámico se centra en la inhomogeneidad durante el proceso, debido a que la cinética química es lenta y que el tamaño de partícula de los productos es relativamente grande; por ello, los investigadores recurren al empleo de métodos alternativos para la síntesis de óxidos complejos, destacándose especialmente el método de combustión en solución (Massoth, y Scarpello, 1971; Zhang & Chen, 2003).

La combustión en solución se emplea generalmente para sintetizar materiales de características magnéticas, eléctricas y ópticas, tales como pigmentos cerámicos. Con la combustión en solución

se facilita el control de partícula a través de las condiciones de ignición y sus propiedades a partir de los tratamientos térmicos. La espinela $ZnCr_2O_4$ además de sus propiedades catalíticas, es empleada como pigmento cerámico, generando interés por evaluar las propiedades colorimétricas en función del tamaño de partícula y del método de síntesis (Chavarriaga y Restrepo, 2015; Lakshmi, Vijaya & Thyagarajan, 2015).

En el presente trabajo se sintetiza la espinela $ZnCr_2O_4$ por combustión en solución, obteniendo un compuesto de naturaleza amorfa, y a partir de tratamientos térmicos se obtienen fases cristalinas, evaluando la fase espinela y estudiando su coexistencia con estructuras cristalinas, tales como los óxidos ZnO y Cr_2O_3 , esto con el fin de buscar una explicación a los fenómenos correlacionados que se presentan en las estructuras tipo espinela (Gabal, Al Angari, 2009; Borhan, Vasile, Mircea & Palamaru, 2014).

Materiales y métodos

La síntesis de la espinela $ZnCr_2O_4$ se realizó por el método de combustión en solución empleando $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, como agentes oxidantes y NH_2CH_2COOH (glicina) como reductor o combustible. Mediante una mezcla estequiométrica de los precursores metálicos en agua destilada, se pudo generar una ignición estable y a bajas temperaturas de activación. Inicialmente se calentó a 60° y agitó a 100 rpm, aproximadamente, durante 40 minutos. Luego de observar formación del gel, se incrementó la temperatura $120^\circ C$ para evaporar la cantidad remanente de agua, y finalmente se elevó la temperatura a $160^\circ C$ para inducir la ignición. Luego de la combustión, se obtuvo un polvo fino de

coloración verdosa, característico de los pigmentos cerámicos de cromo. Luego de la síntesis, se realizaron tratamientos térmicos de 750, 850 y $950^\circ C$ durante 4 horas.

Los análisis termogravimétricos (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron con un analizador térmico NETZSCH referencia STA 409 CD, en un rango de temperatura entre 25 y $1000^\circ C$, con tasas de calentamiento de $10^\circ C/min$ y en atmósfera de oxígeno. El análisis estructural se realizó empleando un difractómetro de doble círculo multipropósito X-pert-Pro PANanalytical. Los estudios fueron realizados mediante difractogramas $\theta - 2\theta$ en la geometría Bragg-Brentano con radiación $Cu - K_\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm). La morfología de las muestras policristalinas fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio SEM – EDX JEOL JSM – 5910LV detectores BES (electrones retroproyectados), con una aplicación de 12kV para la generación de imágenes y a una distancia de trabajo de 10mm. Para comparar el análisis térmico experimental se empleó el software termodinámico FactSage®, que permitió obtener el diagrama de fases del compuesto.

Resultados

La figura 1 muestra imágenes de microscopía de barrido de la espinela $ZnCr_2O_4$, con morfología porosa en la muestra (figura 1-a), lo cual es característico de la reacción por combustión en solución; esto es asociado a la formación de gases durante la combustión. La figura 1-b muestra la presencia de aglomerados de tamaño uniforme, debido a la homogeneización de la presión durante la combustión y a un gradiente de temperatura aproximadamente uniforme durante la ignición.

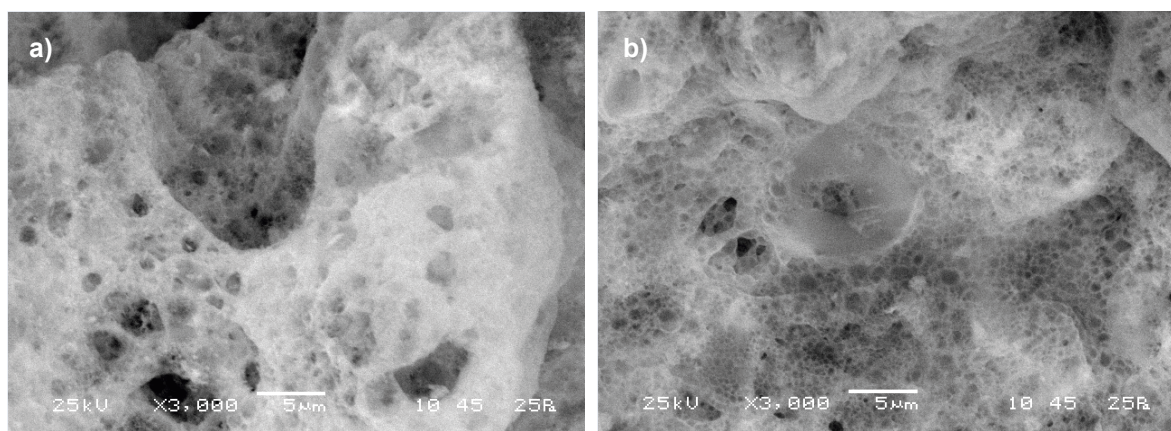


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM de muestras

Fuente: El autor

En la figura 2 se puede observar un espectro EDS para el compuesto sintetizado; se nota claramente solo la presencia de Zn y Cr como metales en el interior la estructura y se descarta la presencia de metales sustitucionales. Además de los elementos

presentes en el compuesto, se puede apreciar una significativa presencia de carbono, lo cual corresponde a la materia orgánica residual luego de la combustión.

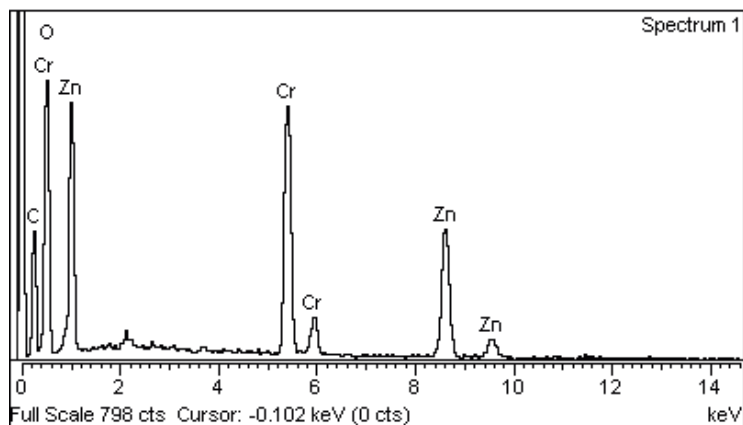


Figura 2. Espectro EDS del compuesto

Fuente: El autor

Luego de definir la composición del compuesto sintetizado, se hizo un análisis termogravimétrico (figura 3), en el cual se pudo observar una pérdida de masa del orden de 3.5 % alrededor de 200 °C, lo cual corresponde a la evaporación del agua remanente en el compuesto. Entre 200 y 600 °C

hay una pérdida de masa del orden de 17 %, debido a la descomposición de materia orgánica luego de la combustión en solución. De acuerdo con el análisis termogravimétrico, se puede evidenciar la estabilización másica en función de la temperatura a partir de 600 °C hasta 800 °C.

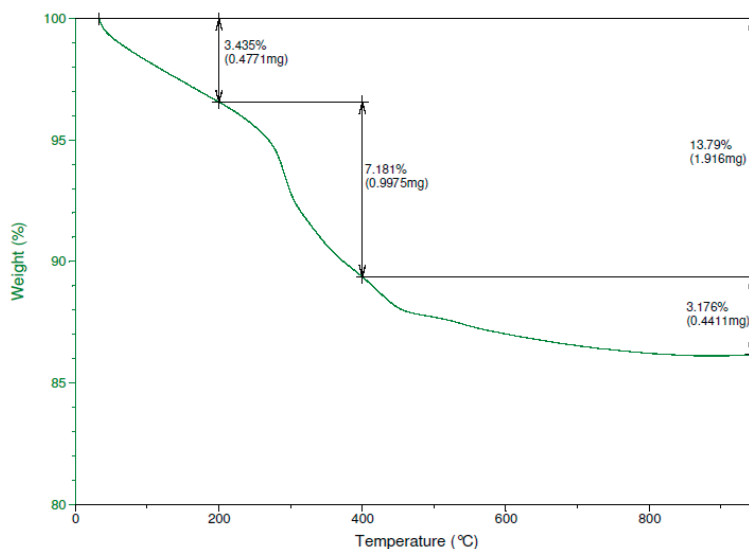


Figura 3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Fuente: El autor

Con el fin de complementar el análisis termogravimétrico, se realizó un análisis calorimétrico diferencial de barrido (figura 4), en el cual se corrobora alrededor de 200 °C un evidente cambio de pendiente asociado a la evaporación de agua, y alrededor de

600 °C un máximo de emisión calorimétrica, debido posiblemente a la descomposición de materia orgánica, para finalmente presentarse la formación de la estructura cristalina hasta 1200 °C.

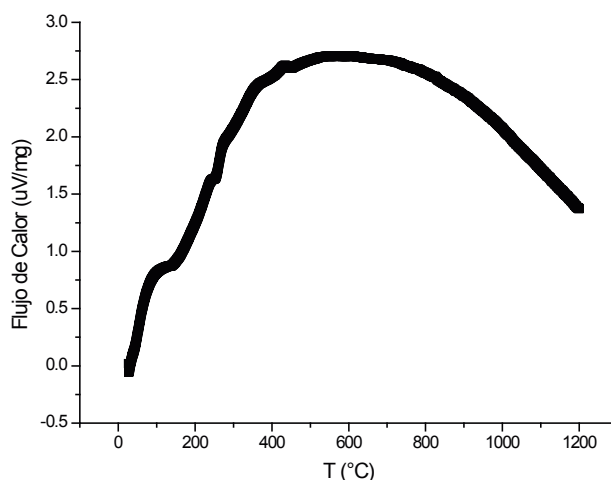


Figura 4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Fuente: El autor

En la figura 5, se pueden apreciar los espectros de difracción de rayos X del compuesto luego de la síntesis y luego de tratamiento térmico a 750, 850 y 95 °C. En el difractograma de la muestra sin calcinar se observa que no existe formación de fase, pero se evidencia la tendencia definida por los picos

correspondientes a la fase espinela. De acuerdo con los espectros de difracción se puede apreciar que las muestras calcinadas presentan formación de estructura tipo espinela, y formación de fases secundarias, las cuales corresponden a cincita (ZnO) y cromita (Cr_2O_3).

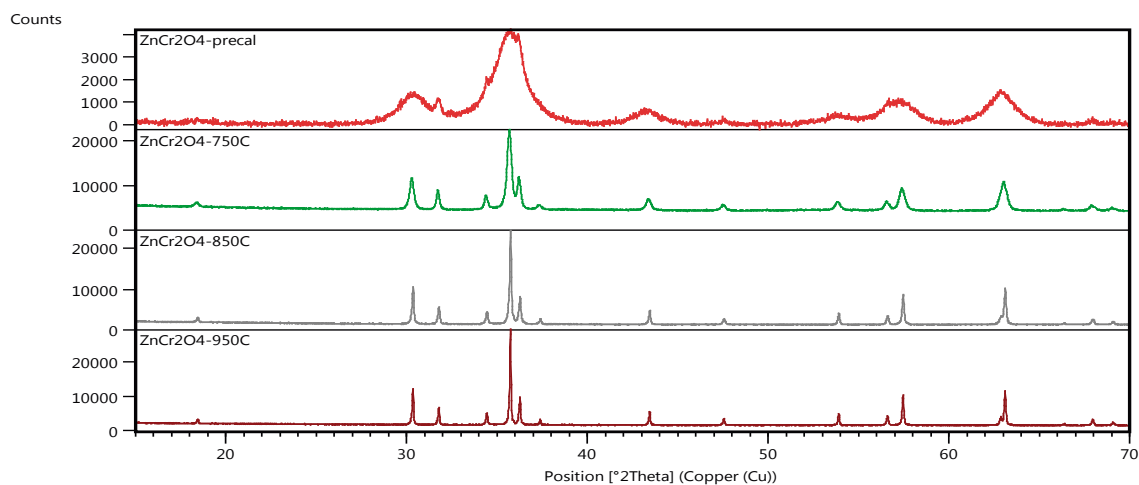


Figura 5. Espectros de difracción de compuesto precaldado y con tratamiento térmico a 750, 850 y 950 °C

Fuente: El autor

Discusión

La coexistencia de la fase espinela, la cincita y lacromita corresponde posiblemente a la presencia no estequiométrica de precursores metálicos, debido a la cantidad de impurezas presentes luego de la ignición, lo que genera un desequilibrio en la formación de la estructura debido a la no ocupación octaédrica de los cationes Cr^{3+} ; por lo tanto, se presenta la oxidación del cromo en el estado de oxidación +3, formando así la estructura Cr_2O_3 . La no formación definitiva de la fase espinela por la formación de la cromita genera un exceso de cinc (Zn^{2+}), es decir, que bajo condiciones de alta temperatura y en presencia de oxígeno se consolida la formación de la cincita.

Con el fin de analizar la estabilidad de la fase conformada por el sistema Zn - Cr - O, se hace una simulación del diagrama de fases empleando el software FactSage® (figura 6). En el diagrama de fases se puede apreciar claramente la inestabilidad de la fase espinela $ZnCr_2O_4$, ya que la obtención de la fase se alcanza para un rango estrecho de concentración metálica y altas temperaturas para la obtención de esta. De acuerdo con el diagrama, se aprecia claramente que es común encontrar la coexistencia de la fase espinela con las fases Cr_2O_3 y ZnO , lo cual se pudo corroborar previamente con el análisis estructural a partir de los difractogramas.

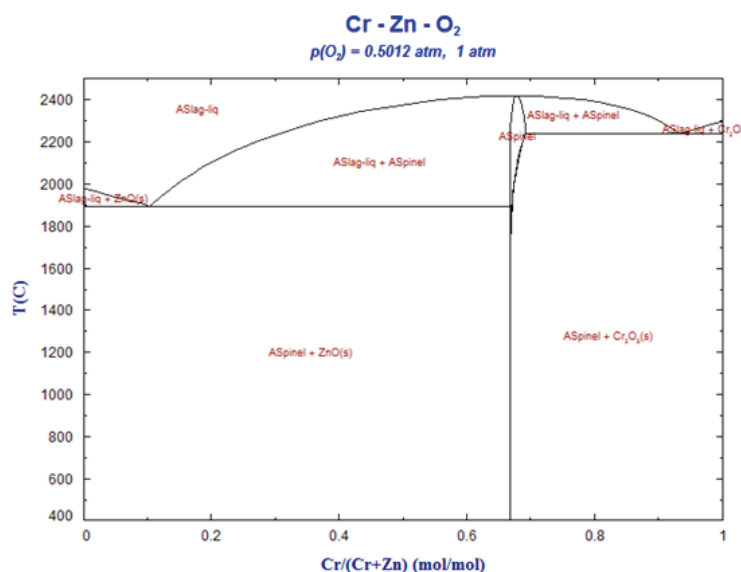


Figura 6. Diagrama de fases de sistema Zn - Cr - O

Fuente: El autor

Conclusiones

A través del método de combustión en solución se obtiene una estructura no cristalina conformada por Zn, Cr y O, confirmándose la presencia de C asociado al componente orgánico luego de la combustión. A partir de la caracterización térmica, se pudo concluir que la pérdida de masa y la estabilización a partir de 600°C se pueden interpretar como la formación de la estructura cristalina, y con ello, a partir de tratamientos térmicos de 750, 850 y 950 °C, se pudo comprobar el ordenamiento para tres fases: ZnO , Cr_2O_3 y $ZnCr_2O_4$. La formación de fases diferentes a la

espinela corresponde a gradientes de concentración catiónica, alcanzando con ello la estabilidad mediante la formación de nuevas estructuras por su oxidación.

Referencias bibliográficas

- Bayhan, M.; Hashemi, T. & Brinkman, A.W. (1997). Sintering and humidity-sensitive behaviour of the $ZnCr_2O_4$ - K_2CrO_4 ceramic system. *J. Mater. Sci.* 32, 6619-6623.
- Borhan, A.; Vasile, A.; Mircea, I. & Palamaru, N. (2014). Cr^{3+} and Al^{3+} co-substituted zinc ferrite:

- Structural analysis, magnetic and electrical properties. *Polyhedron*, 70, 110–118.
- Chavarriaga, E. y Restrepo, O. (2015). *Scientia et Technica*, 20, 234–239.
- Gabal, Y.; Al Angari, M. (2009). Effect of chromium ion substitution on the electromagnetic properties of nickel ferrite. *Materials Chemistry and Physics*, 118, 153–160.
- Guilhaume, N. & Primet, M. (1994). Catalytic combustion of methane: copper oxide supported on high-specific-area spinels synthesized by a sol–gel process. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 90, 1541–1545.
- Hamed, A.; Fitzgerald, A.; Wang, L.; Gueorguieva, M.; Malik, R.; Melzer, A. (2013). Synthesis, characterization and surface modification of ZnCrFeO₄ nanoparticles. *Materials Science and Engineering C*, 33, 1623–1628.
- Lakshmi, M.; Vijaya, K. & Thyagarajan, K. (2015). An investigation of structural and magnetic properties of Cr–Zn ferrite nanoparticles prepared by a sol–gel process. *J Nanostruct Chem*. 5, 365–373.
- Lv, X.; Chen, Y.; Ye, S.; Yin, J. & Cheng, M. (2009). Rice hull/MnFe₂O₄ composite: preparation, characterization and its rapid microwave-assisted COD removal for organic wastewater. *J. Hazard. Mater*, 171, 634–639.
- Marinkovic, Z. V.; Mancic, L.; Vulic, P. & Milosevi, O. (2005). Microstructure characterization of mechanically activated ZnO–Cr₂O₃ system. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2081–2093.
- Massoth, F. y Scarpiello, D. (1971). Catalyst Characterization Studies on the Zn-Cr-Fe Oxide System. *Journal of catalysis*, 21, 294–302
- Niu, X.; Du, W. & Du, W. (2004). Preparation and gas sensing properties of ZnM₂O₄ (M = Fe, Co, Cr). *Sensors and Actuators B*. 99, 405–409.
- Pokhrel, S.; Jeyaraj, B. & Nagaraja, K. S. (2003). Humidity-sensing properties of ZnCr₂O₄–ZnO composites. *Mater. Lett.* 57, 3543–3548.
- Yazdanbakhsh, M.; Khosravi, I.; Elaheh, K. & Goharshadi, A. (2010). Fabrication of nanospinel ZnCr₂O₄ using sol–gel method and its application on removal of azo dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 684–689.
- Zhang, H.T. & Chen, X.H. (2003). Synthesis and characterization of nanocrystallite ZnCrFeO₄. *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 992–995.