

SÍNTESIS HIDROTERMAL DE NANOMATERIALES

**Claudia Jazmín Bahena Martínez^{1,2}, Nayely Torres Gómez³,
Domingo Ixcóatl García Gutiérrez⁴, Alfredo Rafael Vilchis Néstor²**

¹Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México Paseo Colón y Tollocan, Toluca, 50110, México.

²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, CCIQS UAEM-UNAM, San Cayetano, Toluca - Atlacomulco, 50200, Toluca de Lerdo, México.

³Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Toluca, 52149, México.

⁴Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 66455, México.

bahenamcj@outlook.com, nash.togoz@gmail.com, domingo.garciagt@uanl.edu.mx,
arvilchisn@uaemex.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.409.09>

Bahena Martínez, C. J., Torres Gómez, N., García Gutiérrez, D. I., & Vilchis Néstor, A. R. (2022). Síntesis hidrotermal de nanomateriales. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 239-280). Barcelona, España: OmniaScience.

Resumen

El término “hidrotermal” tiene su origen en la geología, hace alusión a la formación de determinadas rocas y minerales por acción del agua en condiciones de alta presión y temperatura, así la síntesis hidrotermal de nanomateriales se refiere a la formación de una enorme cantidad de compuestos con una gran variedad de morfologías y tamaños en condiciones de temperatura y presión elevadas (Sōmiya & Roy, 2000).

Este método consiste en colocar los precursores en agua dentro de un sistema cerrado, para posteriormente ser llevado a temperaturas superiores a 100°C y mantenerlo así durante un periodo de tiempo determinado (Suchanek & Riman, 2006). Existen variantes de este método en donde se utiliza algún otro solvente diferente del agua (síntesis solvotermal), y algunas otras en donde la síntesis hidrotermal se combina con otros métodos, como microondas, para mejorar las condiciones de reacción (Suchanek & Riman, 2006).

La síntesis hidrotermal ha sido uno de los métodos más empleados en la obtención de nanomateriales debido a la versatilidad de compuestos que se pueden formar, a la diversidad de morfologías y tamaños, la dependencia del producto final con las condiciones empleadas, así como la facilidad para variarlas y la simplicidad del proceso en sí; otra gran ventaja es que se pueden obtener materiales cristalinos, lo que evita la necesidad de tratamientos adicionales. Lo anterior es posible debido a las elevadas condiciones de presión y temperatura que favorecen la reactividad y solubilidad entre reactantes que en condiciones normales no son suficientes para llevar a cabo la reacción. Sin embargo, para poder controlar adecuadamente las características del material, es de suma importancia comprender las variables más influyentes en la síntesis para ajustar las condiciones para propiciar la formación del material deseado (Sōmiya & Roy, 2000).

En este capítulo se presentan las bases del método hidrotermal y/o solvotermal, su aplicación en la síntesis de materiales y la influencia de las variables de síntesis (temperatura, tiempo de reacción, precursor, disolvente, entre otros) en la formación de nanomateriales; de manera extensa se muestran estudios del efecto de la temperatura en la formación de nanoestructuras de ZnS y Fe₃O₄. En dichos estudios se muestra de manera clara la gran dependencia de las estructuras obtenidas con los parámetros mencionados, los cambios observados son evidencia de la gran variedad de materiales que es posible obtener con este método a partir de la fácil variación de condiciones empleadas, así como de la posibilidad de diseñar materiales optimizados, esto gracias a que, de conocer el efecto de cada parámetro en la síntesis, es posible adecuar las condiciones para propiciar la formación de materiales con características específicas.

Palabras clave

Síntesis hidrotermal, nanomateriales, síntesis solvotermal, reactividad, solubilidad, reactantes.

1. Definición

El término “hidrotermal” fue empleado por primera vez por el geólogo Sir Roderick M Urchison para referirse a las condiciones de alta presión y temperatura en zonas con agua, que condujeron a la formación natural de minerales (Sōmiya & Roy, 2000).

En ciencia de materiales, la síntesis hidro-solvotermal se refiere a la inducción de reacciones químicas en presencia de un disolvente dentro de un sistema cerrado, esta inducción se realiza mediante el calentamiento del sistema hasta temperaturas que sobrepasan el punto de ebullición del disolvente y se mantiene así durante un periodo de tiempo determinado, esto genera condiciones de alta presión y temperatura que promueven la reacción (Li, Wu & Wu, 2016). Así los productos de la síntesis hidro-solvotermal se forman directamente en la solución para después obtenerse como precipitado, con este método se pueden producir materiales que presenten características muy variadas en composición, estequiometría, cristalinidad, morfología y tamaño. La gran ventaja de este método es que los parámetros de la síntesis (como temperatura, pH, aditivos, tiempo de reacción o grado de llenado) se pueden variar fácilmente para adecuar las condiciones de reacción y con ello tener control sobre las características finales del material (Sōmiya & Roy, 2000).

La síntesis se denomina “hidrotermal” cuando el disolvente empleado es agua, por el contrario se denomina “solvotermal” cuando se usa un medio no acuoso. Hablando específicamente de la síntesis hidrotermal, ésta se lleva a cabo a temperaturas superiores a 100 °C y a más de 1 bar de presión, sin embargo, se hace distinción entre la síntesis realizada entre $100\text{ °C} < T < 200\text{ °C}$, denominada síntesis hidrotermal suave, y la síntesis hidrotermal se verá realizada a $T > 200\text{ °C}$, ambas bajo presiones autógenas (Rabenau, 1985; Whittingham, 1996; Suchanek & Riman, 2006). En cuanto a la síntesis solvotermal los disolventes empleados pueden ser muy variados, los más comunes son solventes orgánicos como alcoholes, glicoles, tolueno y oleilamina (Li et al., 2016; Suvaci & Özel, 2020). Debido a que estas sustancias suelen poseer puntos de ebullición más bajos que el agua, la temperatura para llevar a cabo la síntesis puede ser más baja que por el método hidrotermal. Generalmente se recurre a este método de síntesis cuando los precursores no alcanzan la solubilidad requerida en el medio acuoso, cuando el agua afecta o reacciona con el producto o cuando el propio disolvente participa en la reacción (Rabenau, 1985; Li et al., 2016).

Otra ventaja de la técnica hidro-solvothermal es que se puede hibridar con otras técnicas para mejorar el control de las condiciones inducidas y con ello la fabricación de materiales nuevos y de mayor calidad; especialmente se ha recurrido a la hibridación de la técnica hidrotermal con microondas ya que esto permite, principalmente, controlar con mayor precisión la temperatura de reacción e inducir el calentamiento con mayor homogeneidad. Sin embargo, también se ha combinado con otras técnicas como electroquímica, ultrasonido, mecanoquímica, radiación óptica y prensado en caliente (Suchanek & Riman, 2006).

2. Historia

El método hidrotermal surgió del deseo de los geólogos por diseñar un método reproducible y con condiciones controlables que se aproximaran a las condiciones en que los minerales se habían formado en la naturaleza (Morey, 1953; Rabenau, 1985). Así en 1839, el químico alemán Robert Wilhelm Bunsen realizó la primera síntesis hidrotermal de cristales de carbonato de bario y carbonato de estroncio (Rabenau, 1985; Feigelson, 2004); luego, en 1845, Schafhault obtuvo cristales de cuarzo tras la transformación de ácido silícico recién precipitado en un digestor de Papin (Rabenau, 1985; Sahin, 2004). Años más tarde, Senarmont investigó la síntesis de varios sólidos cristalinos en el agua sobrecalentada sellados en ampollas de vidrio dentro de cañones de pistola soldados que eran calentados hasta irradiar (Morey, 1953). Posteriormente la introducción de aleaciones termoestables y resistentes a la corrosión permitieron el desarrollo de un nuevo prototipo de “sistema cerrado” por George W. Morey, que consistía en un autoclave revestido de un metal inerte como plata, oro o platino, resistente a presiones de hasta 800 bar; más tarde Percy W. Bridgman diseñó un sello para contener soluciones a presiones de hasta 7 Kbar, ambos aportes condujeron al diseño de autoclaves para alta presión que se usan hoy en día (Rabenau, 1985; Feigelson, 2004).

Aunque al principio el interés era la preparación artificial de minerales (Morey, 1953), después de la segunda guerra mundial, la síntesis hidrotermal tomó un nuevo rumbo en la preparación, principalmente, de cristales con alto grado de pureza y propiedades físicas interesantes de tamaño suficientemente grande para su estudio y aplicación (Rabenau, 1985; Cundy & Cox, 2005; Li et al., 2016). No fue sino hasta principios de la década de 1990, que este método comenzó a emplearse para el estudio de materiales a nanoescala, esto debido al gran avance en

los estudios de la síntesis hidrotermal para controlar el tamaño de los cristales y por la disposición de técnicas para caracterizar nanomateriales como la aparición de los microscopios de alta resolución. Fue en esta misma década que surgieron los sistemas solvotermales y comenzaron a usarse variantes de reactores diseñados para requisitos específicos (Li, et al., 2016). Desde entonces el método hidrotermal ha tomado gran relevancia en la síntesis de nanomateriales gracias a las grandes ventajas que posee como bajo costo, fácil variación de los parámetros no necesita pasos adicionales, emplea agua, opera a baja temperatura, es posible la producción industrial a gran escala, entre otros (Suvaci & Özel, 2020).

3. Instrumentación

Actualmente, la síntesis hidrotermal se lleva a cabo dentro de recipientes de reacción cerrados denominados “autoclaves” o “ reactores”, estos contenedores deben ser capaces de soportar las altas presiones y temperaturas que involucra la síntesis, así como las condiciones corrosivas de la solución en reacción, además de minimizar el riesgo de contaminación en el producto de reacción. Para soportar las condiciones corrosivas en la síntesis se puede recurrir a revestimientos en el interior del reactor que suelen ser de teflón, platino, oro o plata, aunque es más usual el uso de un recipiente adicional (comúnmente de teflón) que alberga la disolución y se coloca dentro del reactor con la finalidad de protegerlo (Rabenau, 1985; Li et al., 2016).

Debido a las condiciones extremas en que se desarrolla la síntesis hidrotermal, es de suma importancia considerar las propiedades de la reacción para la elección del material del reactor y revestimiento. El teflón es el contenedor más adecuado para la síntesis hidrotermal ya que es estable en medios ácidos, neutros y alcalinos, incluyendo al ácido fluorhídrico, estos se pueden usar hasta los 200 °C y 200 bar, además, con el aumento de la temperatura el teflón se expande por lo que se crea un sellado hermético al estar contenido dentro del reactor; sin embargo, es un material que tiende a ser poroso, por lo que por encima de 150 °C se debe considerar el comportamiento de fluencia (Suvaci & Özel, 2020). En el caso de los reactores, se suelen usar metales dúctiles, por lo que es importante considerar la fragilización del reactor por hidrogeno, esto sucede debido a la migración del hidrogeno a través del revestimiento hasta llegar a la red del autoclave donde reside intersticialmente entre los átomos metálicos, esto provoca disminución en la ductilidad y resistencia a la tracción por lo que se puede agrietar (Rabenau, 1985).

También se deben estimar las presiones generadas por la síntesis y deben ser controladas por debajo de la resistencia de los materiales del autoclave. Actualmente existen reactores diseñados para requisitos específicos como reactores discontinuos o de flujo (Li et al., 2016).

4. Variables de la Síntesis Hidrotermal

En los inicios de la técnica hidrotermal para la obtención de materiales se solía recurrir a ensayos de prueba-error para encontrar las condiciones apropiadas que propiciaran la formación del material deseado, sin embargo, este método requiere de mucho tiempo y gasto en energía y reactivos. Es por ello por lo que es de gran importancia comprender los fenómenos que ocurren dentro de la síntesis hidrotermal y el efecto que conlleva la variación de cada parámetro para así adecuar las condiciones que promuevan la obtención del material deseado e incluso de nuevos materiales (Suchanek & Riman, 2006).

Así, características como la morfología, tamaño, fase cristalina o nivel de agregación por mencionar algunos, se pueden controlar ajustando las variables de la síntesis, estas variables se clasifican en dos tipos, las variables termodinámicas y las variables cinéticas (Suchanek & Riman, 2006).

4.1. Variables Termodinámicas

Las variables termodinámicas como la temperatura, p H, concentración, y aditivos permiten controlar:

- Las tasas generales de nucleación y crecimiento de cristal con lo que a su vez es posible controlar el tamaño (Suchanek & Riman, 2006).
- La tasa de crecimiento competitivo a lo largo de las principales direcciones cristalográficas que permite controlar la morfología (Suchanek & Riman, 2006).
- La participación de aditivos también permite controlar la morfología ya que estos pueden absorberse en determinadas caras cristalográficas inhibiendo su crecimiento o por su afinidad a disolventes específicos que les permitirán regular la solubilidad (Suchanek & Riman, 2006).

4.2. Variables Cinéticas

Por otro lado, las variables cinéticas involucran la presencia o ausencia de agitación y la velocidad, lo que tiene influencia significativa en el tamaño y forma de partícula. Esto es atribuido al cambio en la agitación durante el crecimiento de los cristales que modifica la probabilidad de nucleación espontánea, lo que a su vez tiene impacto en las heterogeneidades de sobresaturación y en la tasa de crecimiento (Suchanek & Riman, 2006). Así mismo la agitación en la reacción hidrotermal permite minimizar el gradiente de concentración en el interior (Li et al., 2016).

5. Consideraciones en las Variables de la Síntesis Hidrotermal

5.1. Precursores

Al elegir las sales de partida se debe considerar el papel de los iones liberados en la reacción ya que pueden influir en la pureza, el tamaño y la morfología; otro punto es que se deben priorizar los productos químicos fáciles de manejar y compuestos que reaccionen fácilmente para formar el producto (Suvaci & Özel, 2020).

5.2. Mineralizadores

Son sustancia de transporte que se usan para ajustar el p H y aumentar la solubilidad de un compuesto formando complejos con el material cristalino, lo que permite acelerar la velocidad de nucleación. Los mineralizadores pueden ser sales, ácidos y bases de bajo punto de fusión, cuya solubilidad aumenta aún con el aumento de la temperatura (Li et al., 2016; Suvaci & Özel, 2020).

5.3. Aditivos

Son sustancias que se agregan en concentraciones relativamente bajas con diferentes fines, principalmente para dirigir la forma y tamaño de nanopartículas, promover su dispersión, prevenir la aglomeración y estabilizar la carga superficial de las nanopartículas (Chen, Jiao & Cheng, 1999; Li et al., 2016; Suvaci & Özel, 2020).

5.4. Agua

El agua es el disolvente más empleado en la síntesis hidrotermal debido a su abundancia, no toxicidad y su capacidad de solubilizar sales polares (Li et al., 2016). Durante la síntesis hidrotermal el agua puede comportarse como un solvente o bien participar en la reacción como un componente químico, las propiedades del agua varían con la presión y la temperatura especialmente por encima del punto crítico, por ejemplo, a presiones y temperaturas altas, si la densidad del agua es lo suficientemente alta, los compuestos apolares pueden ser miscibles en ella, así su polaridad se puede controlar únicamente con la variación de estos parámetros lo que le da ventaja sobre otros solventes (Sahin, 2004; Li et al., 2016).

5.5. Punto Crítico

El punto crítico de una sustancia se refiere a las condiciones en las que las densidades de la fase líquida y de la fase gaseosa se igualan, tales condiciones corresponden a la presión crítica y temperatura crítica. Así, cuando una sustancia sobrepasa su punto crítico, no se encuentra en estado líquido ni gaseoso, sino que existe en el estado de la materia denominado “fluido supercrítico”.

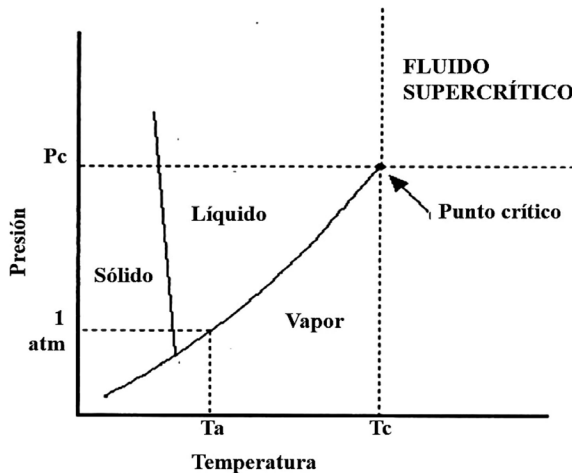


Figura 1. Diagrama del punto crítico del agua (Sahin, 2004)

En la Figura 1 se muestra el diagrama de fases del agua en función de su temperatura y presión, el punto crítico se ubica a 374 °C (temperatura crítica o T_c) y 221 bar (presión crítica o P_c), por encima de estas condiciones se señala el estado de fluido supercrítico, si bien este estado no corresponde a la fase líquida ni gaseosa, puede mostrar simultáneamente propiedades de ambas (Li et al., 2016; Darr, Zhang, Akwana & Weng, 2017).

Las propiedades del agua supercrítica son intermedias entre las de un gas y un líquido, esto debido al equilibrio entre la densidad de ambas fases, es decir, en un sistema cerrado, a medida que la presión y temperatura aumenta, la densidad del líquido disminuye mientras que la densidad del gas aumenta, eso continua así hasta un punto crítico en donde la densidad de ambas fases es la misma y por tanto ya no es posible distinguir una fase de otra, en cambio el estado el líquido supercrítico posee propiedades de ambas fases simultáneamente (Sahin, 2004).

En soluciones acuosas la presión de vapor es menor que en el agua pura, por lo que el punto crítico se desplaza a temperaturas mayores, por lo que no es posible distinguir entre sistemas subcríticos y supercríticos ya que hay una gran cantidad de soluciones en las que la temperatura crítica usualmente no se conoce (Rabenau, 1985).

El estado supercrítico del agua puede variar fácilmente la velocidad y el equilibrio de reacción a partir de cambiar la constante dieléctrica y la densidad del disolvente con presión y temperatura. Adschiri, Hakuta y Arai (2000) concluyen que la síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas conlleva la obtención de partículas ultrafinas con morfología controlable.

5.6. Disociación

El producto iónico del agua aumenta bruscamente con la presión y la temperatura, a 1000 °C y 150-200 kbar el agua está completamente disociada en iones H_3O^+ y OH^- comportándose como una sal fundida (Rabenau, 1985). La constante de ionización del agua aumenta rápidamente con el aumento de la presión y temperatura promoviendo la hidrólisis y las velocidades de reacción.

5.7. Constante Dieléctrica

El agua ha sido ampliamente usada en la preparación de soluciones debido a su alta constante dieléctrica (78 a temperatura ambiente) que favorece la disolución de sales polares (Li et al., 2016). Sin embargo, este valor se mantiene solo en una pequeña región de temperaturas bajas y altas densidades, ya que tiende a disminuir con la temperatura y aumenta con la presión como se muestra en la Figura 2 (Rabenau, 1985; Li et al., 2016).

Específicamente, por debajo del punto crítico, la constante dieléctrica es fuertemente dependiente de la variación de temperatura disminuyendo conforme esta incrementa, sin embargo, por encima del punto crítico, la dependencia de la constante dieléctrica se inclina hacia la presión del sistema, de manera que a mayor presión la constante dieléctrica aumenta (Darr et al., 2017). Sobre este último punto, es importante mencionar que la variación en la presión produce cambios bruscos en la densidad en la región compresible, por lo que un aumento en la densidad se puede relacionar con aumento en la constante dieléctrica (Sahin, 2004). Los cambios que se generan en esta propiedad son drásticos, la constante dieléctrica puede llegar a disminuir hasta 2 por encima del punto crítico, esta disminución puede atribuirse a que las condiciones extremas

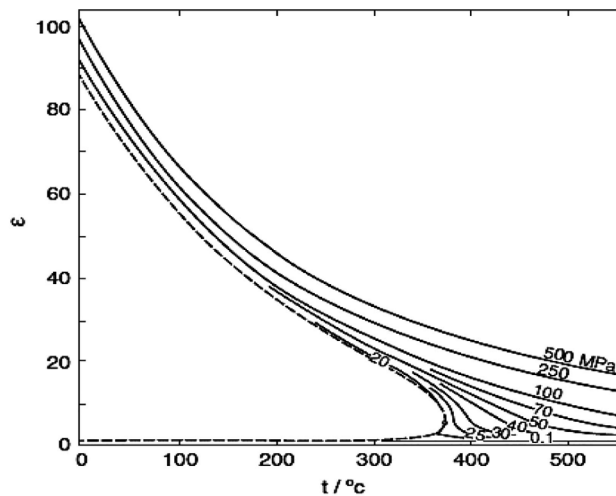


Figura 2. Variación de la constante dieléctrica del agua a diferentes condiciones de temperatura y presión (Li et al., 2016)

de reacción promueven la ruptura de enlaces de hidrogeno (Darr et al., 2017). Así, en condiciones de alta presión y temperatura(pero debajo del punto crítico) la disminución de la constante dieléctrica del agua afecta sus propiedades para actuar como disolvente por lo que los electrolitos que están completamente disociados en condiciones normales tenderán a asociarse con el aumento de temperatura, para un gran número de sustancias esta transición ocurre entre 200 y 500 °C (Rabenau, 1985).

5.8. Densidad

En la Figura 3 se muestra el comportamiento de la densidad del agua a diferentes condiciones de presión y temperatura, se puede observar una tendencia general de aumentar con la presión y disminuir con la temperatura (Rabenau, 1985). Sin embargo, por encima de la temperatura crítica, la disminución de la densidad es particularmente alta y fuertemente dependiente de la presión (Darr et al., 2017).

En un sistema hidrotermal la disminución de la densidad provoca a su vez que disminuya la viscosidad, la constante dieléctrica y por ende la solubilidad del material mientras que al mismo tiempo permite que el coeficiente de difusión aumente.

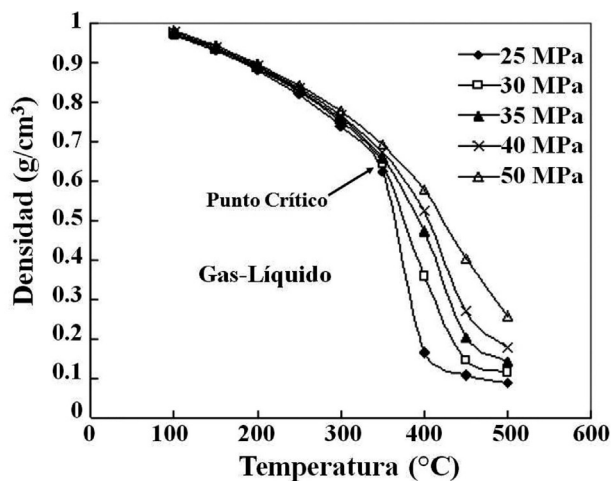


Figura 3. Diagrama temperatura-densidad del agua (Hayashi & Hakuta, 2010)

5.9. Solubilidad

En la síntesis hidrotérmal, las reacciones de los materiales de partida tienen lugar en el medio líquido por lo que es necesario que los precursores sean solubles, así mismo, el grado de solubilidad resulta determinante para llegar al punto de sobresaturación y posteriormente a la nucleación (Rabenau, 1985; Suvaci & Özel, 2020). La solubilidad está determinada en gran medida por las propiedades de los disolventes, principalmente el p H, densidad y constante dieléctrica, aunque también depende de la concentración del soluto (Adschiri et al, 2000; Li et al., 2016). Así, resulta importante considerar los cambios que ocurren en la solubilidad durante todo el proceso de reacción como consecuencia de las variaciones inducidas por el aumento de presión y temperatura en las variables (Suvaci y Özel, 2020). Para llevar a cabo la reacción es necesaria una solubilidad mínima de entre el 2 y 5 % para el componente menos soluble. Sin embargo, se puede recurrir al uso de mineralizantes, como ácidos o bases, que permitan aumentar la solubilidad a través de la formación de complejos (Rabenau, 1985).

5.10. Sobresaturación

La sobresaturación ocurre cuando en una solución se excede el límite de soluto que el medio puede disolver; aunque la síntesis hidrotérmal parte de una disolución insaturada, las condiciones de reacción (alta presión y temperatura) reducen la solubilidad del medio provocando la sobresaturación, lo que resulta en la formación de núcleos del producto cristalino. Es por lo anterior que la maximización de la sobresaturación promueve el incremento en la tasa de nucleación, lo que a su vez conlleva a la formación de nanopartículas más pequeñas (Li et al., 2016; Darr et al., 2017).

5.11. Viscosidad

Otra propiedad que se modifica en la síntesis hidrotérmal es la viscosidad, esta tiende a disminuir con el aumento de la temperatura y, como se mencionó anteriormente, con la disminución de la densidad. Los cambios también son drásticos, en condiciones de 500 °C y 100 bar, la viscosidad del agua es solo el 10 % de su viscosidad a condiciones normales (Rabenau, 1985). El grado de viscosidad influye fuertemente en la tasa de transferencia de masa por lo que a medida que

esta disminuye y permite mayor movilidad de moléculas e iones en la solución, aumentando así la difusividad y acelerando el crecimiento de los cristales (Sahin, 2004).

5.12. Difusividad

El coeficiente de difusividad se ve afectado principalmente por la densidad y la viscosidad, de manera que aumenta con la temperatura y disminuye con la presión (Rabenau, 1985).

Esta propiedad está relacionada con el transporte de masa por lo que un aumento en la difusividad significa que promueve la movilidad de moléculas y iones permitiéndoles migrar más rápido a otras zonas de la solución (Rabenau, 1985). En la síntesis hidrotermal, el aumento en la movilidad de iones y moléculas promueve la formación del producto cristalino, ya que, al momento de la disociación de los precursores, los iones pueden migrar rápidamente en la solución disminuyendo así la probabilidad de asociación y promoviendo la interacción con otros iones o moléculas que conllevan a la formación del compuesto deseado. Una vez iniciado el proceso de nucleación, la rápida movilidad de los iones y moléculas incrementa su posibilidad para reaccionar con los cristales ya formados por lo que la velocidad de crecimiento de los cristales es mayor. En condiciones supercríticas la difusividad aumenta en al menos un orden de magnitud en comparación con las condiciones normales, mientras que por debajo del punto crítico, la velocidad y el transporte de masa depende fuertemente de la temperatura, por lo que las variaciones en la presión no inducen cambios significativos.

5.13. Grado de Llenado

El grado de llenado del autoclave también tiene influencia importante en la síntesis hidrotermal, el cambio más evidente es quizá en la presión ya que esta dependerá, además de la temperatura, del volumen de solución que se agregue al reactor (Figura 4) (Suvaci & Özel, 2020).

Por otro lado, el grado de llenado también determina la fase (líquido o gaseoso) que predomina en el sistema a diferentes temperaturas por debajo del punto crítico. Como se muestra en la Figura 5, cuando el llenado es del 32 %, las dos

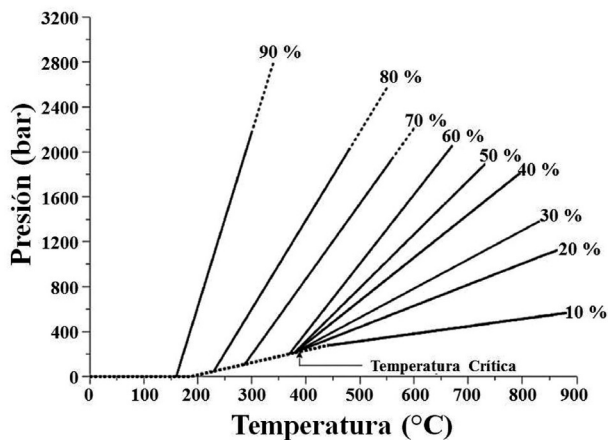


Figura 4. Presión del agua en función de la temperatura, con el factor de llenado (grado de llenado) del autoclave como parámetro (Walton, 2002)

fases se encuentran en equilibrio por lo que ningunapredomina, sin embargo, si el llenado es mayor a este porcentaje, conforme incremente la temperatura la fase líquida será cada vez mayor, mientras que con llenado menor al 32 %, el resultado se invierte por lo que al incrementar la temperatura la fase predominante es la

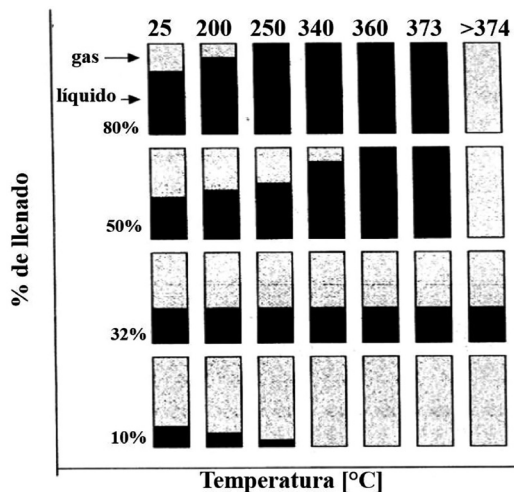


Figura 5. Fase predominante del agua a diferentes temperaturas en función del grado de llenado del autoclave (Sabin, 2004)

gaseosa, es importante hacer hincapié en que esto es válido solo en condiciones por debajo el punto crítico (Rabenau, 1985). En la práctica, el grado de llenado suele ser entre 50 y 80% con lo que se llega a presiones de entre 200 y 300 bar, los grados de llenados bajos se suelen usar en procesos de deshidratación (Rabenau, 1985).

5.14. Tiempo

El tiempo en una reacción puede variarse para controlar el tamaño de partícula, en reacciones hidrotermales a baja temperatura con tasas de crecimiento lentas se promueve la formación de cristales de alta calidad con baja concentración de defectos, por lo que el tiempo puede ser empleado como una variación para distintos tamaños de partícula (Sahin, 2004; Shan, Liu, Chen, Zhang, Cui, Hong et al., 2021).

6. Formación de Cristales

A grandes rasgos, la síntesis hidrotermal consiste en disolver los reactivos en un medio líquido para formar iones o grupos moleculares, luego al ser calentado, dentro del sistema se genera un gradiente de temperatura entre la parte inferior y la superior por lo que los iones o moléculas se transportan a la zona de baja temperatura donde se inicia la nucleación. Posteriormente los iones se absorben, descomponen y desorben en la interfaz de crecimiento para ser nuevamente absorbidos y cristalizar. Cuando los cristales alcanzan el tamaño suficiente, precipitan y continúan creciendo. La Figura 6 muestra un esquema general del proceso de formación de cristales en la síntesis hidrotermal.

La reacción total se puede dividir en tres fases: inducción, nucleación y crecimiento del cristal (Cundy & Cox, 2005).

6.1. Inducción

La fase de inducción se refiere al periodo en que tiene lugar la formación del compuesto, es decir, desde el inicio teórico de la reacción y hasta que aparece por primera vez el producto cristalino (Cundy & Cox, 2005).

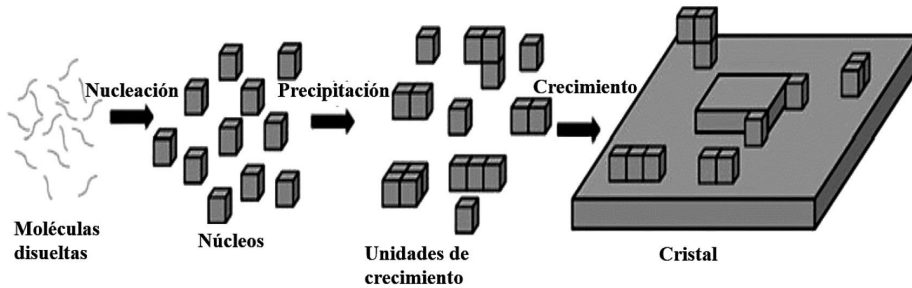


Figura 6. Esquema representativo del proceso de formación de cristales en la síntesis hidrotermal (Li et al., 2016)

6.2. Nucleación

La nucleación ocurre cuando la solubilidad del soluto excede su límite de solución, es decir cuando se llega a la sobresaturación (Li et al., 2016). A medida que aumenta la concentración de iones sin solubilizar aumenta también el número de núcleos y por tanto el tamaño de partículas disminuye (Suvaci & Özel, 2020).

6.3. Crecimiento

Una vez generados los núcleos comienza la etapa de crecimiento, es importante mencionar que, una vez iniciada esta etapa, el crecimiento ocurre sin discontinuidades, lo que sugiere que es en la etapa de inducción en donde se determina la forma en que crecerá el cristal (Cundy & Cox, 2005). Es importante mencionar que la tasa de crecimiento depende de la movilidad de los iones y por ende de la difusividad (Suvaci & Özel, 2020).

El crecimiento puede suceder de tres formas:

- **Deposición de los iones en los centros de nucleación:** Los iones son transportados a través de la solución hasta los centros de crecimiento donde dichas unidades se colocan y mueven a través de la superficie para finalmente fijarse en los sitios de crecimiento (Li et al., 2016; Darr et al., 2017).
- **Maduración de Ostwald (Ostwald Ripening):** Cuando los núcleos son demasiado pequeños también son demasiado inestables por lo que tienden a disol-

verse aumentando el grado de saturación permitiendo la recristalización sobre unidades más grandes (Darr et al., 2017; Suvaci & Özel, 2020).

- Agregación: Los pequeños núcleos se agregan entre ellos para formar cristales de mayor tamaño (Darr et al., 2017).

Es por lo anterior que comprender los procesos fisicoquímicos que ocurren en la solución acuosa durante la reacción hidrotermal es determinante para poder adecuar las condiciones de síntesis y propiciar la generación de cristales con características específicas (Lencka & Riman, 1993; Suchanek & Riman, 2006). Cabe señalar que en la síntesis hidrotermal suave ($T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) las condiciones de reacción son sensibles a la variación de la temperatura, mientras que los efectos de la presión se hacen importantes solo cuando se superan los 1000 bar y $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Li et al., 2016).

Como ejemplos prácticos de los conceptos desarrollados anteriormente, se describen la síntesis de ZnS, y Fe_3O_4 , obtenidos en nuestro grupo de investigación utilizando el método hidrotermal, donde se observa el efecto significativo que tienen parámetros como la temperatura, agente surfactante y tiempo de reacción, sobre las características de los productos obtenidos.

7. Ejemplos de la Aplicación de la Síntesis Hidrotermal para el Estudio de Diferentes Materiales

7.1. Síntesis Hidrotermal de ZnS a Diferentes Temperaturas

El sulfuro de zinc (ZnS) es un material semiconductor que forma parte de los denominados calcogenuros metálicos, puede cristalizar en fase wurtzita (estructura hexagonal) o en fase blenda (estructura FCC), siendo esta última la fase más estable a condiciones ambientales. La energía de banda prohibida de este material depende de la fase cristalina siendo 3.54 eV para blenda y 3.91 eV para wurtzita (Mehta, 2006; Esakkiammal, Malathi, Ujjal & Balaprasad, 2018; Kaur, Kaur, Singh & Rawat, 2016). Las propiedades semiconductoras del ZnS han sido aprovechadas en diversas áreas, principalmente en optoelectrónica (Yong, Gui, Xiao & Wei, 2006; Subhjit & Soumitra, 2008; Jinyun, Zheng, Yong, Fanli, Tao & Jinhuai, 2009; Tran, Le, Ta & Nguyen, 2009; Qiwen, Dandan, Yi, Zhijun, Guoping & Jianrong, 2013). En años recientes ha surgido especial interés por

controlar las características de las nanoestructuras de ZnS debido a la sensibilidad que presentan sus propiedades con la variación de forma, tamaño, defectos, entre otros. Se han realizado diversos estudios sobre la relación estructura- propiedad de estos materiales con el fin de poder modular sus propiedades para obtener materiales optimizados (Mehta, 2006).

En la Tabla 1 se muestra una revisión de algunas de las investigaciones realizadas del ZnS por métodos hidrotérmicos, es clara la diversidad de morfologías y tamaños que se pueden obtener cambiando parámetros fácilmente modificables de la síntesis como la elección de precursores, solvente, tiempo y temperatura de reacción, además este método permite obtener la fase wurtzita, la cual se obtiene partir de 1020°C en condiciones no hidrotérmicas (Yong et al., 2006; Subhajt & Soumitra, 2008). Se puede notar que para obtener esta fase se requieren condiciones de al menos 170 °C y 12 horas (Zhao & Zhang, 2012; Subhajt, Soumitra & Subhadra, 2006), además de que su obtención suele estar acompañada del uso de disolventes no acuosos; mientras que la fase blenda se obtiene en condiciones más suaves como en el trabajo realizado por Kamal, Satyajit & Paresh (2018) quienes obtuvieron nanopartículas en un medio acuoso a 150 °C por solo una hora.

El objetivo de este estudio fue estudiar morfológica y estructuralmente los productos de la síntesis hidrotérmica de ZnS a diferentes temperaturas (120, 140, 160 y 180 °C) a fin de conocer el efecto de la variación de la temperatura sobre los productos de la síntesis.

7.1.1. Metodología

La reacción se llevó a cabo usando tioacetamida, acetato de zinc, hidróxido de amonio y agua. En primer lugar se prepararon soluciones de 10 ml de tioacetamida 6 mM y 10 ml de acetato de zinc 6 mM usando agua desionizada; la solución de tioacetamida se agregó a la solución de acetato de zinc mediante goteo y se dejó en agitación magnética por 10 min, luego se agregaron 10 ml de agua desionizada y nuevamente se dejó en agitación 30 min; posteriormente se agregó hidróxido de amonio mediante goteo hasta llegar a un p H de 11, la solución se llevó a 42 ml en agua desionizada y se dejó en agitación por 20 min. Finalmente, la solución resultante se transfirió a un vaso de teflón que fue colocado dentro del reactor, el sistema se calentó durante 24 h a 120, 140, 160 y 180 °C. Transcu-

Precursores	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Fase cristalina	Morfología	Tamaño	Referencia
Cloruro de zinc Azufre	Trietilamina	180	60	B	NP y NE	10nm (NP) 100nm (NE)	Yue, Qing, Xun & Yadong, 2004
Dietilditio- carbamato de zinc	Hidrazina	150	3	B,W	NP y NR	6nm (NP) 30nm (NR)	Yong et al., 2006
Nitrato de zinc Tiourea	Etilenglicol	200	12	W	NP y NR	---	Subhajt, Soumitra & Subhadra, 2006
Nitrato de zinc Tiourea	Etilendiamina	200	12	W	NR	---	
Nitrato de zinc Tiourea	Etilenglicol/ agua	230	12	W	NP	8nm	Kar, Bismas, Chaudhuri & Nambissan, 2007
Nitrato de zinc Tiourea	Etilendiamina/ agua	200	12	W	NR	12-25nm	
Zinc Tiourea	Agua	200	60	B	NT	50-70nm (d) 400-500nm (l)	Yun, Qing & Yaping, 2007
Cloruro de zinc Tiourea	Hidrazina	180	30	W	NC	15nm (d) 10-150nm (a) 5-8µm (l)	Lanlan, Jin, Shenglin, Haibo, Yonchun & Yitai, 2007
Sulfato de zinc Sulfuro de sodio	Agua	220	12	B	NP	13-28 nm	Tran et al., 2009
Cloruro de zinc Tiourea	Trietilentetra- mina	180	16	W	NC	20-30nm (d) 2µm (l)	Jinyun et al., 2009

Precursores	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Fase cristalina	Morfología	Tamaño	Referencia
Nitrato de zinc Tiourea	Etilendiamina/ agua	170	16	W	NC	10nm (d) 500 nm(l) 2µm (M E) (d)	Zhao & Zhang, 2012
Acetato de zinc Tiourea	Trimetilamonio	200	12	W	NC	5-10µm	Zafar, Kimleang, Xianjie & Magnus, 2013
Acetato de zinc Sulfuro de sodio	Agua	220	12	W	Na- nocin- tas	400nm (l) 5-10nm (a)	Arup, Chandra & Pathik, 2014
Zinc Azufre	Agua	230	12	B, W	NE	10-90 nm	Gang, Baibiao, Zhuje, Zaizhu, Zeyan, Ying et al., 2015
Acetato de zinc Sulfuro de sodio	Agua	150	1	B	NP	20nm	Kamal, Li, Satyajit & Paresh, 2018
Acetato de zinc Tioaceta- mida	Agua	180	22	B	NP	68nm	Chaoyu, Haolong, Maxim, Tengfei, Jiawei, Huamin et al., 2018
Acetato de zinc Sulfuro de Sodio	Agua	150	12	B	NE	20nm	Hong, Yeo, Paik, Cho, Jeong Yun et al. 2018

Nota: N-nano, M-micro, E-esferas, H-hojas, F-flores, P-partículas, R-rodillos, L-láminas, T-tubos, C-cables, B-fase blenda, W-fase wurtzita, d- diámetro, l-largo, a-ancho.

Tabla 1. Comparación de los resultados obtenidos y las condiciones empleadas para distintas síntesis de ZnS por métodos hidrotermales y solvotermales

rrido el tiempo, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, el precipitado sólido obtenido se lavó con agua desionizada y etanol y se dejó secar a 60 °C por 1 día; en la Figura 7 se muestran fotografías de las diferentes etapas de la reacción. El producto obtenido se caracterizó mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM), Difracción de electrones de área selecta (SAED) y Espectroscopías de dispersión de energía de Rayos X (EDS) e infrarroja (IR). Las muestras obtenidas a 120 °C, 140 °C, 160 °C y 180 °C, se etiquetaron como ZnS120, ZnS140, ZnS160 y ZnS180 respectivamente.

7.1.2. *Cristalinidad*

La cristalinidad del material fue estudiada mediante DRX, SAED y HRTEM, los cuales fueron indexados con base a las tarjetas JCPDS No. 80-0020 (Blenda) y JCPDS No. 36-1450 (Wurtzita); Los análisis por DRX demostraron la formación del material en fase blenda con algunas trazas de wurtzita, en los difractogramas es claro notar una tendencia en las señales a hacerse más intensas y definas conforme aumenta la temperatura.

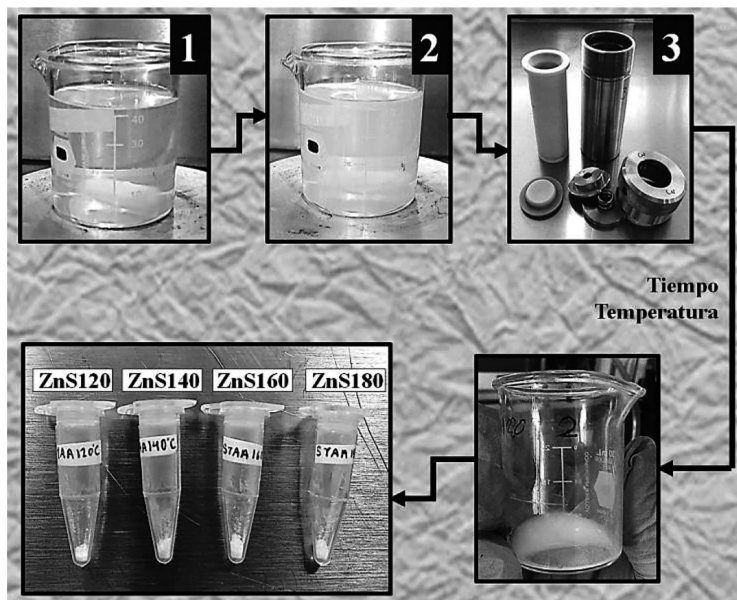


Figura 7. Fotografías de la síntesis hidrotérmica del ZnS

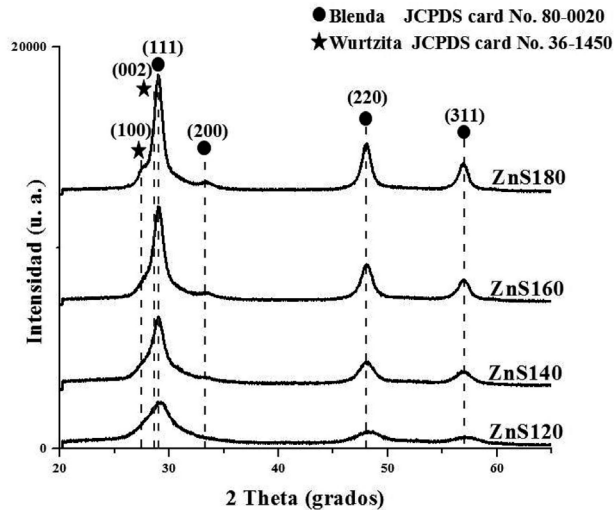


Figura 8. Difractogramas de las muestras de ZnS obtenidas a diferentes temperaturas

En la Figura 9 se muestran las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de alta resolución (HRTEM) y los patrones SAED de cada muestra.

En las micrografías HRTEM se observa claramente el arreglo cristalino de los átomos, las distancias interplanares observadas corresponden a las de las fases blenda (3.09 y 3.08 Å) y wurtzita (2.98 y 3 Å), mientras que los patrones SAED muestran la formación de anillos por los electrones difractados, estos corresponden a las reflexiones asociadas con los planos (111), (220) y (311) de la fase blenda; un punto destacable es que los anillos se vuelven más definidos conforme la temperatura de síntesis aumenta. Así se puede confirmar la formación del material policristalino en fase blenda con trazas de wurtzita, estas trazas pudieron formarse al principio de la nucleación cuando el sistema alcanzó su punto máximo de saturación y difusividad, posteriormente cuando el estado energético bajó, la formación de la fase blenda fue predominante por ser más estable en condiciones menos energéticas.

Por otro lado el aumento en la intensidad de las señales de DRX y la definición de los anillos de SAED al incrementar la temperatura, están relacionados con un aumento en la cristalinidad del material, esto debido a que un mayor ordenamiento entre los átomos provoca que más electrones se difracten con el mismo ángulo y por tanto la señal observada se ve más definida e intensa, por lo que se puede concluir que la temperatura promueve la cristalinidad, esto podría ser consecuen-

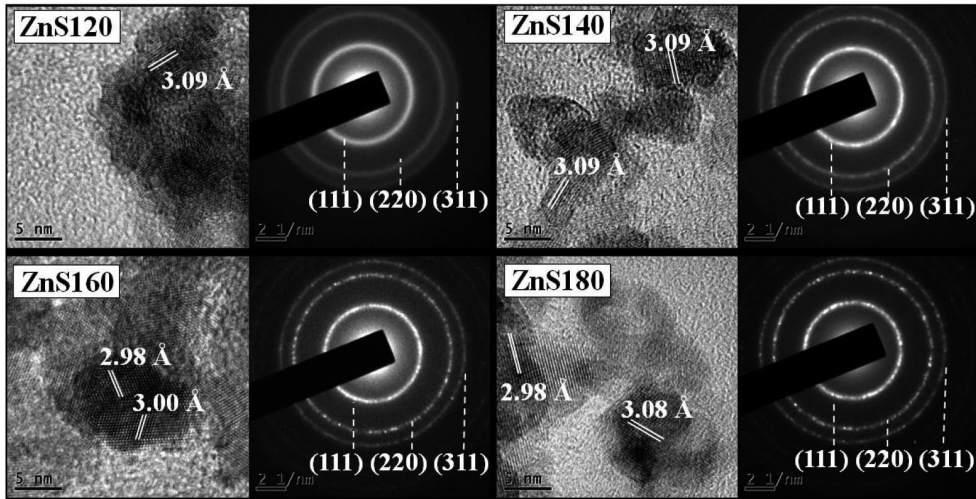


Figura 9. Micrografías HRTEM y patrones SAED de las muestras de ZnS obtenidas a diferentes temperaturas

ciademayor grado de sobresaturación y difusividad al aumentar la temperatura. Otro punto que considerar en los difractogramas es el cambio en el FWHM de las señales que se ve reducido al incrementar la temperatura, lo que se traduciría en la obtención de cristales más grandes debido a un incremento en la tasa de transporte de masa por la temperatura. Los resultados de la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño de cristalita confirmaron el aumento de tamaño con la temperatura (Monshi, Reza & Reza, 2012).

Muestra	FWHM	Tamaño de Cristalina
ZnS120	2.575°	3.18 nm
ZnS140	1.434°	5.71 nm
ZnS160	1.14°	7.19 nm
ZnS180	0.966°	8.48 nm

Tabla 2. Valores del FWHM y tamaño de cristalita de ZnS calculado con la ecuación de Scherrer. Los datos corresponden a la señal del plano (111)

7.1.3. Forma y tamaño

En la Figura 10 se observan las micrografías obtenidas por TEM, en las cuales se observó la presencia de estructuras con forma cuasiesférica parcialmente aglomeradas, en la Tabla 3 se indica el tamaño radial promedio (radio mayor) de las

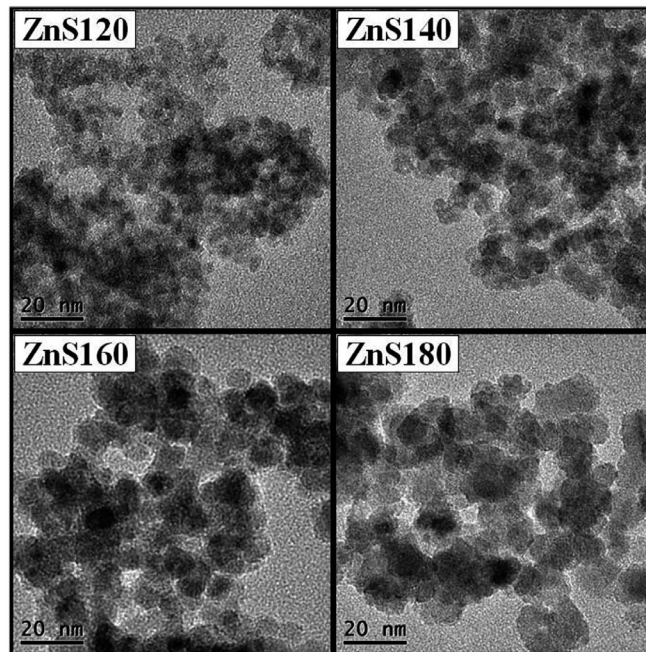


Figura 10. Micrografías TEM de las muestras de ZnS obtenidas a diferentes temperaturas

Muestra	Tamaño Promedio (nm)	Desviación Estándar (nm)
ZnS120	2.62	1.34
ZnS140	6.42	2.09
ZnS160	9.37	3.43
ZnS180	12.72	3.09

Tabla 3. Tamaño promedio de las nanopartículas de ZnS a diferentes temperaturas

nanopartículas de cada muestra; es claro notar que el tamaño promedio aumenta aproximadamente 3 nm cuando la temperatura de síntesis es 20° mayor.

Es importante notar que los tamaños de partícula obtenidos a partir de las mediciones con TEM en cada sistema son mayores que los tamaños de cristalita calculados a partir de los patrones de DRX, esto sugiere que las nanopartículas son policristalinas. Así se puede deducir que el aumento de la temperatura incrementó la difusividad y con ello la velocidad de crecimiento de las estructuras dando nanopartículas y cristalitas más grandes, y que, por otro lado, el crecimiento se realizó de dos maneras, la formación de cristalita por deposición de iones en la superficie, y la formación de nanopartículas por la agregación de cristales pequeños.

7.1.4. Composición

Los análisis de EDS (Figura 11) confirmaron la presencia de azufre y zinc en las muestras con porcentajes atómicos similares entre sí (Tabla 4), lo que es congruente con la relación atómica 1:1 Zn:S del ZnS.

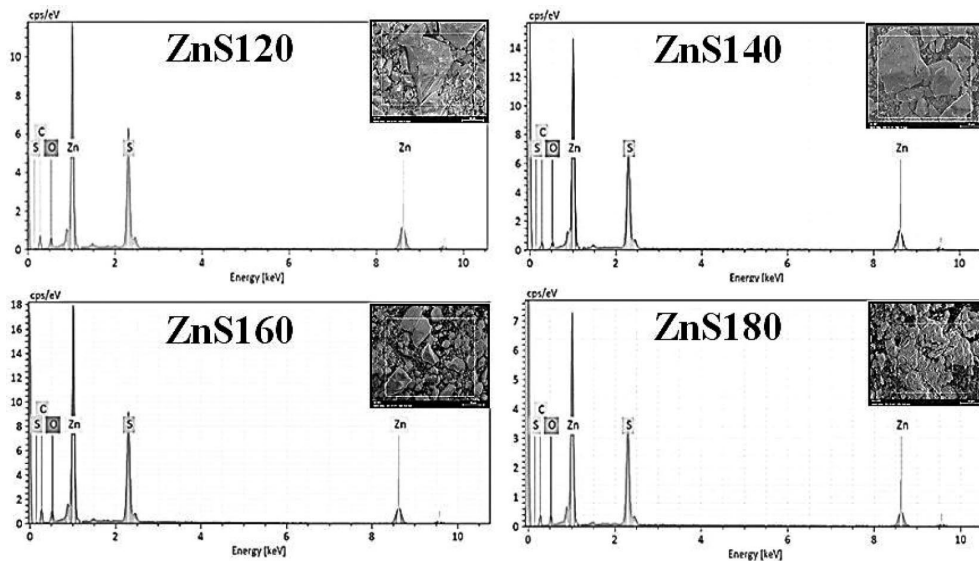


Figura 11. Espectros EDS de las muestras de ZnS obtenidas a diferentes temperaturas

Muestra	% Atómico		Relación Atómica S:Zn
	S	Zn	
ZnS 120	48.55	51.44	1 : 1.05
ZnS 140	49.13	50.86	1 : 1.03
ZnS 160	47.58	52.41	1 : 1.10
ZnS 180	48.21	51.78	1 : 1.07

Tabla 4. Porcentaje en peso y atómico de zinc y azufre en las muestras de ZnS obtenidas a diferentes temperaturas

Por otro lado, en los espectros de IR (Figura 12) se pudo observar la vibración del enlace Zn-S con lo que se confirma la formación del compuesto, además se pudieron observar otras bandas correspondientes a la vibración de los enlaces del subproducto (cetena).

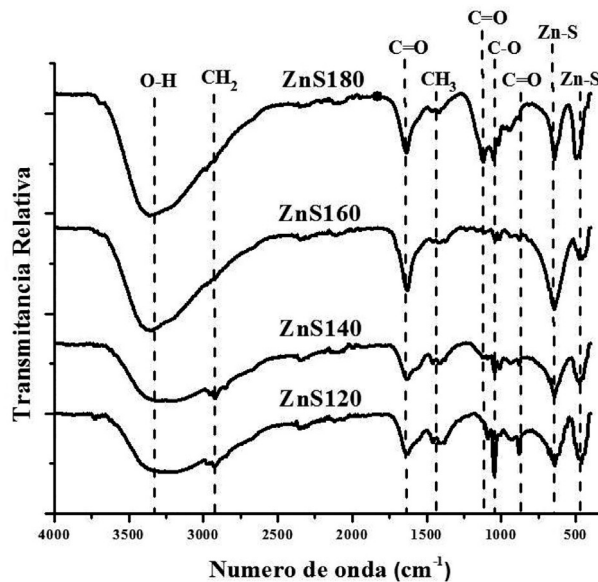


Figura 12. Espectros IR de las muestras de ZnS obtenidas a diferentes temperaturas

Considerando el posible mecanismo de formación del ZnS, es probable que la descomposición de la tioacetamida condujera a la formación de ácido acético, el cual en las condiciones de alta presión y temperatura se descompuso para formar cetena, luego de la síntesis y con el regreso a las condiciones normales, la cetena podría haber reaccionado con el agua para llegar a la formación de ácido propanoico. En esta síntesis el hidróxido de amonio se usó como mineralizante para promover la hidrólisis de la tioacetamida. En la Figura 12 de los espectros IR se señalan las bandas que corresponden y concuerdan con los diferentes enlaces del ácido propanoico de la Figura 13.

Ya que no se usaron surfactantes para prevenir la aglomeración, en este caso las moléculas de ácido propanoico podrían haber tomado el papel de estabilizadores de superficie siendo su grupo carboxilo atraído por la carga superficial de las nanopartículas como se muestra en la Figura 14.

7.2. Síntesis Hidrotermal de Nanopartículas de Magnetita (Fe_3O_4) variando la Temperatura y el Agente Protector.

El Fe_3O_4 (magnetita) destaca entre los óxidos de hierro por sus propiedades magnéticas, se trata de un sistema cúbico centrado en las caras con una estructura de espinela inversa, uno de los retos al momento de sintetizar este material es evitar su oxidación y con ello su transición a otras fases cristalinas de óxido de hierro, por lo que se suelen usar agentes tensioactivos que cubran la estructura

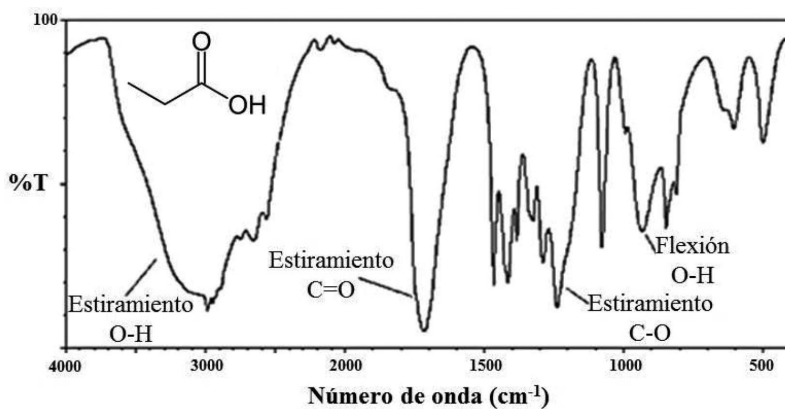


Figura 13. Espectro de infrarrojo del ácido propanoico (Elizalde, 2016)

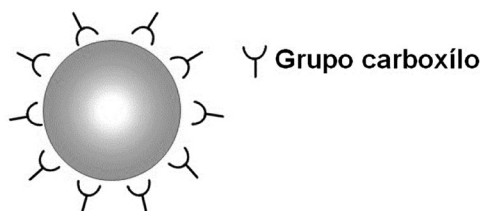


Figura 14. Esquema representativo del estado de las nanopartículas

protegiéndola de la oxidación (Han, Zhao, Deng & Hu, 2012; Byrappa, Vicas, Dhanaraj, Namratha, Keethana, Dey et al, 2016; Attallah, Girgis & Abdel, 2016).

Como se ha mencionado anteriormente, las características de un material como morfología, tamaño o fase cristalina resultan determinantes para sus propiedades, especialmente en el régimen nanométrico, por lo que resulta esencial (Byrappa et al., 2016).

En la Tabla 5 se presenta un compendio de los principales métodos para obtener magnetita con dimensiones en el rango nano- y micrométrico, si bien en general se alcanza una buena distribución de tamaño, las morfologías que se obtienen son diferentes, a pesar de que la temperatura es la única variable durante la síntesis.

Como se puede ver en la Tabla 5 muchos de los estudios se han centrado en el estudio de la variación de la naturaleza y concentración de aditivos como el hidróxido de tetrametilamonio (TM AH) o el ácido nicotínico (AN), manteniendo como parámetros fijos el tiempo de reacción y temperatura. En estos trabajos es común el uso de agentes tensioactivos para orientar la forma y tamaño, el cual puede variar desde unos cuantos nanómetros hasta decenas de micras, también se suele obtener mezcla de morfologías en una misma muestra.

7.2.1. Metodología

En nuestro grupo de investigación; Torres-Gómez, Nava, Argueta-Figueroa, García-Contreras, Baeza-Barrera y Vilchis-Nestor (2019), se reportó que es posible controlar la morfología (esferas, octaedros y cubos); utilizando polietilenglicol como agente surfactante e hidrazina como agente reductor, variando

Precusores	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Morfología	Tamaño (nm)	Referencia
Cloruro férrico hexahidratado Hidróxido de sodio D-Glucosa	160	16	NP	375	Keerthana, Namratha, Byrappa & Yathirajan, 2015
Sulfato ferroso heptahidratado Dimetilsulfóxido Ácido oléico Hidróxido de tetrametilamonio (TMAH)	1.4 ml TMAH	5 min	NP	2.71	Ahmadi, Masoudi, Madaah Hosseini & Gu, 2013
	1.4 ml TMAH	10 min		3.73	
	1.4 ml TMAH	30 min		5.6	
	1.4 ml TMAH	1		6.34	
	1.4 ml TMAH	2		6.83	
	1 ml TMAH	1		13.88	
	2 ml TMAH	1		4.13	
D-glucosa Hidroxido de sodio	180	4	NP	---	Byrappa et al., 2016
Extracto de neem Hidroxido de sodio	180	4	NP	---	
Cloruro férrico	0 g (AN)	90	18	NR	270 (l)
Sulfato ferroso Ácido nicotínico (AN)	1 g (AN)			20 (d)	Attallah et al., 2016
				300 (l)	
				30 (d)	
	2.5 g (AN)			NR	350 (l) 40 (d)

Precursores	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Morfología	Tamaño (nm)	Referencia	
Tetrahidrato de cloruro ferroso Hidróxido de sodio	Ácido picolínico	200	6h	PD	>1 μm	Sato, Kobayashi, Kato, Miyazaki & Kakihana, 2014
	Ácido nicotínico			Cuasi-OC		
	Ácido glicólico			OC, PD		
	Ácido cítrico			OC		
	Piridina			PD		
	Ausencia			Cuasi-OC		
Cloruro férrico hexahidratado citrato trisódico Amoniac	200	24	ME	2-3 μm	Han et al., 2012	
Ferrocianuro de potasio Hidróxido de sodio 0.1 M	160	48	L de NP	28 (NP)	Hu,	
Ferrocianuro de potasio Hidróxido de sodio 1 M	160	48	PD	>10 μm		

Nota: N-nano, M -micro, P-partículas, L-láminas, OC-octaedros, PD- poliedros, E-esfera, R- Rodillos, d-diámetro y l-largo.

Tabla 5. Comparación de los resultados obtenidos y las condiciones empleadas para distintas síntesis de Fe₃O₄ por métodos hidrotermales

solo la temperatura de reacción (140, 160 y 180 °C). Continuando con esta línea de investigación se realizó la síntesis de nanoestructuras de Fe₃O₄, variando la temperatura (140 y 180 °C) y el agente surfactante analizando los cambios en la morfología obtenida.

Las nanoestructuras de magnetita se prepararon utilizando la metodología reportada por Torres-Gómez et al. (2019), con algunas modificaciones (cambio de surfactante). Se prepara una solución homogénea en etanol:agua (1:1), de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (28 mM) y surfactante (0.3 mM) [polietilencol, PEG; polivinilpirrolidona, PVP; Dioctilsulfosuccinato de sodio, OAT; Dodecilsulfato de sodio, SDS y Bromuro de hexadeciltrimetilamonio, CTAB], se agrega el agente reductor gota a gota ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), se mantiene con agitación magnética y burbujeo de nitrógeno, posteriormente la disolución se transfiere a un autoclave de teflón con cubierta de acero inoxidable. Una vez sellado el autoclave, el sistema de reacción se somete a calentamiento variando la temperatura de reacción (140 y 180 °C) durante 24 horas, en estufa de calentamiento. Terminada la reacción, se recupera el producto con un imán, se lava y seca a vacío, para su posterior caracterización. La caracterización se lleva a cabo mediante Espectroscopia Raman (Rm), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia Dispersiva de Energía de Rayos X (EDS) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

En la Figura 15 se muestran fotografías de manera esquemática la síntesis de las nanopartículas de magnetita, (1) y (2) representan la solución de los precursores, (3) los autoclaves utilizados para la reacción hidrotermal; (A, B y C) como se obtienen los productos después de terminado el tiempo de reacción.

7.2.2. *Composición y Cristalinidad*

La espectroscopia Raman es una herramienta muy eficiente para diferenciar la fase óxido de hierro que se genera de manera rápida y precisa, ya que con otras técnicas de caracterización como DRX resulta complejo diferenciar entre algunas fases, debido a que las reflexiones cristalinas entre la magnetita y la maghemita son parecidas. (Torres-Gómez et al., 2019).

Uno de los aspectos importantes que se debe de considerar al adquirir los espectros de Raman de las nanopartículas de magnetita, es la potencia del láser; la muestra puede calentarse ocasionando la oxidación de la muestra, por lo que pueden aparecer algunos picos correspondientes a la hematita. En la Figura 16 se muestran los espectros de las muestras que se sintetizaron con los diferentes surfactantes a la temperatura de 180 °C.

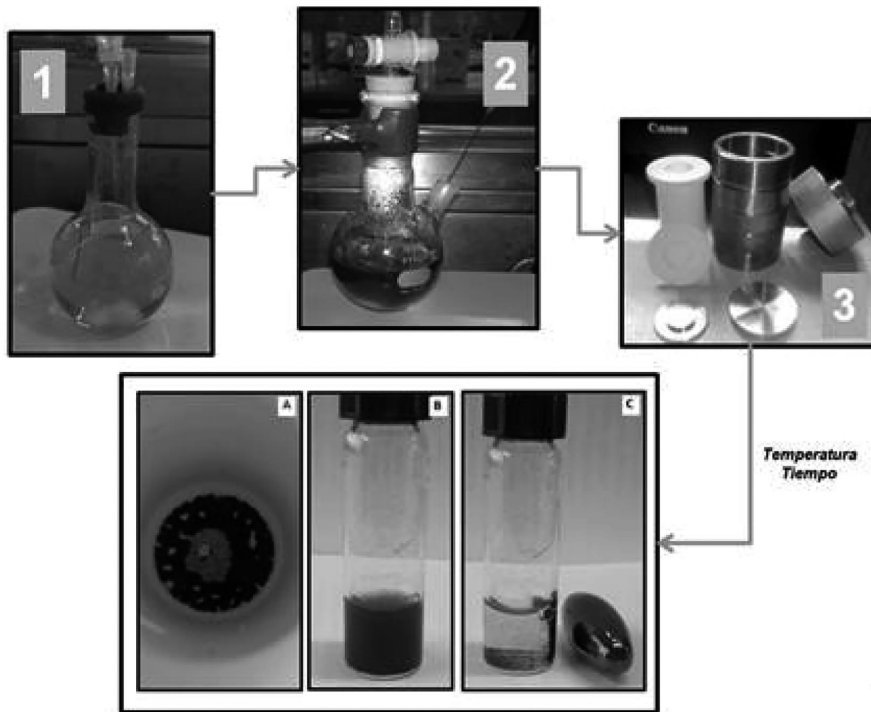


Figura 15. Fotografías de la reacción

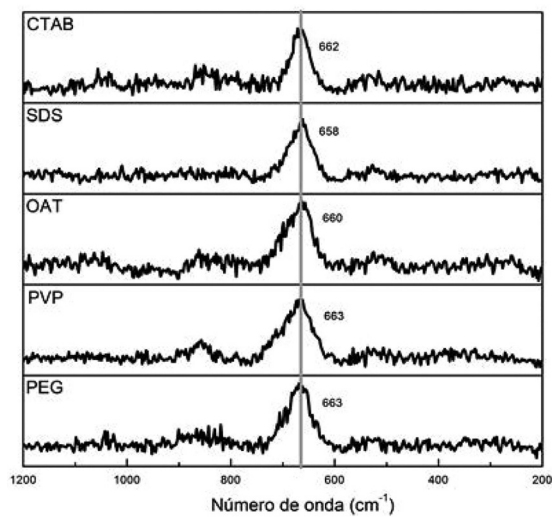


Figura 16. Espectros Raman de las nanoestructuras obtenidas con los diferentes surfactantes a 180 °C

El análisis de los espectros basados en la estructura de espinela de la magnetita, se observa para las muestras que la banda más intensa se encuentra centrada entre 658 y 667 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico de los átomos de oxígeno a lo largo de los enlaces Fe-O en los sitios tetraédricos de la molécula (A_{1g}); el desplazamiento de esta banda es atribuida al surfactante que protege la superficie de la nanopartícula; adicionalmente, se observó que la banda alrededor de 540 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento asimétrico (T_{2G}), se encuentra poco definida y con intensidad muy baja, fenómenos que están relacionados de igual manera al surfactante presente. (Torres-Gómez et al., 2019).

7.2.3. *Forma y Tamaño*

En la Figura 17, se observan las micrografías de TEM de las muestras obtenidas con las diferentes condiciones de síntesis. Uno de los resultados más significativos que se pueden observar es que conforme se aumenta la temperatura el tamaño de las nanopartículas aumenta, esto es debido a que al aumentar la temperatura el movimiento de las partículas en la solución de los precursores aumenta y favorece la nucleación entre las partículas, generando tamaños mayores.

Relacionando las variables temperatura/surfactante no se observa un cambio significativo, a excepción de cuando se utiliza el PEG, donde se puede observar de manera clara un cambio y homogeneidad en la forma; a 140 °C la morfología predominante es de octaedros y a 180 °C de cubos. Se podría suponer que al utilizar surfactantes con características diferentes favorecerían el crecimiento preferencial de alguna de las caras expuestas de las nanopartículas, pero es necesario realizar estudios más detallados donde se pueda evaluar la interacción de estos agentes protectores y la superficie de las partículas.

8. Conclusiones

A grandes rasgos, el tamaño y pureza del material se pueden controlar variando diferentes parámetros como la temperatura, concentración, el tiempo de reacción y la agitación; de ellos, la temperatura es uno de los parámetros que más se estudia ya que es fácilmente manipulable y permite obtener una gran variedad de resultados. Esta gran ventaja puede atribuirse a que dichas variaciones provocan cambios significativos en otros parámetros de la reacción lo que conduce a la for-

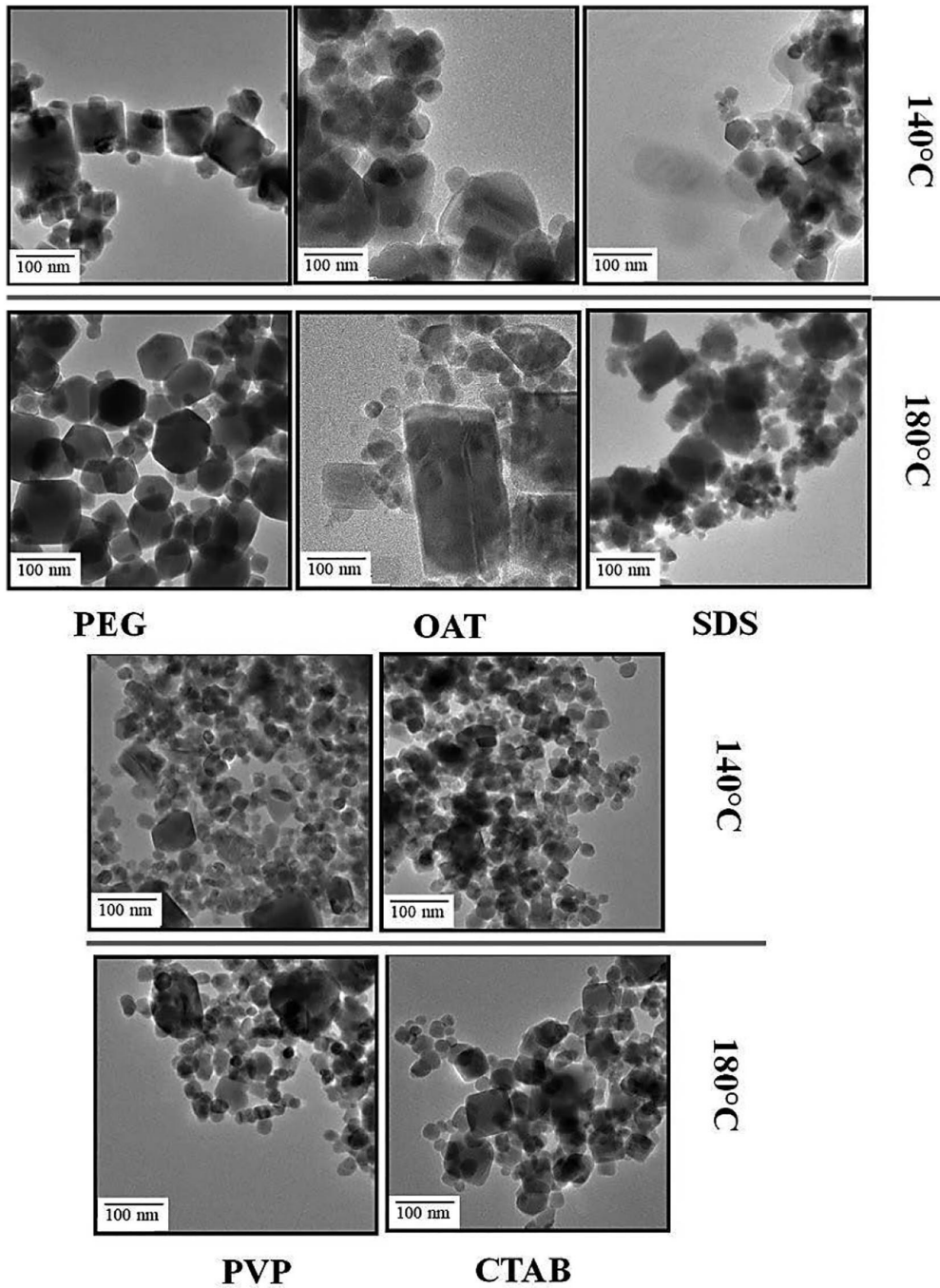


Figura 17. Micrografías de TEM, de las nanopartículas obtenidas a las diferentes temperaturas de reacción (140 y 180 °C) y diferentes surfactantes

mación de distintos materiales; de manera general, entre los cambios observados por la variación de la temperatura en un sistema hidrotermal se ha determinado que el aumento de la temperatura provoca disminución en la constante dieléctrica y en la solubilidad, lo que conduce a condiciones de sobresaturación; ahorabien, entre mayor es el grado de sobresaturación, mayor será la cantidad de centros de nucleación generados y una menor cantidad de iones se usarán para el crecimiento de los cristales, por lo que las partículas serán de tamaño más pequeño, por otro lado el aumento de la temperatura provoca un aumento en la difusividad y disminución en la viscosidad y densidad, lo que conlleva a mayor velocidad de reacción y crecimientos de cristal más rápidos. En cuanto a la morfología, esta puede controlarse con el uso de agentes tensioactivos capaces de absorberse en caras cristalográficas específicas, sin embargo, resulta importante considerar que la función de los aditivos, mineralizantes y disolventes no es específica que estos pueden actuar de distintas maneras, por ejemplo, los aditivos también pueden funcionar como solventes.

Referencias

- Adschiri, T., Hakuta, Y., & Arai, K. (2000). Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(12), 4901-4907. <https://doi.org/10.1021/ie0003279>
- Ahmadi, R., asoudi, A., Madaah Hosseini, H. R., & Gu, N. (2013). Kinetics of magnetite nanoparticles Formation in a one-step low temperature hydrothermal process. *Ceramics International*, 39(5), 4999-5005. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.097>
- Arup, K. K., Chandra, S. T., & Pathik, K. (2014). Morphology controlled synthesis of wurtzite ZnS nanostructures through simple hydrothermal method and observation of white light emission from ZnO obtained by annealing the synthesized ZnS nanostructures. *Journal of Materials Chemistry*, 2(21), 4338-4346. <https://doi.org/10.1039/C4TC00091A>
- Attallah, O. A., Girgis, E., & Abdel, M. M. S. A. (2016). Synthesis of non-aggregated nicotinic acid coated magnetite nanorods via hydrothermal technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 399, 58-63. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.09.059>

- Byrappa, S., Vicas, C. S., Dhanaraj, N., Namratha, K., Keerthana, S. D., Dey, R. et al. (2016). Hydrothermal growth of fine magnetite and ferrite crystals. *Journal of Crystal Growth*, 452, 111-116. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.10.027>
- Chaoyu, L., Haohong, C., Maxim, I., Tengfei, X., Jiawei, D., Huamin, K. et al. (2018). Large-scale hydrothermal synthesis and optical properties of Cr²⁺:ZnS Nanocrystals. *Ceramics International*, 44(11), 13169-13175. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.141>
- Chen, D., Jiao, X., y Cheng, G. (1999). Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies. *Solid State Communications*, 113(6), 363-366. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00472-X](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00472-X)
- Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(1-2), 178. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>
- Darr, J. A., Zhang, J., Akwana, N. M., & Weng, X. (2017). Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions. *Chemical Reviews*, 117(17), 11125-11238. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00417>
- Elizalde, G. P. (2016). *Manual de experimentos de química orgánica*. Universidad Nacional Autónoma de México (1407), 139.
- Esakkiammal, A., Malathi, A., Ujjal, K. S., & Balaprasad, A. (2018). Honey Mediated Green Synthesis of Photoluminescent ZnS Nano/Micro Particles. *Research in C Medical & Engineering Sciences*, 3(2), 214-219. <https://doi.org/10.31031/RMES.2018.03.000559>
- Feigelson, S. R. (2004). *50 years Progress in Crystal Growth*. Amsterdam: Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.01.042>
- Gang, W., Baibiao, H., Zhujie, L., Zaizhu, L., Zeyan, W., Ying, D. et al. (2015). Synthesis and characterization of ZnS with controlled amount of S vacancies for photocatalytic H₂ production under visible light. *Scientific Reports*, 5(1), 7. <https://doi.org/10.1038/srep08544>

- Han, C., Zhao, D., Deng, C., & Hu, K. (2012). A facile hydrothermal synthesis of porous magnetite microspheres. *Materials Letters*, 70, 70-72. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.115>
- Hayashi, H., & Hakuta, Y. (2010). Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. *Materials*, 3(7), 3794-3817. <https://doi.org/10.3390/ma3073794>
- Hong, Y., Yeo, S., Paik, J., Cho, J., Jeong, Y., Yun, J. et al. (2018). Effects of heat treatment of ZnS Nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis on microstructure and optical properties in Spark Plasma Sintering (SPS). *Informatics, Electronics and Microsystems: TechConnect Briefs*, 4, 193-196.
- Jinyun, L., Zheng, G., Yong, J., Fanli, M., Tao, L., & Jinhui, L. (2009). Triethylenetetramine(TETA) assisted synthesis, dynamic growth mechanism, and photoluminescence properties of radial single crystalline ZnS nanowire bundles. *Journal of Crystal Growth*, 311(5), 1423-1429. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.12.055>
- Kamal, B., Li, C., Satyajit, S., & Paresh, C. J. (2018). Investigation of Structural and Electrical properties of ZnS and Mn doped ZnS nanoparticle. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 6321-6328. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.241>
- Kar, S., Bismas, S., Chaudhuri, S., & Nambissan, P. M. G. (2007). Substitution-induced structural transformation in Mn-doped ZnS nanorods studied by positron annihilation spectroscopy. *Nanotechnology*, 18(22), 7. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/22/225606>
- Kaur, N., Kaur, S., Singh, J., & Rawat, M. (2016). A Review on Zinc Sulphide Nanoparticles: From Synthesis, Properties to Applications. *Journal of Bioelectronics and Nanotechnology*, 1(1), 5. <https://doi.org/10.13188/2475-224X.1000006>
- Keerthana, D. S., Namratha, K., Byrappa, K., & Yathirajan, H. S. (2015). Facile one-step fabrication of magnetite particles under mild hydrothermal conditions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 378, 551-557. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.176>

- Lanlan, C., Jin, D., Shenglin, X., Haibo, L., Yongchun, Z., & Yitai, Q. (2007). Synthesis of Wurtzite ZnS Nanowire Bundles Using a Solvothermal Technique. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(34), 12658-12662. <https://doi.org/10.1021/jp073009x>
- Lencka, M. M., & Riman, R. E. (1993). Thermodynamic modeling of hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Chemistry of Materials*, 5(1), 61-71. <https://doi.org/10.1021/cm00025a014>
- Li, J., Wu, Q., & Wu, J. (2016). Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods. *Handbook of Nanoparticles*. Aliofkhaezrai, M. (Ed.). Springer International Publishing, 1-28. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15338-4_17
- Mehta, N. (2006). Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics: A Review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 65(10), 777-786.
- Morey, W. G. (1953). Hydrothermal Synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, 36(9), 279-285. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1953.tb12883.x>
- Monshi, A., Reza F. M., & Reza M. M. (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2(3), 154-160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>
- Qiwen, P., Dandan, Y., Yi, Z., Zhijun, M., Guoping, D., & Jianrong, Q. (2013). Facile hydrothermal synthesis of Mn doped ZnS nanocrystals and luminescence properties investigations. *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 300-304. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.061>
- Rabenau, A. (1985). The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(12), 1026-1040. <https://doi.org/10.1002/anie.198510261>
- Sahin, A. (2004). *Síntesis hidrotérmica y caracterización de óxidos de metales de transición*. Tesis de maestría. Turquía: Institute of Technology İzmir.

- Sato, J., Kobayashi, M., Kato, H., Miyazaki, T., & Kakihana, M. (2014). Hydrothermalsynthesis of magnetite particles with uncommon crystal facets. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2(3), 258-262. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.05.008>
- Shan, D., Liu, L., Chen, Z., Zhang, J., Cui, R., Hong, E. et al. (2021). Controlled hydrothermal synthesis of Ag nanowires and their antimicrobial properties. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(3), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102978>
- Sōmiya, S., & Roy, R. (2000). Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Materials Science*, 23(6), 453-460. <https://doi.org/10.1007/BF02903883>
- Subhajt, B., & Soumitra, K. (2008). Fabrication of ZnS nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal crystal structures: A simple solvothermal approach. *Nanotechnology*, 19(4), 11. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/04/045710>
- Subhajt, B., Soumitra, K., & Subhadra, C. (2006). Synthesis and Characterization of Zinc Sulfide Nanostructures Synthesis and Reactivity in Inorganic. *Metal-Organic and Nano Metal Chemistry*, 36(1), 33-36. <https://doi.org/10.1080/15533170500471417>
- Suchanek, W. L., & Riman, R. E. (2006). Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. *Advances in Science and Technology*, 45, 184-193. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.45.184>
- Suvaci, E., & Özel, E. (2020). Hydrothermal Synthesis. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Pomeroy, M. (Ed.). Elsevier, 1-10. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12096-X>
- Torres-Gómez, N., Nava, O., Argueta-Figueroa, L., García-Contreras, R., Baeza-Barrera, A. & Vilchis-Nestor, A. R. (2019). Shape tuning of magnetite nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis: effect of temperature. *Journal of Nanomaterials*, 2019, Article ID 7921273, 15 pages, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/7921273>

- Tran, T. Q. H., Le, V. V., Ta, D. C., & Nguyen, N. L. (2009). Preparation of ZnS nanoparticles by hydrothermal method. *Journal of Physics: Conference Series*, 187(1), 6. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/187/1/012081>
- Walton, R. I. (2002). Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. *Chemical Society Reviews*, 31(4), 230-238. <https://doi.org/10.1039/b105762f>
- Whittingham, M. S. (1996). Hydrothermal synthesis of transition metal oxides under mild conditions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(2), 227-232. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80089-1](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80089-1)
- Yong, C. Z., Gui, Y. W., Xiao, Y. H., & Wei, C. (2006). Solvothermal synthesis of uniform hexagonal-phase ZnS nanorods using a single source molecular precursor. *Materials Research Bulletin*, 41(10), 1817-1824. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.03.016>
- Yue, Z., Qing, P., Xun, W., & Yadong, L. (2004). Synthesis and Characterization of Monodisperse ZnS Nanospheres. *Chemistry Letters*, 33(10), 1320-1321. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.1320>
- Yun, C., Qing, W., & Yaping, D. (2007). Synthesis and Characterization of ZnS Nanotubes with Crossed channels. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(5), 924-927. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000500008>
- Zafar, H. I., Kimleang, K., Xianjie, L., & Magnus, W. (2013). Hydrothermal Synthesis of Nanoclusters of ZnS Comprised on Nanowires. *Nanomaterials*, 3(3), 564-571. <https://doi.org/10.3390/nano3030564>
- Zhao, J. G., & Zhang, H. H. (2012). Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS hierarchical microspheres. *Superlattices and Microstructures*, 51(5), 663-667. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.02.004>