

Análisis cuantitativo de la morfología de nanorods de ZnO sintetizados hidrotermalmente en función del tiempo de reacción

Francisco Javier Cañedo Lizárraga^a, Eduardo Pérez-Tijerina^a, Abel Fundora Cruz^b, Mitchel Abraham Ruiz Robles^a, María de Jesús Martínez-Carreón^a y Deyani Nocedo-Mena^{a*} <https://orcid.org/0000-0001-8061-8609>

^a Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Autónoma de Nuevo León, Avenida Universidad s/n, San Nicolás de los Garza, México.

^b Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Avenida Salvador Allende n.º 1110, La Habana, Cuba.

*deyani.nocedомн@uanl.edu.mx

Recibido 01 de junio 2025, Aceptado 30 junio 2025

Resumen

En el presente estudio se sintetizaron nanorods de óxido de zinc (NR-ZnO) mediante el método hidrotermal a 90 °C, a diferentes tiempos de reacción (2, 3, 4 y 5 h) para evaluar cuantitativamente su evolución morfológica. La caracterización por FTIR confirmó la formación del óxido, mientras que las micrografías SEM evidenciaron nanorods homogéneos con geometría hexagonal típica de la fase wurtzita. A través de un flujo de análisis basado en los softwares *ImageJ* y *Origin* se determinaron parámetros morfométricos como longitud, diámetro y relación de aspecto, demostrando que el tiempo de reacción es un factor clave para controlar la morfología sin recurrir a técnicas de análisis más complejas. Estos resultados aportan información útil para optimizar la síntesis de NR-ZnO y orientar su incorporación en biomateriales con potencial en aplicaciones avanzadas.

Palabras clave: nanorods, síntesis hidrotermal, análisis morfométrico, tiempo de reacción

Abstract

In this study, zinc oxide nanorods (NR-ZnO) were synthesized by the hydrothermal method at 90 °C with different reaction times (2, 3, 4, and 5 h) to quantitatively evaluate their morphological evolution. FTIR characterization confirmed the formation of the oxide, while SEM micrographs revealed homogeneous nanorods with hexagonal geometry typical of the wurtzite phase. Using an analysis workflow based on *ImageJ* and *Origin* software, morphometric parameters such as length, diameter, and aspect ratio were determined, demonstrating that reaction time is a key factor in controlling morphology without resorting to more complex analytical techniques. These findings provide useful information to optimize the synthesis of NR-ZnO and guide their incorporation into biomaterials with potential for advanced applications.

Keywords: nanorods, hydrothermal synthesis, morphometric analysis, reaction time

1. Introducción

La nanotecnología es un campo multidisciplinario de vanguardia con aplicaciones en los sectores ambiental, industrial, medicinal, agrícola y alimentario. Una de las propiedades más determinantes de las nanopartículas (NPs) es su tamaño, ya que condiciona directamente sus características físicas y químicas y, en consecuencia, su utilidad práctica. Pequeñas variaciones en el tamaño de las NPs pueden traducirse en alteraciones profundas de sus propiedades. Por ello, la caracterización y el análisis dimensional de nanoestructuras son esenciales para estimar su uso potencial, especialmente en aplicaciones con intenciones biológicas. Existen diversas técnicas para determinar el tamaño de las nanopartículas (NPs), las cuales pueden clasificarse según evalúen su dispersión en

un medio, su morfología en estado sólido o su estructura cristalina. Entre las más utilizadas se encuentran la dispersión dinámica de luz (DLS), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la microscopía de fuerza atómica (AFM) y la difracción de rayos X (XRD). No obstante, estas técnicas no siempre están disponibles en todos los entornos experimentales y, en algunos casos, los costos asociados a su implementación pueden resultar elevados [1, 2, 3, 4].

Por otro lado, dentro de las NPs inorgánicas, las de óxido de zinc (ZnO) han sido ampliamente estudiadas por sus propiedades fisicoquímicas, antimicrobianas, excelente biocompatibilidad y facilidad de funcionalización. Las rutas para su obtención son diversas, desde síntesis convencionales, enfoques verdes y métodos

físicos. La elección del método de síntesis suele responder a la aplicación prevista, ya que cada técnica produce partículas de ZnO con morfologías y tamaños diferentes [5].

El ZnO nanométrico exhibe un amplio repertorio morfológico (nanorods ó nanobarras, nanocables, nanotubos, nanoesferas, nanoagujas, tambores, nanoanillos, espirales, poliedros, flores, discos, placas y estrellas), y cada forma confiere propiedades fisicoquímicas específicas vinculadas a los mecanismos de síntesis reportados [6]. En particular, los nanorods de ZnO (NR-ZnO) se están consolidando como plataforma prometedora en bio-aplicaciones y dispositivos piezoelectrómicos. Su morfología —en especial la relación longitud/diámetro (L/D)— impacta de manera directa en el desempeño, por lo que diversos estudios se han enfocado en ajustar las condiciones de síntesis para controlar estas dimensiones y optimizar la respuesta funcional [7].

En este estudio se sintetizaron NR-ZnO por vía hidrotermal a diferentes tiempos de reacción (2, 3, 4 y 5 h), manteniendo constantes el resto de los parámetros de síntesis. La caracterización se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Se incluyó un flujo de análisis que combinó el software libre *ImageJ* y *Origin* para procesar las micrografías SEM y cuantificar longitud, diámetro y relación de aspecto, con el fin de evaluar el efecto del tiempo de reacción sobre la morfología de los nanorods.

2. Parte experimental

2.1 Reactivos

Hexametilentetramina (HMTA) ($(CH_2)_6N_4$) y nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) se utilizaron como precursores. Ambos son de grado analítico, adquiridos en CTR Scientific™ (Monterrey, Nuevo León, México).

2.2 Síntesis y caracterización de nanorods

La síntesis hidrotermal de nanorods de ZnO siguió la metodología desarrollada por el Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnología de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la UANL, con ligeras modificaciones. HMTA y $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, fueron disueltos en agua desionizada por separado. Se prepararon ambas soluciones a una concentración de 0.01 mol/L, utilizando para la reacción una relación 1:1. Las síntesis ocurrieron en pequeños reactores sometidos a 90°C en un horno. Posteriormente las soluciones fueron centrifugadas, los pellets obtenidos fueron lavados cuidadosamente tres veces con agua destilada, para finalmente ser secados a 90°C durante 24 h [8]. Para estudiar la influencia del tiempo de reacción en la morfología de los nanorods, las síntesis se detuvieron en los intervalos de 2, 3, 4 y 5 horas.

Se realizó la caracterización por FTIR para determinar la presencia de grupos funcionales. Se utilizó el Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50 FTIR (ISASA, Guanajuato, México), en modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR), registrando la transmitancia en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) (JEOL Modelo: JSM-6390-LV) para caracterizar la morfología de las muestras.

2.3 Análisis cuantitativo

Las micrografías obtenidas fueron analizadas con el software libre *ImageJ*, para medir la longitud y diámetro de los nanorods. Los datos recolectados fueron procesados utilizando las herramientas estadísticas del software *Origin* (OriginLab, 2021) [2].

3. Resultados y discusión

3.1 Análisis por FTIR

Los espectros FTIR de los NR-ZnO sintetizados a diferentes tiempos de reacción (2, 3, 4 y 5 h) mostraron en todos los casos una banda intensa en $\sim 600 cm^{-1}$, atribuida al estiramiento Zn–O característico de la estructura cristalina del ZnO. La persistencia de esta señal confirma la formación del óxido independientemente del tiempo de reacción. Asimismo, no se detectaron bandas adicionales que pudieran ser atribuibles a compuestos orgánicos en la región analizada, lo que sugiere la ausencia de residuos orgánicos tras la síntesis y el lavado. Esta asignación coincide con lo reportado en la literatura para nanopartículas y nanocróstales de ZnO [9, 10].

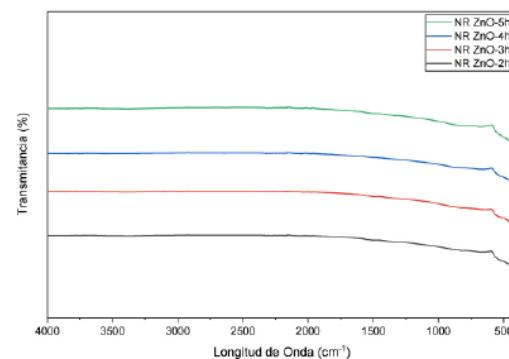


Figura 1: Espectro FTIR de NR-ZnO a diferentes tiempos de reacción.

3.2 Análisis de la morfología por SEM

Las micrografías de los NR-ZnO sintetizados a 2 h, 3 h, 4 h y 5 h se pueden apreciar en la Figura 2 (a-d). En todas las imágenes se aprecia una población homogénea de varillas con extremos bien definidos, indicando la correcta formación de los nanorods. No obstante, en la Figura 1^a, correspondiente a NR-ZnO-2h se puede apreciar algunos



precipitados secundarios, atribuibles a la presencia de precursores sin reaccionar. Se aprecia un aspecto más robusto de las nanobarras a partir de las 4 h de reacción.

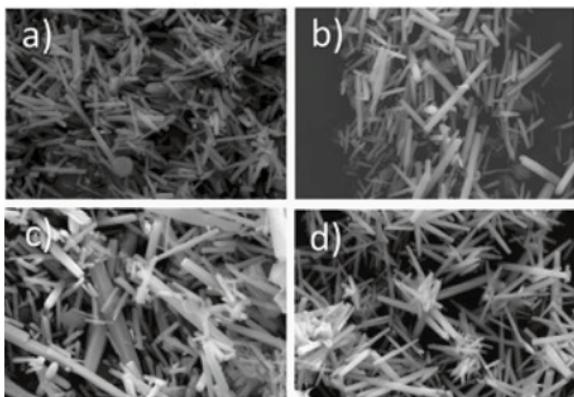


Figura 2. Imágenes SEM de NR-ZnO a x40,000 a diferentes tiempos de reacción: a) 2h, b) 3h, c) 4h y d) 5h.

En la Figura 3 (a-d) se aprecia que las nanobarras de ZnO presentan la geometría prismática hexagonal característica de la estructura cristalina tipo wurtzita, la cual se ha reportado ampliamente en la literatura como la fase más estable del ZnO a nivel nanométrico [11, 12]. Esta morfología es consistente con un crecimiento orientado a lo largo del eje cristalográfico c, favorecido por la minimización de energía superficial en las facetas {0001} [13]. Desde las 2 h de reacción se observan NRs bien formados, mostrando una formación temprana de núcleos.

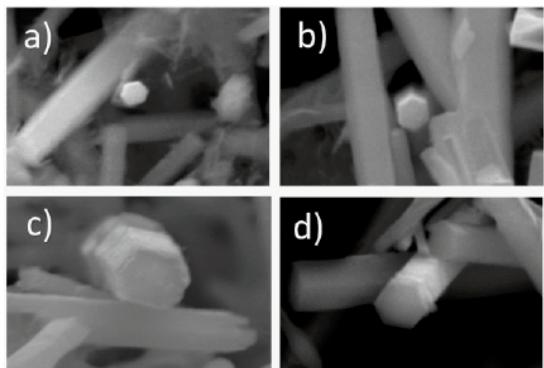


Figura 3. Imágenes SEM a x40,000 de la sección transversal de NR-ZnO a diferentes tiempos de reacción: a) 2h, b) 3h, c) 4h y d) 5h.

3.3 Análisis cuantitativo

Para el análisis cuantitativo se utilizó el software libre *ImageJ*. Se obtuvieron datos de longitudes y diámetros lo que permitió caracterizar la evolución morfológica de los NR-ZnO conforme el aumento del tiempo de reacción. Los histogramas de distribución de

longitud y de diámetro obtenidos se muestran en las Figuras 4 y 5, respectivamente. Se determinaron los valores promedio así como las desviaciones estándar correspondientes a cada condición de síntesis (Tabla 1).

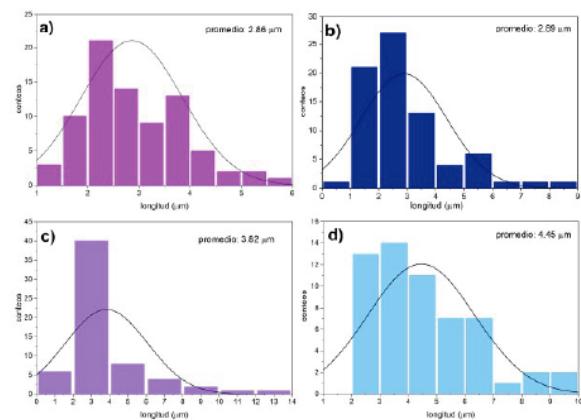


Figura 4: Histogramas de longitud: a) NR-ZnO-2h; b) NR-ZnO-3h; c) NR-ZnO-4h; d) NR-ZnO-5h.

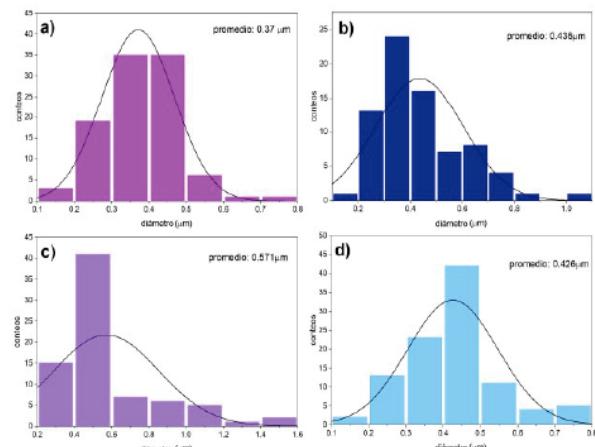


Figura 5: Histogramas de diámetros a) NR-ZnO-2h; b) NR-ZnO-3h; c) NR-ZnO-4h; d) NR-ZnO-5h.

Tabla 1: Parámetros morfométricos de las nanobarras de ZnO según el tiempo de reacción*

Tiempos de reacción	Longitud media (μm)	Diámetro medio (μm)	Relación de aspecto (L/D)
2h	2.86 ± 0.99	0.371 ± 0.097	7.709
3h	2.89 ± 1.50	0.436 ± 0.167	6.628
4h	3.82 ± 2.23	0.571 ± 0.283	2.181
5h	4.45 ± 1.88	0.426 ± 0.121	10.446

*valores promedio calculados a partir de micrografías SEM.

En la primera condición de síntesis, correspondiente a las 2h de reacción (a), los nanorods presentaron una longitud promedio de $2.86 \pm 0.99 \mu\text{m}$ y diámetro de $0.371 \pm 0.097 \mu\text{m}$. Los histogramas muestran distribuciones relativamente estrechas, lo que indica

que ya desde las primeras etapas de reacción se establece una nucleación consolidada, generando varillas homogéneas, bien definidas y con alta densidad superficial.

Tras 3h de síntesis (**b**), la longitud promedio apenas varió, mientras que el diámetro aumentó a $0.436 \pm 0.167 \mu\text{m}$. Los histogramas de espesor muestran un ensanchamiento en la distribución, lo que refleja una mayor heterogeneidad en el crecimiento radial. Esto sugiere que en esta etapa predomina el engrosamiento lateral sobre la elongación axial, posiblemente asociado a la mayor disponibilidad de iones Zn^{2+} y OH^- en la solución precursora, en concordancia con reportes previos sobre síntesis hidrotermal [14, 15].

Respecto a las 4h de reacción (**c**), se observó un incremento significativo tanto en la longitud como en el espesor (Tabla 1). Los histogramas muestran una dispersión más amplia en ambos parámetros, lo que refleja un crecimiento simultáneo en ambas direcciones. Morfológicamente, las nanobarras exhiben facetas cristalinas más definidas, lo que indica un régimen de crecimiento controlado característico de la estructura wurtzita de ZnO, orientada preferentemente a lo largo del eje cristalográfico c [16].

Finalmente, a las 5h (**d**), los nanorods alcanzaron una longitud de $4.45 \pm 1.88 \mu\text{m}$, mientras que el espesor disminuyó ligeramente respecto al valor registrado a las 4h. Los histogramas corroboran una reducción en la dispersión de diámetros, lo que confirma un cambio hacia un crecimiento anisotrópico. Estos hallazgos concuerdan con estudios que indican que, si bien el tiempo de crecimiento puede influir en la longitud de las nanobarras, su diámetro se ve más afectado por otros factores [17].

Los resultados en el aumento de las dimensiones de las nanobarras conforme al tiempo concuerdan con Almarami y col. Esto autores realizaron un estudio similar para nanorods sintetizados a tiempos de crecimiento de 4, 6, 8, 10 y 12 h, obteniendo que los diámetros de los NR aumentaron con el aumento de los tiempos de crecimiento hidrotermal. [18]. En sentido general, nuestros hallazgos contribuyen a la comprensión del crecimiento de NR-ZnO en condiciones hidrotermales y brindan información para su posible incorporación en biomateriales.

El enfoque empleado en este estudio fue efectivo para demostrar que el tiempo de reacción es un factor determinante en la evolución morfológica de los NR-ZnO. De manera general y en base a los resultados obtenidos, se pueden distinguir cuatro etapas: *i*) una nucleación temprana a las 2h con la generación de varillas homogéneas y definidas, *ii*) crecimiento radial a las 3h dado el aumento del diámetro con dispersión heterogénea, le sigue *iii*) un crecimiento robusto a las 4h, incremento de

longitud y espesor con mayor dispersión dimensional y, por último, *iv*) crecimiento axial a las 5h de reacción en el cual hay una elongación predominante con estabilización de la geometría hexagonal.

La obtención de NRs bien definidos desde 2h establece una duración mínima efectiva del proceso de síntesis que permite acortar ciclos, reducir los costos asociados al consumo energético y aumentar el rendimiento por lote en el laboratorio. Además, el poder confirmar la nucleación temprana habilita el ajuste morfológico por tiempo como único parámetro. Intervalos entre 2–3 h producen NRs más cortos, mientras que tiempos mayores a 3h favorecen mayores longitudes y, por ende, un coeficiente L/D más alto. Esto se considera de gran relevancia para aplicaciones en diversas áreas, como fotodetectores UV [19], sensores piezo/optoelectrónicos [20, 21, 22] y en procesos photocatalíticos [23] donde la relación de aspecto condiciona las propiedades y el desempeño del sistema.

El flujo de trabajo desarrollado en esta investigación resultó efectivo para el seguimiento de la evolución morfológica de los nanorods. Esto está en correspondencia con el trabajo de Botasinii donde el recuento manual mostró resultados sin diferencias significativas respecto al recuento automático por HR-TEM [3].

4. Conclusiones

En este estudio se sintetizaron nanorods de ZnO por vía hidrotermal a 90°C variando el tiempo de reacción, lo que permitió evaluar cuantitativamente su evolución morfológica. El análisis SEM evidenció la formación uniforme de nanorods con geometría hexagonal, característica de la estructura wurtzita del ZnO. Mediante un flujo de análisis basado en procesamiento de imágenes se determinaron de manera rutinaria parámetros como longitud, diámetro y relación de aspecto, demostrando que el tiempo de reacción constituye un factor clave para controlar la morfología de los nanorods sin necesidad de recurrir a técnicas de análisis más complejas.

5. Agradecimientos

Nocedo-Mena agradece a SECIHTI bajo la Convocatoria 2024(1) de Estancias Posdoctorales Por México.

6. Referencias

1. Nocedo-Mena, D., & Kharissova, O. V. (2024). Nanoparticles derived from the *Cissus* genus and their antibacterial potential. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 22. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2024.100967>
2. Zhang, S., & Wang, C. (2023). Precise Analysis of Nanoparticle Size Distribution in TEM Image. *Methods and Protocols*, 6(4). <https://doi.org/10.3390/mps6040063>

3. Botasini, S. (2021). Comparación del tamaño de nanopartículas de oro empleando diferentes técnicas y protocolos de medición. *Innotec*, 21, 10–24.
4. Hoo, C. M., Starostin, N., West, P., & Mecartney, M. L. (2008). A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(S1), 89–96. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9435-7>
5. Zhou, X.-Q., Hayat, Z., Zhang, D.-D., Li, M.-Y., Hu, S., Wu, Q., Cao, Y.-F., & Yuan, Y. (2023). Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Modification, and Applications in Food and Agriculture. *Processes*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/pr11041193>
6. Sun, Y., Chen, L., Bao, Y., Zhang, Y., Wang, J., Fu, M., Wu, J., & Ye, D. (2016). The Applications of Morphology Controlled ZnO in Catalysis. *Catalysts*, 6(12). <https://doi.org/10.3390/catal6120188>
7. Abubakar, S., Tan, S. T., Liew, J. Y. C., Talib, Z. A., Sivasubramanian, R., Vaithilingam, C. A., Indira, S. S., Oh, W.-C., Siberian, R., Sagadevan, S., & Paiman, S. (2023). Controlled Growth of Semiconducting ZnO Nanorods for Piezoelectric Energy Harvesting-Based Nanogenerators. *Nanomaterials*, 13(6). <https://doi.org/10.3390/nano13061025>
8. Solís-Pomar, F., Martínez, E., Meléndrez, M. F., & Pérez-Tijerina, E. (2011). Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films. *Nanoscale Research Letters*, 6, 1–11. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-524>
9. Gharbia, N., Elsabbagh, S., Saleh, A., & Hafez, H. (2022). Green microwave synthesis of ZnO and CeO₂ nanorods for infectious diseases control and biomedical applications. *AMB Express*, 12(1). <https://doi.org/10.1186/s13568-022-01495-7>
10. Garg, R., Gupta, R., Singh, N., & Bansal, A. (2021). Characterization and performance evaluation of synthesized ZnO nanoflowers, nanorods, and their hybrid nanocomposites with graphene oxide for degradation of Orange G. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(40), 57009–57029. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14511-3>
11. Hessien, M., Da'na, E., AL-Amer, K., & Khalaf, M. M. (2019). Nano ZnO (hexagonal wurtzite) of different shapes under various conditions: fabrication and characterization. *Materials Research Express*, 6(8). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1c21>
12. Kale, R. B. (2015). Dissolution–recrystallization and regrowth mechanism of hydrothermally derived six faceted prismatic hexagonal ZnO microrods. *Optik*, 126(11–12), 1109–1113. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.03.009>
13. Jedrecy, N., Sauvage-Simkin, M., & Pinchaux, R. (2000). The hexagonal polar ZnO(0001)-(1×1) surfaces: structural features as stemming from X-ray diffraction. *Applied Surface Science*, 162–163, 69–73. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00172-0)
14. Chen, Y.-C., Cheng, H.-Y., Yang, C.-F., & Hsieh, Y.-T. (2014). Investigation of the Optimal Parameters in Hydrothermal Method for the Synthesis of ZnO Nanorods. *Journal of Nanomaterials*, 2014(1). <https://doi.org/10.1155/2014/430164>
15. Medina, A., Borjas, S. E., Martinez, P. G., Gonzalez, G., Bejar, L., Aguilar, C., & Bernal, J. L. (2015). Synthesis of Hexagonal Bar Shape of ZnO Particles by Using Hydrothermal Treatment. *Microscopy and Microanalysis*, 21(S3), 1029–1030. <https://doi.org/10.1017/S1431927615005942>
16. Baruah, S., & Dutta, J. (2009). Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10(1). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/013001>
17. Fiedler, S., Ton-That, C., & Phillips, M. R. (2023). Defect-free ZnO nanorods with high angular distribution for enhanced excitonic emission. *Journal of Materials Research*, 38(8), 2145–2155. <https://doi.org/10.1557/s43578-023-00941-x>
18. Almamari, M. R., Ahmed, N. M., Holi, A. M., Yam, F. K., Kyaw, H. H., Almessiere, M. A., & Al-Abri, M. Z. (2022). Some Distinct Attributes of ZnO Nanorods Arrays: Effects of Varying Hydrothermal Growth Time. *Materials*, 15(17). <https://doi.org/10.3390/ma15175827>
19. Abdulrahman, A. F., Abd-Alghafour, N. M., & Almessiere, M. A. (2023). A high responsivity, fast response time of ZnO nanorods UV photodetector with annealing time process. *Optical Materials*, 141. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113869>
20. Kim, H. G., Kim, E. H., & Kim, S. S. (2021). Growth of ZnO Nanorods on ITO Film for Piezoelectric Nanogenerators. *Materials*, 14(6). <https://doi.org/10.3390/ma14061461>
21. Bakry, M., Ismail, W., Abdelfatah, M., & El-Shaer, A. (2024). Low-cost fabrication methods of ZnO nanorods and their physical and photoelectrochemical properties for optoelectronic applications. *Scientific Reports*, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-73352-5>
22. Lin, Y.-H., Sivakumar, C., Balraj, B., Murugesan, G., Nagarajan, S. K., & Ho, M.-S. (2023). Ag-Decorated Vertically Aligned ZnO Nanorods for Non-Enzymatic Glucose Sensor Applications. *Nanomaterials*, 13(4). <https://doi.org/10.3390/nano13040754>
23. Zhu, Y., Yan, J., Zhou, L., & Feng, L. (2022). ZnO Nanorods Grown on Rhombic ZnO Microrods for Enhanced Photocatalytic Activity. *Nanomaterials*, 12(17). <https://doi.org/10.3390/nano12173085>