

CONFORMADO DE PIEZAS CERÁMICAS DEL SISTEMA ÓXIDO DE CINC (ZNO) CON CERIA (CeO₂) A UTILIZAR COMO FILTRO DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS PRIMARIOS PROCEDENTES DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN DE FUENTES MÓVILES



José Fernando Muñoz Chilito

**Universidad del Cauca
Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación
Ingeniería Física
Popayán
2018**

**CONFORMADO DE PIEZAS CERÁMICAS DEL SISTEMA ÓXIDO DE CINC (ZNO) CON
CERIA (CeO₂) A UTILIZAR COMO FILTRO DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS
PRIMARIOS PROCEDENTES DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN DE FUENTES
MÓVILES**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Físico

José Fernando Muñoz Chilito

**Director
Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez**

**Universidad del Cauca
Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación
Ingeniería Física
Popayán**

2018

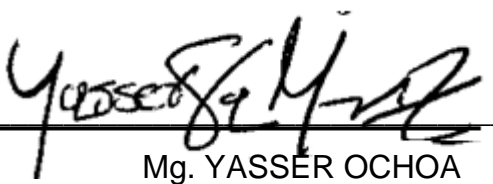
Nota de aceptación

Director _____

Dr. JORGE RODRÌGUEZ

Jurado _____

Mg. CAROL AGUILAR

Jurado  _____
Mg. YASSER OCHOA

Fecha y lugar de sustentación: Popayán, 5 de Febrero de 2.018

Agradecimientos

A Dios por permitirme llegar hasta el final de este trabajo, a mi madre que fue la que siempre estuvo ahí para apoyarme, aconsejarme y darme todo su amor durante toda mi carrera.

Un agradecimiento especial al Dr. Jorge Enrique Rodríguez por guiarme y asesorarme durante este trabajo de investigación.

Mil gracias a todas aquellas personas y amigos que estuvieron a mi lado y me apoyaron en el transcurso de esta carrera.

José Fernando Muñoz Chilito

CAPÍTULO 1

1. ASPECTOS GENERALES DEL PROYECTO.....	11
1.1.JUSTIFICACIÓN.....	11
1.2.PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	12
1.3.OBJETIVOS.....	13
1.3.1. OBJETIVO GENERAL.....	13
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13

CAPÍTULO 2

2. OBTENCIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE ZNO Y CEO ₂	15
2.1.ASPECTOS GENERALES DEL ZNO.....	15
2.1.1. ASPECTOS FÍSICOQUÍMICOS Y USOS DEL ZNO.....	15
2.1.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL ZNO.....	16
2.1.2.1.Métodos convencionales.....	16
2.1.2.2.Métodos no convencionales.....	16
2.2. ASPECTOS GENERALES DEL CEO ₂	17
2.2.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS Y USOS DEL CEO ₂	18
2.2.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL CEO ₂	19
2.3.SOLUCIONES SÓLIDAS DE ZNO-CEO ₂	20
2.3.1. ASPECTOS GENERALES DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS.....	20
2.3.1.1.Soluciones sólidas sustitucionales.....	20
2.3.1.2. Soluciones sólidas intersticiales.....	20
2.3.2. OBTENCIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE ZNO-CEO ₂	20
2.3.2.1.Aspectos generales del método pechini.....	21
2.3.2.2.Obtención de óxido de zinc por el método pechini.....	22

2.3.2.3.Síntesis del óxido de zinc sin dopar.....	23
2.3.2.3.1. Conformado de la resina.....	23
2.3.2.3.2. Descripción y pasos del proceso de síntesis: estructuración de los medio de control del proceso.....	24
2.3.2.5 Síntesis de soluciones sólidas del ZnO-CeO ₂	27
2.4.CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE ZNO SINTETIZADO.....	27
2.4.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJO.....	27
2.4.2. ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE.....	30
2.5.CARACTERIZACIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS SINTETIZADAS.....	35
2.5.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJO.....	35
2.5.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	38
2.5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA VISIBLE.....	40
2.5.4. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA.....	44
2.5.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA.....	47
2.5.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).....	51
2.6.CONCLUSIONES.....	52

CAPITULO 3

3. REDUCCIÓN DE GASES CONTAMINANTES EMPLEANDO SOLUCIONES SÓLIDAS DE ZNO-CEO ₂	58
3.1.CONFORMACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS DE ZNO-CEO ₂	58
3.1.1. ASPECTOS GENERALES DEL CONFORMADO DE PIEZAS CERÁMICAS.....	58
3.1.2. MÉTODO COLOIDAL: SLIP CASTING.....	59
3.1.2.1.Aspectos generales del método coloidal.....	59
3.1.2.2.Conformado de piezas cerámicas de ZnO-CeO ₂	62
3.1.3. SINTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS CERÁMICAS.....	68
3.1.3.1.Aspectos generales del proceso de sinterización.....	68

3.1.3.2.Sinterización de las piezas cerámicas de ZnO-CeO ₂	71
3.1.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS CERÁMICAS CONFORMADAS.....	71
3.2.PURIFICACIÓN DE AIRE: USO DE LAS PIEZAS CERÁMICAS DE ZNO- CEO ₂ SINTERIZADAS.....	74
3.2.1. CONTAMINACIÓN DE LA ATMÓSFERA.....	74
3.2.2. METODOLOGÍA Y EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS PIEZAS CERÁMICAS DE ZNO-CEO ₂ EN LA REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES.....	76
3.2.2.1.Pruebas de funcionalidad utilizando el equipo diseñado en el laboratorio.....	76
3.2.2.1.1. Diseño y montaje del equipo utilizado en las pruebas de funcionalidad.....	76
3.2.2.1.2. Resultados del ensayo de funcionalidad de las piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO ₂	78
3.2.2.2.Pruebas de funcionalidad realizadas en el laboratorio Diagnosticentro Automotor del Cauca S.A.S.....	91
3.3.CONCLUSIONES.....	93

Lista de figuras

Figura 2.1. Estructuras cristalinas del ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y negras representan átomos de Zn y O, respectivamente.....	177
Figura 2.2 Esquema de la celda unitaria del CeO ₂ . Por comodidad visual y estética, las esferas pequeñas representan a los aniones (O ₂ ⁻) mientras que las esferas grandes representan a los cationes (Ce ₄ ⁺).....	188
Figura 2.3. Etapas de formación de la resina en el método pechini: (a) esterificación y (b) poliesterificación.....	22
Figura 2. 4. Etapas del proceso de obtención del sistema ZnO-CeO ₂	244
Figura 2.5. Valoración potenciométrica y seguimiento de la temperatura del sistema que permitió obtener los polvos cerámicos utilizados para sintetizar el ZnO y las mezclas ZnO-CeO ₂	255
Figura 2.6. Rampa de calentamiento utilizada para tratar térmicamente el pre-calcinado obtenido en el proceso de síntesis. La velocidad de calentamiento fue de 3 °C/min.....	267
Figura 2.7. Efecto del tratamiento térmico para el sistema de cinc sintetizado sin disolver el precursor en agua (a) y disolviéndolo (b).	289
Figura 2.8. Deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm ⁻¹ , de la muestra tratada térmicamente a 550 °C.	30
Figura 2.9. Representación gráfica de la excitación de una sustancia por la incidencia de radiación sobre ella.	31
Figura 2.10. Espectros de absorción UV-Vis del ZnO obtenido, sin disolver el precursor de cinc en agua durante la síntesis, tratado a: (a) 450 y (b) 550 °C.	31
Figura 2.11. Espectros de absorción UV-Vis del ZnO obtenido, disolviendo el precursor de cinc en agua durante la síntesis, tratado a: (a) 450 y (b) 550 °C.	32
Figura 2.12. Deconvolución del espectro de absorción UV-Vis del ZnO obtenido disolviendo el precursor en agua y tratado térmicamente a 550 °C.	33
Figura 2.13. (a) Espectro IR del sistema ZnO-CeO ₂ dopado con 1% de cerio y (b) deconvolución del espectro IR entre 400 y 1000 cm ⁻¹	345
Figura 2.14. (a) Espectro IR del sistema ZnO-CeO ₂ dopado con 3% de cerio y (b) deconvolución del espectro IR entre 400 y 1000 cm ⁻¹	35
Figura 2.15. (a) Espectro IR del sistema ZnO-CeO ₂ dopado con 5% de cerio y (b) deconvolución del espectro IR entre 400 y 1000 cm ⁻¹	367
Figura 2.16. Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras d: (a) ZnO, (b) ZnO - 1% CeO ₂ y (c) ZnO - 5% CeO ₂	38
Figura 2.17. Espectro de absorción UV-Vis correspondiente a la muestra de ZnO con 1% de cerio.	40
Figura 2.18. Espectro de absorción UV-Vis correspondiente a la muestra de ZnO con 3% de cerio.	41
En la figura 2.19 se muestra el espectro de absorción UV-Vis y su respectiva deconvolución, para la muestra que contenía 3% de cerio. Figura 2. 19. Espectro de absorción UV-Vis correspondiente a la muestra de ZnO con 5% de cerio	41
Figura 2.20. Espectros de reflectancia difusa correspondientes a muestras de ZnO dopadas con: (a) 1%, (b) 3% y (c) 5% con CeO ₂	44

Figura 2.21. Curvas de $F(R)h\nu$ en función $h\nu$ que se utilizaron para determinar la energía del gap de los sistemas de ZnO que contenían: (a) 1%, (b) 3% y (c) 5% de CeO_2	456
Figura 2.22. Espectros de fotoluminiscencia y deconvolución de los mismos, correspondientes a las muestras de: (a) – (d) ZnO, (b) – (e) ZnO-1% CeO_2 y (c) – (f) ZnO-5% CeO_2	478
Figura 2.23. Estructura modular que presentaron los espectros de PL, entre 600-800 nm, correspondientes a las muestras: (a) ZnO, (b) ZnO-1% CeO_2 y (c) ZnO-5% CeO_2	4950
Figura 2.24. Micrografías electrónicas de transmisión (MET) para nanopartículas de (a) ZnO-(1%) CeO_2 , (b) ZnO-(3%) CeO_2 , (a) ZnO-(5%) CeO_2	5051
Figura 2.25. Histogramas de la distribución de diámetros para (a) ZnO-(1%) CeO_2 , (b) ZnO-(3%) CeO_2 , (a) ZnO-(5%) CeO_2	512
Figura 3.1. Esquema de las técnicas de conformado coloidal por: moldeo, inyección y extrusión.....	59
Figura 3.2. Esquema que ilustra el proceso de colado donde se drena la barbotina (“drain casting”): (a) llenado del molde con la barbotina, (b) proceso de drenado (succión) del líquido de la barbotina en la interface suspensión-molde y consolidación de la pared, (c) eliminación del exceso de barbotina presente en el sistema y (d) retiro de la pieza en verde después de un secado parcial de la misma.	59
Figura 3.3. Diagrama de flujo del proceso de “slip casting” donde se indican, además, los parámetros que deben ser controlados en cada una de las diferentes etapas del mismo.....	6062
Figura 3.4. Curva de viscosidad de la suspensión acuosa en función del porcentaje de sólidos (ZnO comercial).....	623
Figura 3.5. Curva de viscosidad en función de la cantidad de dispersante adicionado a una suspensión acuosa de ZnO comercial.	646
Figura 3.6. Cambios presentados por las piezas cerámicas de los sistemas de ZnO- CeO_2 (con contenidos de Ce del 1 y 5%), tanto en masa, (a) y (c), como en su diámetro, (b) y (d), durante el proceso de secado.....	66
Figura 3.7. Evolución de la microestructura de una pieza conformada, a partir de partículas, donde se muestran las principales etapas del proceso de sinterización y los fenómenos que en ellas se destacan: (a) formación de cuellos, (b) crecimiento de grano y (c) eliminación de poros.	6870
Figura 3. 8. Rampa de calentamiento para la sinterización de las piezas cerámicas.	6971
Figura 3.9. Fotografías tomadas con microscopia electrónica de barrido de la superficie de muestras de ZnO con 5% de cerio: (a) X5,000 y (b) X10,000.....	72
Figura 3.10. Fotografías de Microscopia electrónica de barrido correspondiente a la superficie de la fractura en seco de la muestra de ZnO con 5% de Ce: (a) X2,000 y (b) X5,000.....	724
Figura 3.11. Esquema de la interfaz empleada para el sensado de gases.	75
Figura 3.12. Esquema que ilustra el diseño y disposición de la campana recolectora y de los elementos al interior de la misma: (1) malla doble que funcionaba como soporte de la pastilla cerámica, (2) tubo adaptador (3) Malla doble que funcionaba como filtro de hollín, (4) manguera, (5) Base de acero inoxidable.	768
Figura 3.13. Curvas concentración de gases emitidos en función del tiempo, por incineración de trozos de papel, registrados por el montaje implementado sin y con la presencia de una pieza sinterizada del sistema ZnO- CeO_2 , con concentraciones de: (a) 5%, (b) 3% y (c) 1% de cerio.	77

Figura 3.14. Espectros IR correspondientes a residuos sólidos obtenidos de la superficie de la pastilla cerámica de ZnO–CeO ₂ , con contenidos de cerio de (a) 5%, (b) 3% y (c) 1%, como resultado de la interacción de las mismas con los gases emitidos por un proceso de combustión. ...	79
Figura 3.15. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas del sistema ZnO-CeO ₂ , con 5% de cerio, sin exposición y expuestas (residuos de su superficie) a gases producto de la combustión de trozos de papel.	802
Figura 3.16. Fotografía del montaje empleado para evaluar el efecto de la presencia de piezas de ZnO-CeO ₂ sobre la concentración de gases emitidos por la Moto HONDA 115.....	83
Figura 3.17. Ensayo de la funcionalidad de piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO ₂ con 1% de cerio sobre el gas emitido por una moto: (a) variación de la concentración de los gases expulsados y (b) espectro IR del residuo sólido obtenido de la superficie de la pieza expuesta al gas.	824
Figura 3.18. Ensayo de la funcionalidad de piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO ₂ con 3% de cerio sobre el gas emitido por una moto: (a) variación de la concentración de los gases expulsados y (b) espectro IR del residuo sólido obtenido de la superficie de la pieza expuesta al gas.	835
Figura 3.19. Ensayo de la funcionalidad de piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO ₂ con 5% de cerio sobre el gas emitido por una moto: (a) variación de la concentración de los gases expulsados y (b) espectro IR del residuo sólido obtenido de la superficie de la pieza expuesta al gas.	846
Figura 3.20. Ensayo de la funcionalidad de piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO ₂ con 1% de cerio sobre el gas emitido por una moto: (a) variación de la concentración de los gases expulsados y (b) espectro IR del residuo sólido obtenido de la superficie de la pieza expuesta al gas. Velocidad de la moto para el ensayo 20 km/h.	857
Figura 3.21. Ensayo de la funcionalidad de piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO ₂ con 3% de cerio sobre el gas emitido por una moto: (a) variación de la concentración de los gases expulsados y (b) espectro IR del residuo sólido obtenido de la superficie de la pieza expuesta al gas. Velocidad de la moto para el ensayo 20 km/h.	868
Figura 3.22. Ensayo de la funcionalidad de piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO ₂ con 5% de cerio sobre el gas emitido por una moto: (a) variación de la concentración de los gases expulsados y (b) espectro IR del residuo sólido obtenido de la superficie de la pieza expuesta al gas. Velocidad de la moto para el ensayo 20 km/h.	90
Figura 3.24. Equipo y motocicletas del laboratorio Diagnosticentro Automotor del Cauca - CDA utilizados para determinar la concentración de emisión de gases.....	9092

Lista de tablas

Tabla 2.1. Principales propiedades fisicoquímicas del óxido de cinc.....	16
Tabla 2.2. Propiedades fisicoquímicas del dióxido de cerio.....	199
Tabla 2.3. Bandas representativas de la deconvolución del espectro del ZnO que se encuentra entre 400 y 1000 cm^{-1}	2930
Tabla 2.4. Bandas representativas de la deconvolución del espectro de absorción UV-Vis del ZnO obtenido disolviendo el precursor en agua y tratado a 550 °C.....	334
Tabla 2.5. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra ZnO-CeO ₂ con 1% de cerio.....	35
Tabla 2.6. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra ZnO-CeO ₂ con 3% de cerio.....	367
Tabla 2.7. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra ZnO-CeO ₂ con 5% de cerio.....	378
Tabla 2.8. Tamaño de cristalito correspondiente a las muestras de ZnO dopados con 0, 1 y 5 % de cerio.....	40
Tabla 2.9. Valores de la ubicación de las bandas de absorción de UV-Vis, y su respectiva energía, correspondientes a la muestra de ZnO con 1% de cerio.	4041
Tabla 2.10. Valores de la ubicación de las bandas de absorción de UV-Vis, y su respectiva energía, correspondientes a la muestra de ZnO con 3% de cerio.	412
Tabla 2.11. Valores de la ubicación de las bandas de absorción de UV-Vis, y su respectiva energía, correspondientes a la muestra de ZnO con 5% de cerio	423
Tabla 2.12. Valores de energía del gap obtenidos de las figuras de Kubelka – Munk para los diferentes sistemas de ZnO dopadas con diferentes contenidos de CeO ₂	456
Tabla 2.13. Valores de energía de las bandas que constituyen el espectro de PL y los defectos que se podrían asociar a las mismas.....	489
Tabla 2.14. Valores de energía característicos de las estructuras modulares que presentan los espectros de PL, entre 600 y 800 nm, de los sistemas de ZnO con diferentes contenidos de CeO ₂ ..	50
Tabla 2.15. Tamaño promedio de las nanopartículas calculados con el programa ImageJ.	51
Tabla 3.1. Principales técnicas de conformado empleadas para la fabricación de materiales cerámicos.....	589
Tabla 3.2. Viscosidad y porcentaje de sólidos en las diferentes suspensiones de óxido de zinc y agua utilizadas para determinar el porcentaje en sólidos adecuado para obtener una barbotina estable de ZnO comercial.....	6163
Tabla 3.3. Viscosidad de la suspensión acuosa de ZnO considerando la cantidad de dispersante PAA adicionado.	635
Tabla 3.4. Valores de los parámetros utilizados para conformar una barbotina estable, con un 70% en sólidos, usando los polvos cerámicos sintetizados en este trabajo.....	646
Tabla 3.5. Valores de pérdida de peso y variación dimensional (diámetro) de los sistemas de ZnO-CeO ₂ , con 1 y 5% de Ce, durante el proceso de secado de la pieza en verde.....	657
Tabla 3.6. Datos de los sistemas de ZnO-CeO ₂ , con diferente contenido de Ce, requeridos para calcular su porosidad aparente.70	
Tabla 3.7. Medidas obtenidas de los ensayos realizados en el CDA - Cauca en presencia (medida) y sin la presencia (referencia) de las pastillas cerámicas.	9092

CAPÍTULO 1

1. ASPECTOS GENERALES DEL PROYECTO

1.1. JUSTIFICACIÓN

El interés de la Administración Colombiana en controlar la emisión de gases de los procesos de combustión se evidencia por las acciones que ha realizado en el marco político-ambiental, generando una serie de regulaciones con este fin, tal como lo ejemplarizan los siguientes decretos: DECRETO 1600 DE 1994 por el cual se reglamenta, parcialmente, el Sistema Nacional Ambiental (SINA), en relación con los Sistemas Nacionales de Investigación Ambiental y de Información Ambiental; DECRETO 1200 DE 2004 que determina los Instrumentos de Planificación Ambiental y se adoptan otras disposiciones y la RESOLUCIÓN 0941 DE 2009 la cual crea el subsistema de información sobre uso de los recursos naturales renovables – SIUR y se adopta el Registro Único Ambiental RUA; adicionalmente, el DECRETO 2041 DE 2014 por el cual se reglamenta el título VIII de la Ley 99 de 1993 sobre licencias ambientales y el DECRETO 1076 DE 2015 por medio del cual se expide el decreto único reglamentario del sector ambiental y desarrollo sostenible. Esta normativa muestra el interés que existe en controlar los contaminantes orgánicos emitidos en los procesos de combustión [1].

Por otro lado, existe una gran variedad de contaminantes atmosféricos agrupados en dos grandes grupos:

- Contaminantes primarios: procedentes directamente de la fuente de emisión.
- Contaminantes secundarios: originados por la interacción química entre los contaminantes primarios y los componentes normales de la atmosfera.

En el presente trabajo de grado, los contaminantes primarios son de gran interés debido a que estos pueden ser removidos o degradados a través de reacciones químicas de, absorción, incineración o condensación. Uno de los procesos utilizados en la eliminación o control de dichos contaminantes es la FOTOCATALISIS, este se basa en el principio natural de descomposición de moléculas orgánicas que ocurre en la naturaleza, propiciada por la radiación solar [2]. Otra alternativa es el proceso de adsorción de gases, por sólidos, donde la molécula contaminante se deposita sobre la superficie del sólido y es retenida por fuerzas químicas o físicas [3].

Específicamente, las técnicas de purificación de aire se dividen en dos grandes categorías: técnicas de purificación de gases y técnicas de purificación de partículas [4]. Considerando la técnica de purificación de gases por medio de filtros cerámicos, tanto el óxido de cinc (ZnO) como el dióxido de cerio (CeO₂) son compuestos adecuados para controlar y eliminar moléculas contaminantes, lo cual los hace idóneos para la conformación de piezas a emplear en el proceso de remediación medioambiental, concretamente para disminuir la presencia de gases contaminantes. En este sentido, el obtener un material activo constituido por una solución sólida de estos dos óxidos que presentara una mejor funcionalidad que los óxidos separados para remover moléculas orgánicas, abriría un campo de estudio

importante en el diseño y conformación de dispositivos, tipo filtro, que permitieran controlar la emisión de gases contaminantes, acción que tendría un gran impacto ambiental.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, a nivel mundial, uno de los principales problemas es la contaminación generada por fuentes antropogénicas (Motocicletas) que, a lo largo del tiempo, han propiciado cambios negativos en el clima (efecto invernadero), en la salud de las personas (déficits respiratorios, cáncer, entre otros) y en la de los animales, además de afectar la vida útil de diferentes materiales [5]. Teniendo en cuenta lo anterior, en el mundo se ha generado un movimiento social, técnico y científico que busca tanto la concientización de las personas en esta problemática como el involucramiento de la ciencia y la ingeniería en la obtención de materiales, así como en la estructuración de procesos, que ayuden a solucionar estos problemas de contaminación.

Dentro de las principales fuentes emisoras de gases contaminantes se encuentran los vehículos, motocicletas y autos, esto debido a que en sus respectivos procesos de combustión se generan gases como: monóxido y dióxido de carbono, metano, nitratos e hidrocarburos [6], los cuales son perjudiciales para la atmósfera, el ser humano y los animales.

Concretamente en Colombia, debido al crecimiento del tráfico vehicular en especial de motocicletas, es necesario estructurar proyectos dirigidos a reducir y controlar los niveles de contaminación que ellos producen. Es por esto que, en el presente trabajo, se abordó el problema de conformar un material activo, con base en óxido de cinc dopado al 1, 3 y 5% con dióxido de cerio, que permitió reducir los contaminantes emitidos por fuentes antropogénicas (motocicletas), durante el desarrollo de su proceso de combustión. Para ello se determinaron las condiciones más adecuadas del proceso de síntesis del sistema ZnO-CeO₂, utilizando el método Pechini, que garantizó la reproducibilidad de las características de la materia prima. Una vez obtenidos los polvos cerámicos, se conformaron piezas por el método coloidal (“slip casting”), determinando previamente las condiciones de los parámetros que permitieron obtener una barbotina estable: porcentaje en sólidos y cantidad de defloculante, principalmente. Esta barbotina estable se utilizó para conformar una pieza en verde que posteriormente se sometió a diferentes tratamientos térmicos para determinar la temperatura y tiempo de sinterización con el fin de obtener las propiedades microestructurales deseadas: densificación y porosidad, que garanticen la funcionalidad requerida del material. Obtenida la pieza cerámica sinterizada, se realizaron pruebas que permitieron determinar su efecto sobre la composición de los gases expulsados por el tubo de escape de una motocicleta.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVO GENERAL

- Obtener un material activo con base en óxido de Zinc y óxido de Cerio, en solución sólida, que permita reducir la cantidad de gases contaminantes emitidos por fuentes móviles (motocicletas).

1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estructurar una metodología que permita obtener de manera controlada y reproducible nanopartículas de óxido de zinc-dopado con diferentes concentraciones de CeO_2 , usando el método Pechini.
- Establecer las condiciones adecuadas para obtener una barbotina estable con los polvos de ZnO- CeO_2 sintetizados, la cual se utilizará para conformar piezas cerámicas en verde con una microestructura adecuada.
- Determinar los parámetros para la sinterización de la pieza en verde que permita obtener una densificación adecuada de la misma, empleando para ello ensayos de porosidad aparente.
- Determinar la capacidad de purificación de aire que presentan las piezas cerámicas de ZnO- CeO_2 sinterizadas a través de ensayos *in situ*.

REFERENCIAS

- [1] Sans Fonfría, Ramón, Ribas, Joan de Pablo. (1989) Ingeniería Ambiental: Contaminación y tratamiento. Boixareu Editores. 37- 39.
- [2] Nogueira, Raquel F. P. e Jardim, Wilson F. (1998). A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - 13083-970 - Campinas – SP.
- [3] Kohl, Arthur, Nielsen, Richard. (1997). Gas Purification, 5ta Edition. Houston,Texas: Gulf Publishing Company.
- [4] Stocker, H. Stephen, Seager, Spencer L. (1980). Química Ambiental: Contaminación del aire y agua. Editorial Blume. 233 pag.
- [5] Willian H Crouse, Donald L. Angulin. (1992) Mecánica de la motocicleta. Boixareu Editores.
- [6] encolombia. (1998-2017) Recuperado de <https://encolombia.com/medio-ambiente/normas-a/>.

CAPÍTULO 2

2. OBTENCIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE ZNO Y CeO₂

2.1. ASPECTOS GENERALES DEL ZNO

2.1.1. ASPECTOS FISICOQUÍMICOS Y USOS DEL ZNO

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo II-VI, que ha sido ampliamente estudiado en los últimos años debido a sus propiedades físicas, considerando el interés en desarrollar componentes para aplicaciones optoelectrónicas [1, 2]. Debido a esto, sus propiedades ópticas y eléctricas han sido investigadas ampliamente lo que ha llevado a que este óxido sea usado en diversas aplicaciones tecnológicas, tales como: sensores de gas (en forma de películas delgadas), varistores, láseres ultravioleta y visible, y componentes de celdas solares. Además, el ZnO es empleado en procesos de remediación ambiental y en la producción de cosméticos. En la tabla 2.1 se indican las propiedades fisicoquímicas que presenta el óxido de zinc.

Tabla 2. 1 Principales propiedades fisicoquímicas del óxido de cinc

Generalidades	
Formula	ZnO
Propiedades Físicas	
Apariencia	Sólido blanco
Densidad	5606 Kg/m ³
Masa molar	81.41 g/mol
Punto de fusión	1701 K
Propiedades Químicas	
Solubilidad en agua	1.6 mg/L a 29 °C

Las estructuras cristalinas reportadas que presenta el ZnO son: la wurzita, la blenda de zinc y la de sal de roca, las cuales se muestran en la figura 2.1, siendo la más estable, a condiciones ambientales normales, la fase wurzita. La estructura blenda de zinc se puede obtener creciendo ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica y la estructura sal de roca (NaCl) a presiones relativamente altas [2, 3, 4].

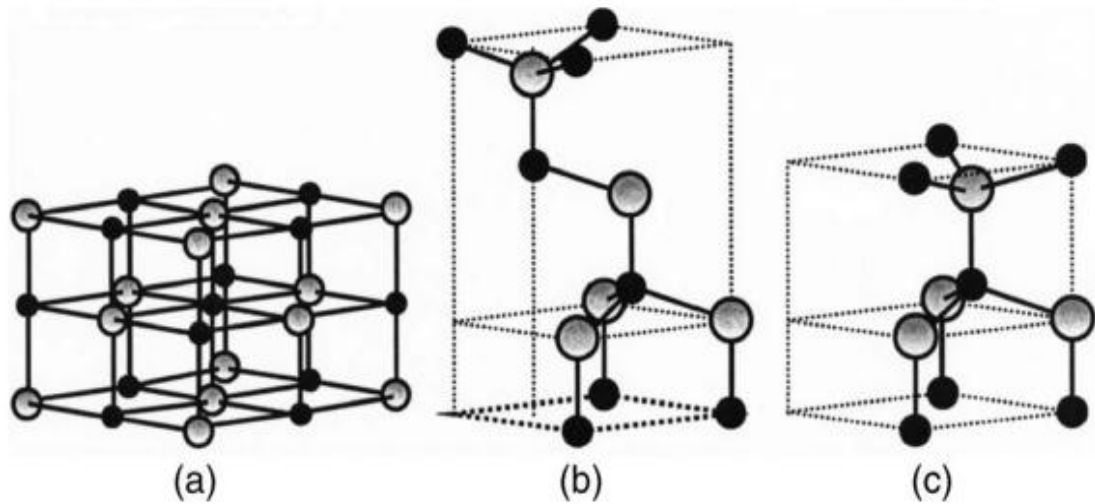


Figura 2. 1 Estructuras cristalinas del ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y negras representan átomos de Zn y O, respectivamente.

2.1.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL ZNO.

2.1.2.1. Métodos Convencionales.

El óxido de zinc, industrialmente, se puede producir por el método indirecto o francés, en el que el cinc es fundido en un crisol, a una temperatura de $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, para propiciar su evaporación y posterior reacción con el oxígeno del aire, para formar el óxido de zinc; finalmente es enfriado y recolectado. Este proceso fue popularizado por LeClaire (Francia) en 1844, debido a esto es conocido como el método francés [5, 6, 8].

Otro método es el americano o directo, en el que el ZnO se obtiene a partir de compuestos de zinc que son sometidos a tratamiento térmico en presencia de carbón para reducir y así obtener cinc gaseoso el cual es oxidado, de la misma forma, que en el método francés. El producto resultante, óxido de cinc, es llevado a una cámara donde es almacenado. Dependiendo del proceso de obtención, la pureza, tamaño de la partícula, entre otras propiedades, el óxido de cinc es catalogado como grado farmacéutico, cosmético, alimenticio o industrial considerando su potencial empleo en estos campos [7, 8].

2.1.2.2. Métodos no convencionales.

Existen otros procesos de síntesis, especialmente para obtener Nanopartículas de óxido de cinc, denominados como los “nuevos métodos” entre los cuales se destacan los procesos de sol-gel, complejo polimérico, o Pechini, y precipitación controlada, entre muchos otros. Para obtener los óxidos de interés, para este trabajo, se empleó el método Pechini del que, más adelante, se dará una breve descripción.

2.2. ASPECTOS GENERALES DEL CeO₂

2.2.1. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS Y USOS DEL CeO₂.

La Ceria presenta una alta reactividad química, característica que ha llevado a que se emplee en un amplio rango de aplicaciones, por ejemplo, como catalizador heterogéneo y como material activo en la descontaminación de los gases emitidos por los vehículos debido a los procesos de combustión que ocurren en el motor de los mismos. En el pasado, muchos estudios sobre este material se centraron, estrictamente, en determinar su eventual daño sobre el medio ambiente y la salud humana. El CeO₂, como otros óxidos de tierras raras, es básicamente una sustancia de baja toxicidad y en la actualidad existen evidencias que muestran su potencial como sustancia que favorecería procesos de remediación medioambiental, dadas sus propiedades fisicoquímicas.

El Cerio presenta una configuración electrónica $4f^2 5d^1 6s^2$ y tiene una química regida, principalmente, por estados de oxidación trivalente y tetravalente. De manera natural, el cerio se encuentra en varios minerales que existen en la corteza terrestre, tales como: alanita, bastanita, monacita, cerita, y samarskita, parcialmente sustituido por otras tierras raras trivalentes. No obstante, sólo la bastnaesite, Ce(CO₃)F hexagonal que también contiene aniones fluoruro, y la monacita, CePO₄, son las fuentes más importantes de cerio para la industria. La fase relacionada con este elemento, y que presenta un mayor interés desde el punto de vista tecnológico, es su óxido puro, CeO₂, también conocido como Ceria. Esta fase cristaliza en una estructura tipo fluorita, con una celda unitaria cúbica centrada en las caras (f.c.c. por sus siglas en inglés), grupo espacial Fm₃m y parámetro de red $a = 0,541134$ nm. En esta estructura, cada uno de cationes cerio está coordinado con ocho aniones de oxígeno (véase la figura 2.2).

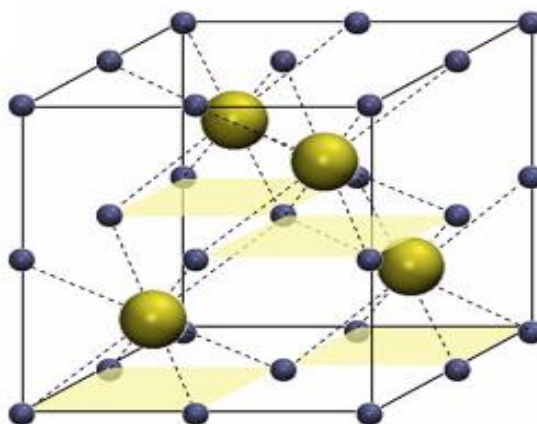
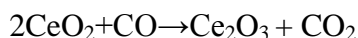


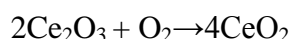
Figura 2.2. Esquema de la celda unitaria del CeO₂, las esferas pequeñas representan a los aniones (O₂⁻) y las esferas grandes representan a los cationes (Ce₄⁺).

Debido a sus propiedades, el CeO₂ es usado en la industria del vidrio, como dopante, en la fabricación de vidrios que bloquean la luz ultravioleta y que son empleados como cristalería médica y en las ventanas de las naves aeroespaciales. También se utiliza para

evitar que se decoloren bajo la influencia de los rayos solares y para suprimir la decoloración del vidrio de la televisión. Otro de sus usos importantes es como catalizador para gases de combustión. En esta aplicación, el óxido de cerio se emplea para reducir la emisión de gases contaminantes de los automóviles considerando que el óxido de Cerio (IV), presente en el material, es reducido a óxido de Cerio (III) por el monóxido de carbono (CO) expulsado por el vehículo, a través de la siguiente reacción:



Cuando hay un exceso de oxígeno, el proceso es invertido y el óxido de cerio (III) se convierte en óxido de Cerio (IV), así:



El óxido de cerio también es empleado, a manera de recubrimiento, en las paredes de hornos autolimpiadores como catalizador de hidrocarburos a altas temperaturas. Estas aplicaciones están determinadas por las propiedades fisicoquímicas que presenta el dióxido de cerio y que se indican en la tabla 2.2. [9]

Tabla 2. 2 Propiedades fisicoquímicas del dióxido de cerio

Generalidades	
Formula	CeO ₂
Propiedades Físicas	
Apariencia	Sólido beige
Densidad	7650 g/cm ³
Masa molar	172.115 g/mol
Punto de fusión	2373 K
Propiedades Químicas	
Solubilidad en agua	Insoluble

2.2.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL CeO₂.

Se encuentra acompañando a otros metales de las tierras raras en la monacita (Ce, La, Nd, Pr, PO₄) (mineral ampliamente distribuido por el mundo), la bastnaesita (abundante en el sur de California), la cerita (con yacimientos importantes en Suecia) y la alanita, que abunda en Groenlandia. A pesar de lo mencionado, es un elemento muy escaso en la corteza terrestre y predomina en minerales como la cerita y la monacita. Convencionalmente, los métodos más comunes para obtener la ceria son:

- Mediante reducción metalotérmica del fluoruro de cerio (III) con calcio o magnesio en atmósfera inerte.
- Mediante electrólisis del cloruro de cerio (III) fundido.

Otra forma de obtener el CeO_2 es a partir de métodos no convencionales, los cuales son lo que más se utilizan actualmente debido al control que se puede tener en la síntesis y los parámetros de los polvos cerámicos, entre ellos tenemos los siguientes: Hidrólisis, deposición térmica, sol-gel, combustión, hidrotermal y solvotermal., microemulsión, síntesis sonoquímica, mecanoquímica y precipitación [10, 11, 12]

2.3. SOLUCIONES SÓLIDAS DE ZNO- CeO_2

2.3.1. ASPECTOS GENERALES DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS.

Dos términos son fundamentales para describir las aleaciones o soluciones sólidas: soluto y solvente. El soluto es el elemento que en menor cantidad existe en la mezcla (como la sal o el azúcar) y que se le agrega al solvente, el cual es el elemento base, más abundante en la mezcla (por ejemplo, el agua). En términos de los elementos considerados en la estructura cristalina, el soluto (compuesto que se indica en átomos de soluto) es el elemento que se agrega al solvente (compuesto que aporta la estructura cristalina y que contiene los átomos base). Cuando la estructura cristalina particular del solvente se mantiene, durante la aleación, a ésta mezcla, sin reacción química evidente, se denomina solución sólida. En general existen dos tipos de soluciones sólidas; soluciones sólidas sustitucionales y soluciones sólidas intersticiales.

2.3.1.1. *Soluciones sólidas sustitucionales.*

En las cuales el tamaño del átomo de soluto es similar al del átomo solvente, o sus tamaños se encuentran dentro de un rango pre-definido, por lo que podría reemplazar a este último dando origen a una solución sólida sustitucional. Un ejemplo es el latón, aleación de cinc y cobre, en la que el cinc (átomo soluto) se introduce en la red del cobre (átomos solventes), acción que ocasiona que las propiedades del latón se puedan alterar dando origen a una gama amplia de las mismas, controlando la cantidad de cinc en el cobre.

Generalmente, para formar soluciones sólidas sustitucionales completas, se requiere dar cumplimiento a dos condiciones conocidas como reglas Hume-Rothery (llamadas así en honor de W. Hume-Rothery, 1899-1968):

1. Los dos metales que formarían la aleación deben tener estructuras cristalinas similares.
2. la diferencia de sus radios atómicos debe ser menor al 15%.

Si no se satisfacen estas condiciones, la conformación de la solución sólida no sería completa, obteniéndose una cantidad limitada de la misma.

2.3.1.2. Soluciones sólidas intersticiales.

Si el tamaño del átomo de soluto es mucho menor que el del átomo solvente, entonces los primeros podrían ocupar posiciones intersticiales en la estructura cristalina que conforman los segundos; este proceso permitiría la conformación de una solución sólida intersticial. Existen dos condiciones necesarias para la formación de soluciones intersticiales estables:

1. El átomo solvente debe tener más de una valencia (mezcla de valencia)
2. El radio atómico del átomo del soluto debe ser menor al 59% del radio atómico del átomo solvente.

Si no se cumplen estas condiciones, se puede producir una solubilidad intersticial parcial, o no ocurrir, lo que lleva normalmente a una separación de fases.

Una familia importante de soluciones sólidas intersticiales es la relacionada con el acero, una aleación de hierro y carbono, en donde los átomos de carbono se ubican en posiciones intersticiales, entre los átomos de hierro; esto es propiciado porque el radio atómico del carbono, de 0.071 nm, es menor al 59% del radio del átomo de hierro (0.124 nm). Las propiedades de los aceros al carbono varían en una gama amplia, las cuales se determinan controlando la proporción de carbono adicionado al hierro. Por esta capacidad de poder controlar la composición del acero, y por lo tanto de sus propiedades, se obtiene un material muy versátil y útil, con una amplia variedad de propiedades y aplicaciones, además de ser económico. [13, 14].

2.3.2. OBTENCIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE ZNO-CEO₂.

2.3.2.1. Aspectos generales del método Pechini

El método de complejo polimérico, conocido como método Pechini, es utilizado para obtener una gran variedad de óxidos metálicos de interés científico y tecnológico, debido a que permite controlar la estequiometría y composición del sistema, garantizando una mezcla íntima de los iones. El método Pechini se basa en la formación de un quelato entre los cationes metálicos contenidos en ciertas sales que se disuelven en un ácido carboxílico, generalmente el ácido cítrico. Los precursores de los cationes de interés pueden ser cloruros, carbonatos, hidróxidos, nitratos o acetatos y cuando estos son mezclados con un alcohol polihidroxilado, como el etilenglicol bajo tratamiento térmico, el quelato se poli-esterifica formando una resina. La resina retiene la homogeneidad del sistema, a escala atómica de los iones del sistema, debido a su alta viscosidad; al calcinar la resina obtenida, a una temperatura relativamente baja entre 300-550 °C, se obtienen óxidos que presentan tamaño de partícula pequeño y una adecuada composición química que se puede controlar de manera precisa durante el proceso; la idea general del proceso es redistribuir uniformemente los cationes a través de la estructura polimérica que se forma [15, 16].

2.3.2.2. Obtención del óxido de zinc por el método Pechini

En el método Pechini, se tomó un precursor que contenía el catión de interés, en este caso el cinc, el cual se adicionó a una disolución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol, mezcla en agitación continua, obteniéndose una disolución líquida e incolora. Como en el sistema existían cationes, estos formarían quelatos polibásicos ácidos que, posteriormente por calentamiento, se polimerizaron dando origen a una resina viscosa. En otras palabras, en la disolución de ácido cítrico y etilenglicol se favoreció la quelación del catión y por la acción de la temperatura la poliesterificación del citrato metálico conformado, procesos que se resumen en la figura 2.3.

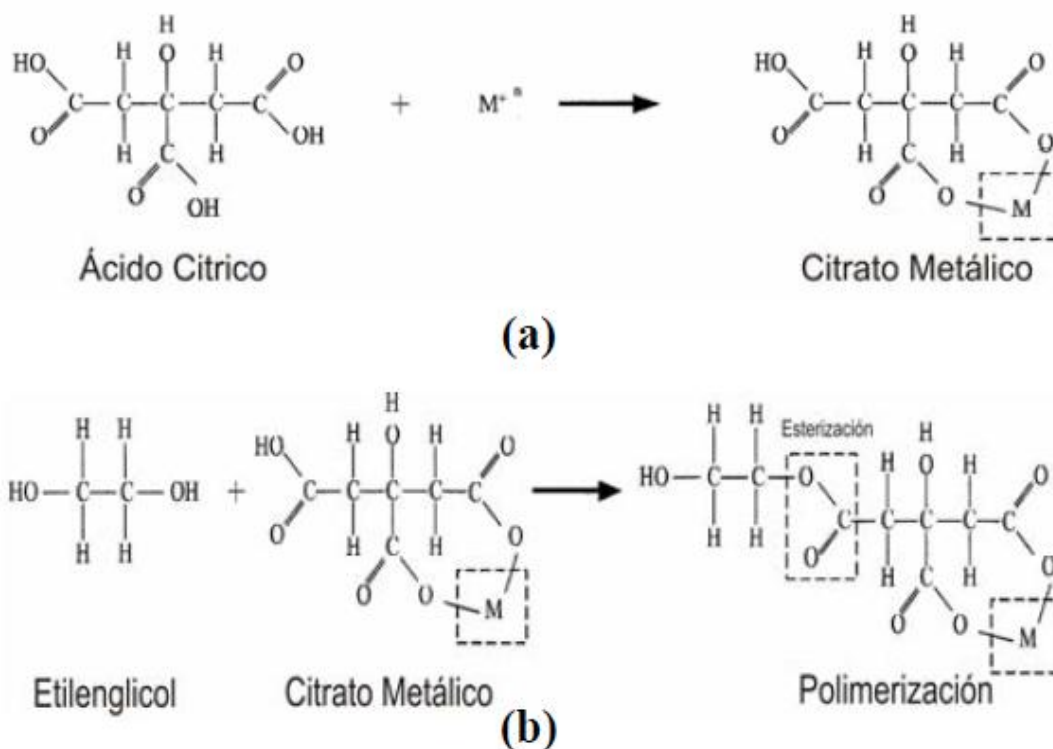


Figura 2.3. Etapas de formación de la resina en el método Pechini: (a) esterificación y (b) poliesterificación.

Cabe aclarar que no se conoce exactamente, cuál de los dos procesos, esterificación o poliesterificación, ocurre inicialmente o si son procesos simultáneos. El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el ácido cítrico se destilen, dando como resultado el polímero. Aparentemente, la presencia del grupo hidróxido, del ácido carboxílico en el ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa. Si esta reacción no ocurre totalmente se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza calcinándola a temperaturas inferiores a 350°C [15, 16, 17].

2.3.2.3. Síntesis del óxido de zinc sin dopar

Conocidos los aspectos generales del método de síntesis pechini y las propiedades físicas y químicas del óxido de zinc, que determinan su funcionalidad, se dio inicio al proceso de síntesis de los polvos cerámicos a utilizar en este trabajo de grado.

2.3.2.3.1. Conformado de la resina

Para la obtención de los polvos cerámicos del sistema ZnO, por el método Pechini, se utilizaron dos metodologías que se diferenciaban en el manejo y disposición inicial del precursor de cinc específicamente en la disolución o no del acetato de cinc en agua. Debido a que la disolución del precursor en agua, propició mejores resultados, se optó por trabajar con esta metodología detallada a continuación.

Se utilizó como precursor de los polvos cerámicos el acetato de cinc dihidratado ((CH₃COO)₂Zn*2H₂O - Merck), tal que para obtener 3 gramos de óxido de zinc se utilizaron 8.4613 g de precursor, valor que se obtuvo a partir del siguiente cálculo:

$$3 \text{ g ZnO} * \frac{1 \text{ mol ZnO}}{81.37 \text{ g ZnO}} * \frac{1 \text{ mol prec}}{1 \text{ mol de ZnO}} * \frac{219.50 \text{ g prec}}{1 \text{ mol prec}} = 8.0926 \text{ g precursor} \quad \text{Ec. 1}$$

Para obtener, 3 g de ZnO, se utilizó 8.0926 g de precursor a partir de la ecuación estequiométrica presentada en la ecuación (1). Definido el precursor y la cantidad a utilizar del mismo, se determinaron las cantidades necesarias de ácido cítrico y etilenglicol para conformar la resina, obteniéndose los siguientes resultados: 21.24 g de ácido cítrico y 27.45 g de Etilenglicol si se considera la relación 4:1, en pesos moleculares, que normalmente se utiliza.

Por lo tanto, inicialmente se calentaron los 27.45 g de etilenglicol, a 70°C, al alcanzar esta temperatura se adicionó lentamente los 21.24 g de ácido cítrico y se mantuvo la mezcla en agitación constante hasta obtener un sistema homogéneo y transparente; esta condición indica que el ácido cítrico se disolvió adecuadamente en el polialcohol. Pasados 30 minutos, a esta solución se le adicionó, lentamente, el precursor de cinc disuelto en 40 mL de agua. Esta mezcla se dejó estabilizar, bajo constante agitación, durante dos horas obteniendo finalmente un sistema de color blanco lechoso, sin formación de sedimento, donde debió de prevalecer la reacción que conducía a la formación del citrato (Figura 3 (a)). Posteriormente, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se procedió a adicionar el hidróxido de amonio (NH₄OH), hasta llevar la mezcla a un pH básico de 8.5 garantizando que durante la adición de la base débil no se forme sedimento en el sistema, y propiciando reacciones de hidrólisis y condensación de las especies químicas de cinc que existían en el sistema. Una vez alcanzado el valor de pH, el sistema se dejó reposar por 30 min para garantizar que el pH de la solución no variara; pasados los 30 min, la solución se calentó a 130°C, en agitación constante, hasta que se formó una resina de color blanco-café. Posteriormente, la resina obtenida se pre-calcinó a 300°C, por 3 horas, y el sólido resultante de esta pre-calcinación se maceró durante una hora,

utilizando un mortero de ágata. Finalmente, este material pre-calcinado se sometió a tratamiento térmico a 550 °C, durante 2 horas, para obtener el óxido de interés.

2.3.2.3.2. Descripción y pasos del proceso de síntesis: estructuración de los medios de control del proceso.

La síntesis del ZnO así como de las mezclas ZnO - CeO₂ se realizó en cuatro etapas, cada una de ellas se ilustra en la Figura 2.4.

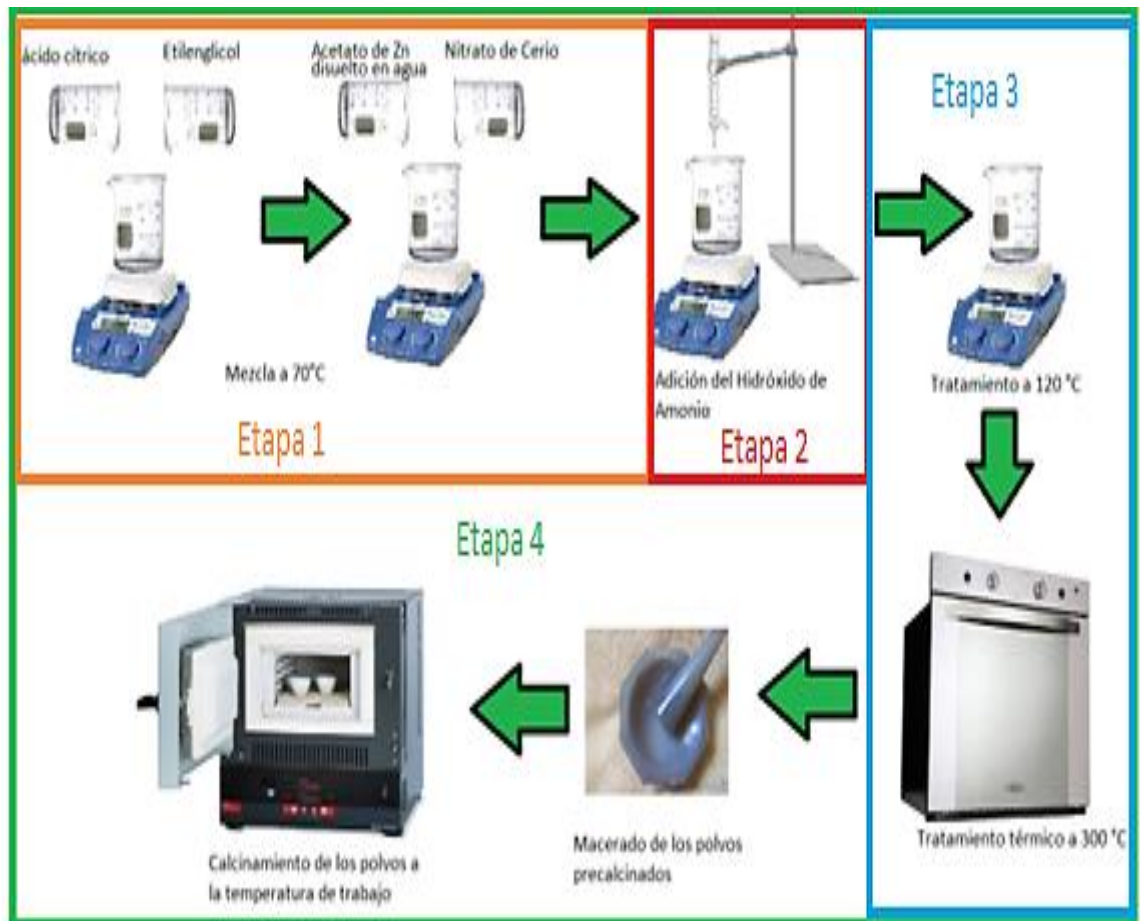


Figura 2. 4. Etapas del proceso de obtención del sistema ZnO-CeO₂

ETAPA 1: En esta primera etapa, el procedimiento de adición de los diferentes precursores (acetato de cinc y nitrato de cerio (Ce(NO₃)₃ – Merck) disueltos en agua, en cantidades previamente definidas) se controló a través de considerar tiempos de adición determinados por la coloración que adquiriría la mezcla, a medida que se adicionaba los precursores.

ETAPA 2: Esta etapa es la más crítica del proceso debido a que, durante su desarrollo, se generan las especies químicas que propician la formación de los núcleos de la fase sólida en el sistema (y su crecimiento), a través de reacciones de esterificación, por un lado, y de hidrólisis y condensación por otro, principales reacciones que podrían ocurrir a su interior; los procesos de nucleación y crecimiento determinan las características y propiedades del polvo cerámico final. Para controlar

esta etapa del proceso, su desarrollo se registró en la curva de valoración potenciométrica respectiva y siguiendo el cambio de temperatura del sistema, considerando la cantidad de hidróxido de Amonio adicionado. Otra forma menos formal de caracterizar esta etapa del proceso fue a partir de los cambios de coloración que presento el sistema, en determinados intervalos de pH. Este seguimiento se hizo hasta un pH de 8.5 (pH de trabajo) como se indica en la Figura 2.5.

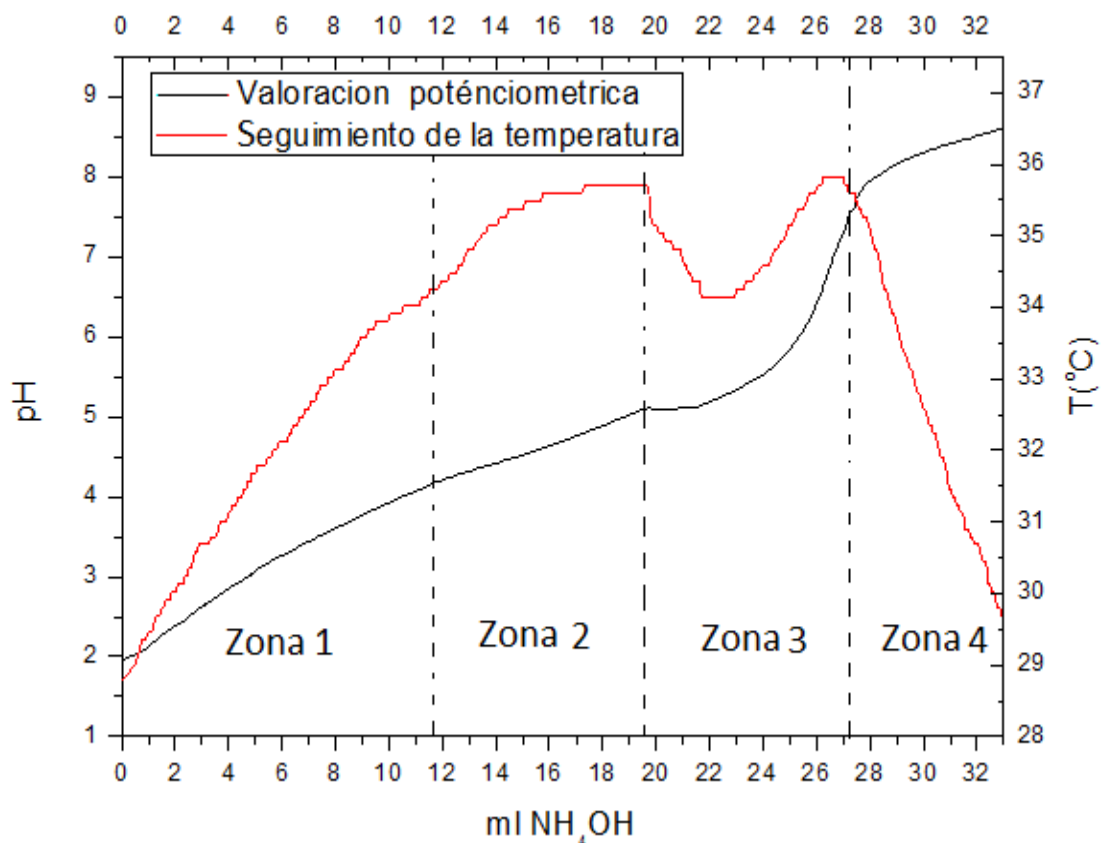


Figura 2. 5. Valoración potenciométrica y seguimiento de la temperatura del sistema que permitió obtener los polvos cerámicos utilizados para sintetizar el ZnO y las mezclas ZnO-CeO₂.

Valoración potenciométrica

La curva de valoración potenciométrica de la figura 2.5 permite hacer un seguimiento del proceso de síntesis, registrando la variación de un parámetro fisicoquímico ($\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$) en función de la cantidad de NH_4OH adicionada al sistema, para garantizar la reproducibilidad del método y por lo tanto las propiedades finales del producto. El sistema inicial, disolución del precursor de cinc, presentó un color blanco y un valor de pH entre 1.8 – 2 tal que, al adicionarle hidróxido de Amonio, a una velocidad de 0.06 mL cada 20 segundos, se incrementó el pH del mismo, tal como se ilustra en la figura 2.5. En la segunda zona del proceso, cuando el pH estaba entre 4.2 - 4.4 (zona 2), el sistema cambió de color y poco a poco se tornó transparente; así continuó hasta que se alcanzó un pH entre 5.1 - 5.3 (zona 3) donde el sistema volvió a tomar su color original (blanco). Iniciada esta etapa, el pH se incrementó abruptamente y cuando el pH presentó un valor entre 7.9 y 8 (zona 4) el sistema se volvió a tornar transparente

y a saturarse, es decir que, a medida que se adicionaba el hidróxido de amonio, el incremento del pH se dio a velocidad constante. Debido a que esta zona de saturación se presentó entre 8.3 y 8.5, se tomó como pH de trabajo 8.5.

Seguimiento de la Temperatura

En la curva de la figura 2.5, además, se evidencia la variación de la temperatura en función de la cantidad de hidróxido de amonio adicionado al sistema o sea que se determinó, de manera indirecta, si las reacciones que ocurrieron al interior del mismo eran de naturaleza endotérmica (diminución de la temperatura) o exotérmica (aumento de la temperatura). Inicialmente, la temperatura de la solución fue de 28-30 °C y se incrementó hasta alcanzar una temperatura máxima entre 36-37 °C con la adición del NH₄OH. Esta reacción exotérmica se desarrolló hasta que se alcanzó el final de la segunda etapa, en donde el sistema presentó su primer cambio de color. En la tercera etapa, donde el sistema cambio nuevamente de coloración, predominó una reacción endotérmica, hasta los 34 °C, y a partir de allí fue exotérmica, alcanzándose nuevamente la temperatura de 36 °C. En la última zona del proceso, saturación del sistema, la temperatura disminuyó hasta alcanzar un valor entre 29 y 30 °C.

ETAPA 3: El tratamiento térmico, a 130 °C, se realizó por 2 horas y durante este período de tiempo el sistema cambio de color y contextura. Posteriormente, la resina se sometió a un tratamiento térmico a 300 °C, durante tres horas, obteniéndose un polvo de color negro (pre-calcinado), tal que los complejos acuosos y/o aminados fueron eliminados, así como parte de la fase orgánica existente en la muestra.

ETAPA 4: El polvo negro obtenido, en la etapa anterior, se maceró durante ~ 1 hora hasta que se obtuvo un polvo fino. Este polvo macerado se colocó en una mufla y se realizó un tratamiento térmico bajo el programa de calentamiento regido por la siguiente ecuación $t = (Tf - Ti)/(3 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{min})$; en la figura 2.6 se ilustra la rampa de calentamiento, en función del tiempo, que se utilizó para este tratamiento térmico.

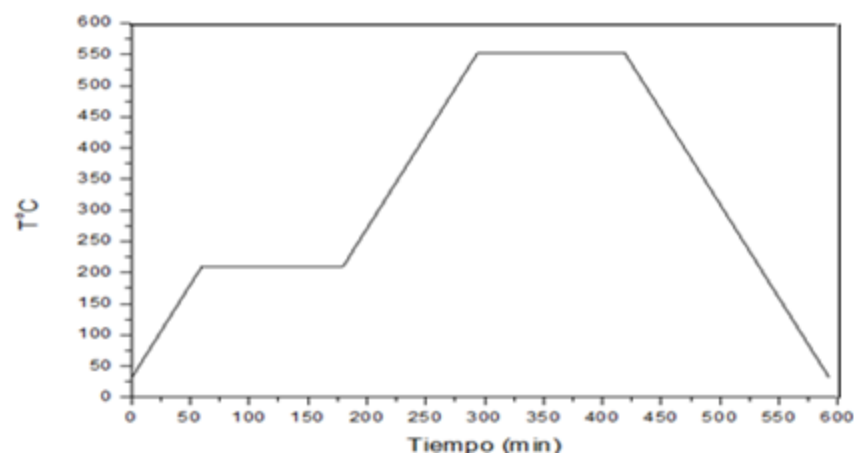


Figura 2. 6. Programa de calentamiento utilizado para tratar térmicamente el pre-calcinado obtenido en el proceso de síntesis. La velocidad de calentamiento fue de 3 °C/min.

Luego del tratamiento térmico, a 550 °C por ~ 2 h, se obtuvo un polvo de color blanco el cual se caracterizó, inicialmente, usando espectroscopias IR y UV-Vis para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras y sus transiciones electrónicas.

2.3.2.4. Síntesis de soluciones sólidas de ZnO-CeO₂.

Estructurada la metodología para obtener los polvos cerámicos y garantizando que se obtuvo el polvo cerámico de interés para este trabajo, el ZnO, se procedió a dopar al ZnO con Cerio en las concentraciones 1, 3 y 5 % en peso de este elemento. Para la síntesis de las soluciones sólidas ZnO - CeO₂ se utilizó una metodología similar a la indicada anteriormente (ítem 2.3.3.1.3), salvo que, antes de adicionar el precursor de cinc a la mezcla etilenglicol - ácido cítrico, se adicionó lentamente el precursor de cerio (nitrato de Cerio dihidratado – Ce(NO₃)₃*6 H₂O marca Merck) y se dejó la mezcla en agitación continua, por 10 minutos, garantizando que el nitrato de cerio se disolviera completamente. Realizados los pasos del proceso, se obtuvieron unos polvos cerámicos de color crema los cuales modificaron su tonalidad con la concentración de dopante empleada: a mayor concentración de dopante más amarillos se tornaron los polvos.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE ZNO SINTETIZADO

Una vez obtenidos los polvos cerámicos de ZnO, estos se caracterizaron usando las técnicas, espectroscopias infrarroja y ultravioleta-visible con el fin de determinar si, efectivamente, se había obtenido el óxido de interés.

2.4.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Esta espectroscopia vibracional es una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido en la química analítica. En particular, la espectroscopia infrarroja (IR) recibe su nombre por la región del espectro electromagnético implicada; ésta se encuentra entre 12800-10 cm⁻¹. Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los equipos, ésta se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR) 12800-4000 cm⁻¹; IR medio 4000-400 cm⁻¹ e IR lejano entre 400 y 10 cm⁻¹, siendo el IR medio el más empleado en las aplicaciones analíticas tradicionales, aunque desde la década de los 80 la utilización del NIR ha experimentado un innegable auge. Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier tipo de muestra independiente del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies, son algunos ejemplos.

El espectro es un diagrama donde se registra la variación de la intensidad de la radiación transmitida, o absorbida, en función de su longitud de onda. El espectro de una sustancia se puede utilizar para obtener información sobre los modos vibracionales de las moléculas, las geometrías moleculares, los enlaces químicos, las interacciones entre las moléculas y procesos relacionados que en ella se presentan [18].

En el presente trabajo se utilizó esta técnica con el fin de determinar el efecto del tratamiento térmico y de la disolución del precursor en agua, sobre los grupos funcionales presentes en los polvos cerámicos sintetizados. Para ello se utilizó el espectrofotómetro FT-IR Nicolet Model IR200 Spectrometer de la Universidad del Cauca.

- ***Efecto del tratamiento térmico y de la disolución del precursor en agua en el óxido de zinc sintetizado***

En la figura 2.7 se muestran los espectros IR de los polvos cerámicos sintetizados por el método pechini, con un barrido entre 4000 y 400 cm^{-1} , esto con el fin de ver el efecto que generó la disolución del acetato de zinc en 40 mL de agua y como el tratamiento térmico a 350°C, 450°C y 550°C afectaba la eliminación de la fase orgánica remanente en los polvos cerámicos pre-calcinados.

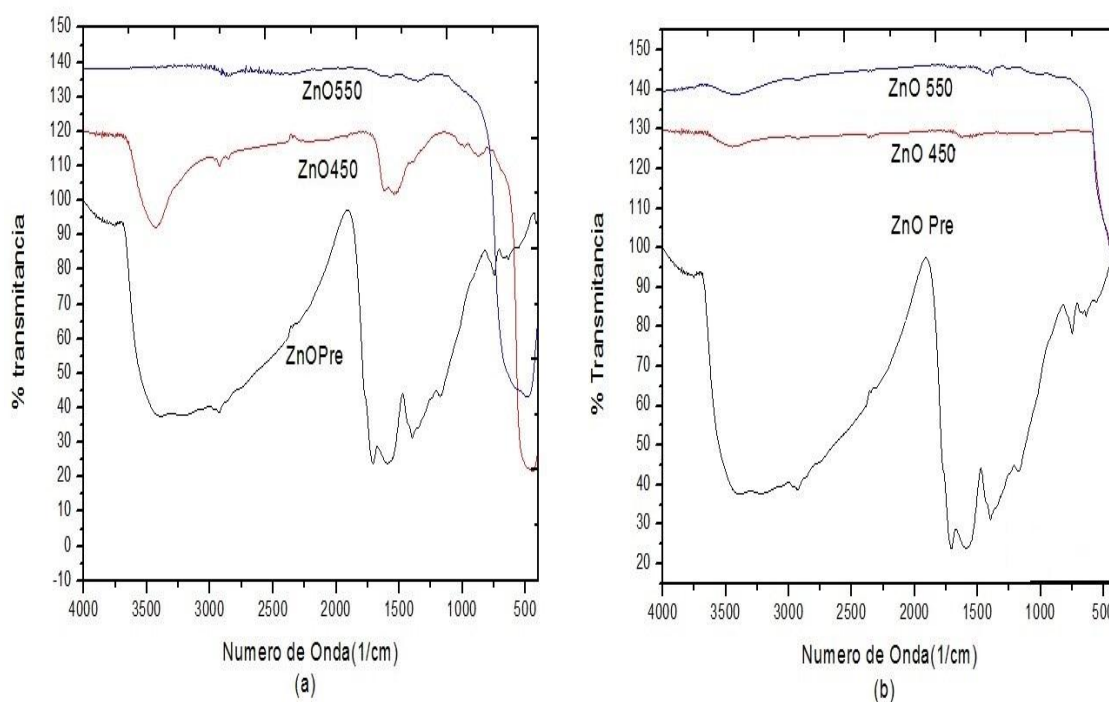


Figura 2. 7. Efecto del tratamiento térmico para el sistema de cinc sintetizado sin disolver el precursor en agua (a) y disolviéndolo (b).

En la figura 2.7 se muestra el efecto de disolver (a) y sin disolver (b) el precursor en agua destilada y el efecto del incremento de la temperatura de calcinación. En la figura 2.7(a) se evidencia la presencia de fase orgánica en la muestra tratada a 450 °C (ZnO450) que no se observa en el sólido a 550 °C (ZnO450), lo que indica que el tratamiento térmico más adecuado se presenta a esta última temperatura. Por otro lado, en la segunda metodología, donde se disolvió previamente el acetato de cinc en agua, se observan cambios importantes en los espectros IR (figura 2.7(b)); en la muestra tratada a 450 °C se observó la presencia del óxido de interés sin bandas que se pudieran asociar a presencia de fase orgánica; debido a que el polvo obtenido, después de este tratamiento térmico

tenía una tonalidad grisácea, se optó por realizar un tratamiento térmico a 550 °C para determinar las modificaciones que éste podría ocasionar en el sólido.

Con base en los resultados anteriores (figura 2.7) se decidió trabajar con el precursor de cinc disuelto en agua y tratar el polvo pre-calcinado a 550 °C ya que estas muestras fueron las que presentaron las características espectroscópicas requeridas y que garantizaban la presencia de ZnO en ellas.

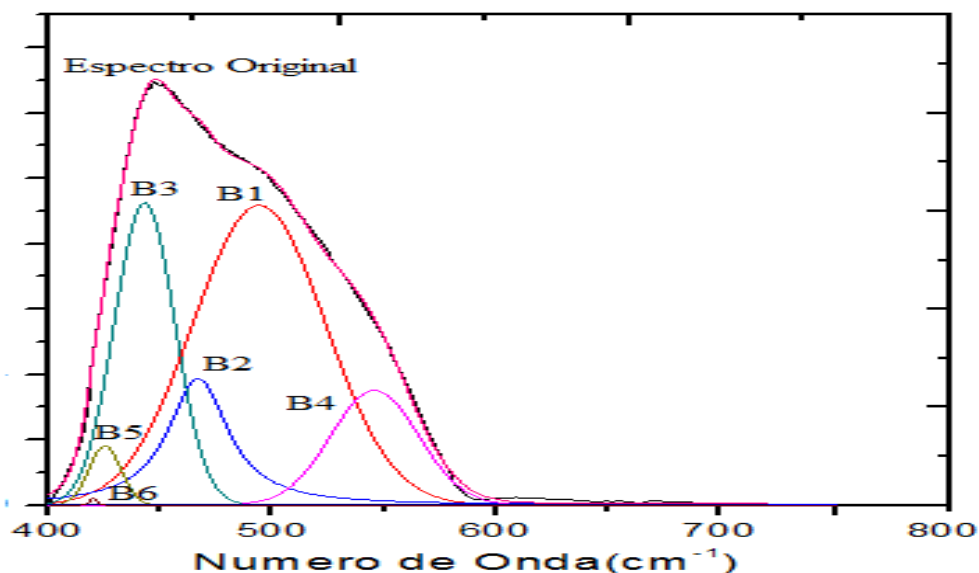


Figura 2. 8. Deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , de la muestra tratada térmicamente a 550 °C.

Para determinar los modos vibracionales de los grupos funcionales presentes en los sólidos sintetizados, los espectros IR obtenidos fueron deconvolucionados usando el programa Fityk con el objetivo de definir, de una manera más precisa, las bandas contenidas en el espectro IR. En la figura 2.8 se muestra la deconvolución del espectro de la muestra tratada térmicamente a 550°C, en la que predominaba el ZnO (ver figura 2.7), pero solo se tomó la región del espectro entre 400 y 1000 cm^{-1} [19, 20, 21] ya que es en esta parte donde se encuentran las más importantes bandas asociadas a los enlaces del Zn con el oxígeno y el OH [22], tal como se indica en la tabla 2.1.

Tabla 2. 3. Bandas representativas de la deconvolución del espectro del ZnO entre 400 y 1000 cm^{-1} .

Banda	Numero de Onda (cm^{-1})	Asignación de grupos funcionales a las bandas
B1	491.12	Enlaces Zn-O
B2	444.33	
B3	542.90	
B4	428.13	
B5	413.59	
B6	565.46	

2.4.2. ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE.

Para que en la radiación electromagnética incidente en la materia, predomine la absorción por parte del sólido, es necesario propiciar transiciones electrónicas en él, la radiación debe tener una λ del mismo tamaño o mayor que las dimensiones del cuerpo irradiado. Es por ello que la radiación de la región ultravioleta del espectro de radiación ($\sim 1 - 400 \text{ nm}$) permite obtener información de transiciones electrónicas en las moléculas y en las nanopartículas ($< 100 \text{ nm}$).

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la naturaleza y cantidad de sustancia presente. Todas las técnicas de absorción suponen que, cuando la radiación incide sobre una muestra, se produce una absorción parcial de esta radiación lo que puede propiciar una transición de electrones entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ión, en su estado fundamental base a un estado excitado, tal que el resto de radiación es transmitida. Así, analizando uno u otro estado podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra considerando el esquema de la figura 2.9.

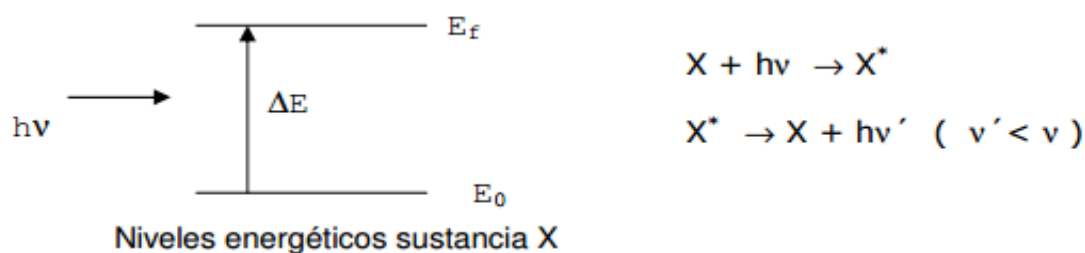


Figura 2. 9. Representación gráfica de la excitación de una sustancia por la incidencia de radiación sobre ella.

La ecuación que describe el cambio de energía durante el proceso se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta E = E_f - E_o = hv \quad \text{Ec. 2}$$

El ΔE es característico de cada sustancia por lo que esta cantidad proporciona un método de análisis cualitativo de un analito en una muestra. Además, la cantidad de E absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de sustancia X con lo que también podemos hacer un análisis cuantitativo.

En el caso concreto del óxido de cinc se tiene que si ΔE representa el ancho de la banda prohibida (“gap” de energía) y E_f y E_o el borde inferior de la banda de conducción y borde superior de la banda de valencia, respectivamente, a temperatura ambiente el valor

de esta cantidad es de 3.33 eV [23]. Para determinar el valor de ΔE , para los polvos cerámicos sintetizados en este trabajo, se pesaron 6 mg del polvo cerámico de interés y se dispersaron en 40 mL de agua, utilizando para ello ultrasonido, durante 6 horas. Luego de este tratamiento, la suspensión se llevó al laboratorio de análisis industrial de la universidad del Cauca, donde esta se depositó en una cubeta de cuarzo, de 1 cm de longitud, para su análisis. Para ello se empleó el Espectrofotómetro UV/VIS - Modelo DMS100 (marca Varian Intralab) con el fin de obtener el espectro UV-Vis de las muestras de ZnO sintetizadas, realizando un barrido entre 190 y 700 nm, con el fin de determinar los efectos de la disolución del precursor de cinc en el agua y del tratamiento térmico, durante el proceso de síntesis.

- *Efecto del tratamiento térmico y de la disolución del precursor de cinc en agua durante el proceso de síntesis.*

En las figuras 2.10 y 2.11 se presentan los espectros de absorción UV-Vis del ZnO sintetizado, por el método Pechini, considerando la disolución o no del precursor de cinc en agua, durante el proceso de síntesis, así como el efecto del tratamiento térmico. Se puede observar en los espectros de absorción UV-Vis (figuras 2.10 y 2.11) que los correspondientes a las muestras de óxido de cinc obtenidas disolviendo el precursor en agua, no presentaron tanto ruido para los pequeños valores de longitud de onda.

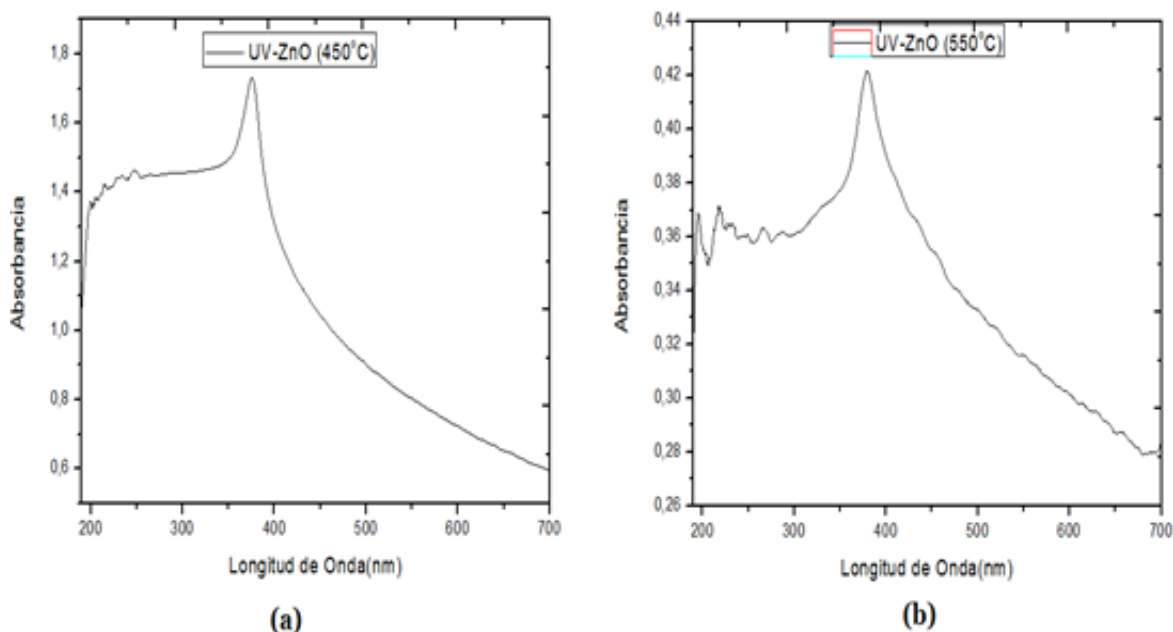


Figura 2. 10. Espectros de absorción UV-Vis del ZnO obtenido, sin disolver el precursor de cinc en agua durante la síntesis, tratado a: (a) 450 y (b) 550 °C.

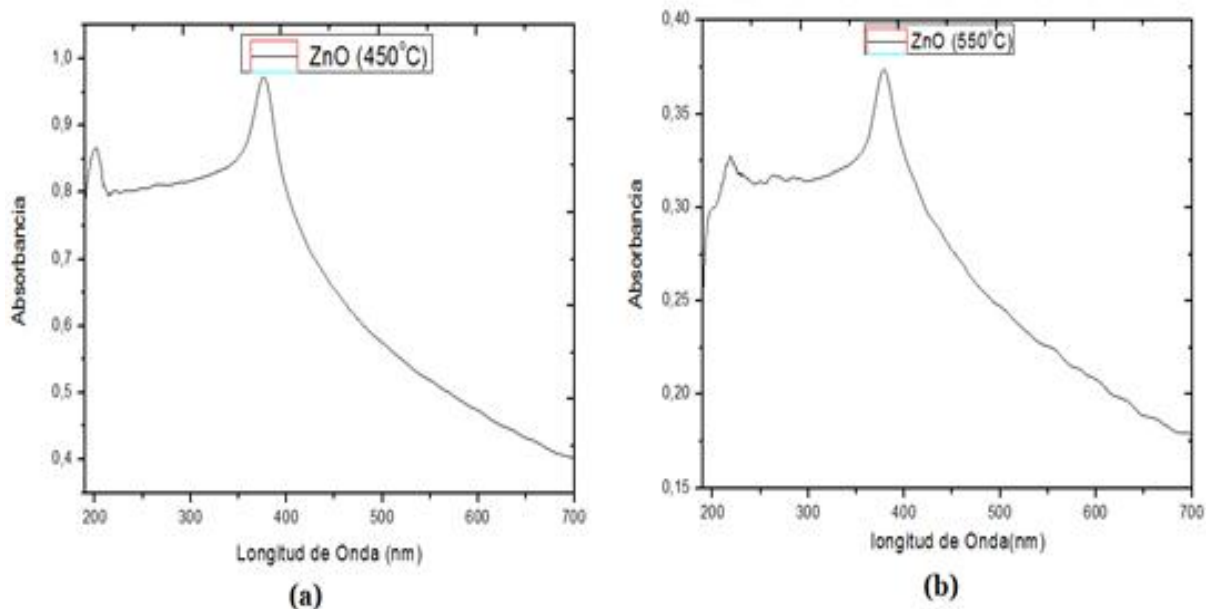


Figura 2. 11. Espectros de absorción UV-Vis del ZnO obtenido, disolviendo el precursor de cinc en agua durante la síntesis, tratado a: (a) 450 y (b) 550 °C.

Con el objetivo de determinar el tipo de transiciones electrónicas que propicio la incidencia de la radiación UV-Vis sobre las muestras de ZnO sintetizadas, y obtener un valor aproximado del “gap” de energía, se realizó el proceso matemático de deconvolución del espectro de absorción UV-Vis correspondiente a la muestra obtenida disolviendo el precursor de cinc en agua. Para el cálculo de la energía asociada a la radiación incidente, se utilizó la siguiente expresión:

$$E = \frac{ch}{\lambda} \quad \text{Ec. 3}$$

donde:

E: Energía de la radiación

c: Velocidad de la Luz

h: Constante de Planck

λ : Longitud de onda de la radiación.

Específicamente, para el análisis, se utilizó el espectro de absorción UV-Vis del ZnO tratado térmicamente a 550 °C (figura 2.11(b)). En la figura 2.12 se muestra la deconvolución de este espectro y en la tabla 2.4 se indica el valor de energía para cada banda relacionada con el espectro del ZnO deconvolucionado.

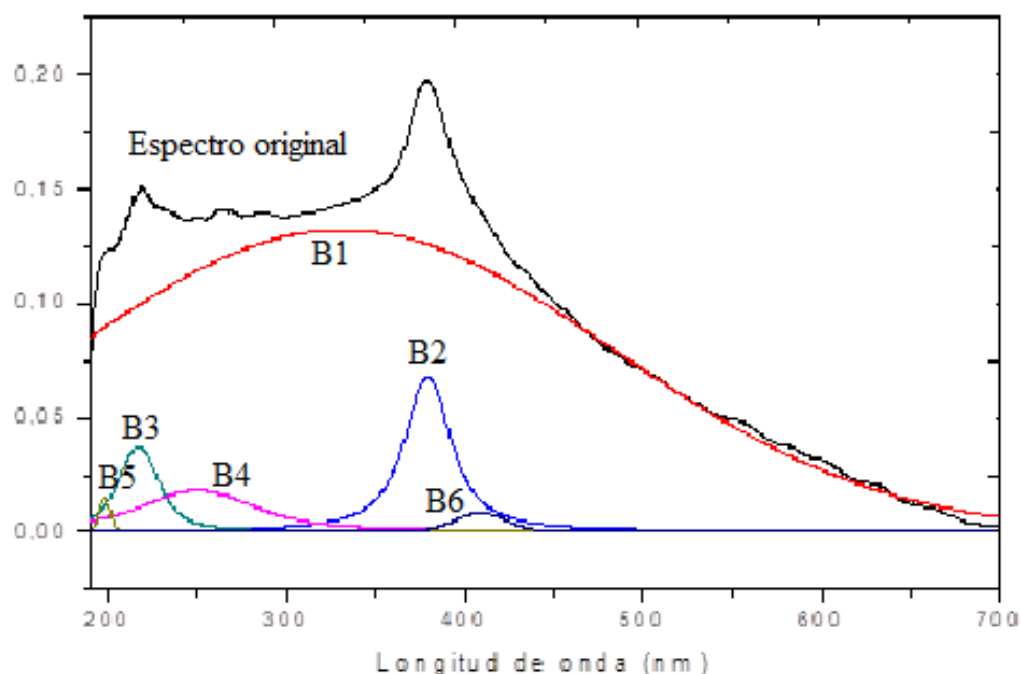


Figura 2. 12. Deconvolución del espectro de absorción UV-Vis del ZnO obtenido disolviendo el precursor en agua y tratado térmicamente a 550 °C.

Tabla 2. 4. Bandas representativas de la deconvolución del espectro de absorción UV-Vis del ZnO obtenido disolviendo el precursor en agua y tratado a 550 °C.

Banda	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)
B1	331.3	3.74
B2	379.0	3.27
B3	216.7	5.72
B4	249.7	4.96
B5	197.8	6.27
B6	408.7	3.03

Considerando el espectro de la figura 2.12 y los datos de la tabla 2.4 es evidente que las bandas B1 y B2 son las más representativas del espectro, debido a que son las más intensas y las que ocupan mayor área dentro del espectro. Estas bandas, según la tabla 2.4, corresponden a valores de energía de 3.74 (B1) y 3.27 (B2) que se relacionan muy bien con los valores teórico y experimental del “gap” de energía, respectivamente, reportados en la literatura [24, 25]; por lo tanto, las bandas B1 y B2 se pueden asociar a transiciones electrónicas relacionadas con el gap de energía o sea paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Las bandas B3 (5.72 eV), B4 (4.96 eV) y B5 (6.27 eV) se podrían relacionar con transiciones electrónicas entre estados localizados sobre los iones que conforman el sólido, aunque no se descarta que ellas estén indicando efectos de confinamiento cuántico relacionado con el pequeño tamaño de las nanopartículas [26], y la banda B6 (3.03 eV) a una transición electrónica que involucraría algún defecto estructural y por eso aparece en el visible.

2.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS SINTETIZADAS

Una vez obtenidos los polvos cerámicos de ZnO dopado con cerio en porcentajes de: 1, 3 y 5%, estos se caracterizaron empleando las espectroscopias infraroja (IR), ultra violeta - visible (UV-Vis), reflectancia difusa (RF) y fotoluminiscencia (PL), Difracción de Rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar sus características fisicoquímicas.

2.5.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Como se mencionó anteriormente, esta técnica se utiliza para determinar los grupos funcionales presentes en una muestra y sus correspondientes modos vibraciones. A continuación, se muestran los espectros IR del ZnO dopado con las diferentes concentraciones de CeO₂ para determinar el efecto de este último en los modos vibracionales de la matriz de ZnO.

- *Espectro IR para el ZnO dopado al 1 % con CeO₂*

En la figura 2.13 se muestra el espectro IR correspondiente a la muestra de ZnO dopada con 1% de cerio y la deconvolución del mismo entre 1000 y 400 cm⁻¹ donde se ubicarían las bandas más importantes de los enlaces M – O y/o M – OH (M = Zn, Ce).

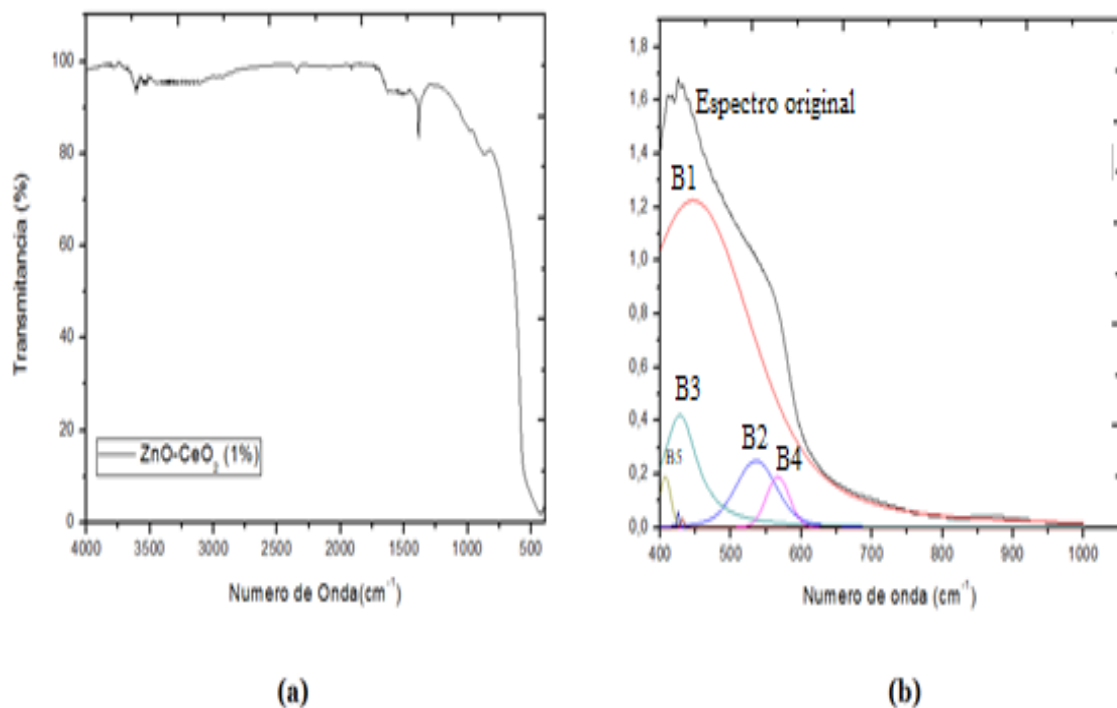


Figura 2. 13. (a) Espectro IR del sistema ZnO-CeO₂ dopado con 1% de cerio y (b) deconvolución del espectro IR entre 400 y 1000 cm⁻¹.

Tabla 2. 5. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra ZnO-CeO₂ con 1% de cerio.

Banda	Numero de Onda (cm^{-1})	Asignación de grupos funcionales a las bandas
B1	448	Enlace Zn-O
B2	536	
B3	428	
B4	567	
B5	406	
B6	425	
B7	432	

Se puede ver en la anterior tabla, que todas las bandas asociadas al espectro IR entre 400 y 1000 cm^{-1} corresponderían a grupos funcionales del ZnO, por lo tanto, es muy similar a la figura 2.8 (espectro IR del ZnO sintetizado) con ligeras variaciones en la intensidad de las bandas y leve desplazamiento de las mismas. Estos pequeños cambios indicarían que el cerio se habría incorporado en la estructura cristalina del ZnO, alterándola ligeramente, aunque aún no es evidente su presencia (aparición de nuevas bandas).

- *Espectro IR para el ZnO dopado al 3 % con CeO₂*

En la figura 2.14 se muestra el espectro IR correspondiente a la muestra de ZnO dopada con 3% de cerio y la deconvolución del mismo entre 1000 y 400 cm^{-1} .

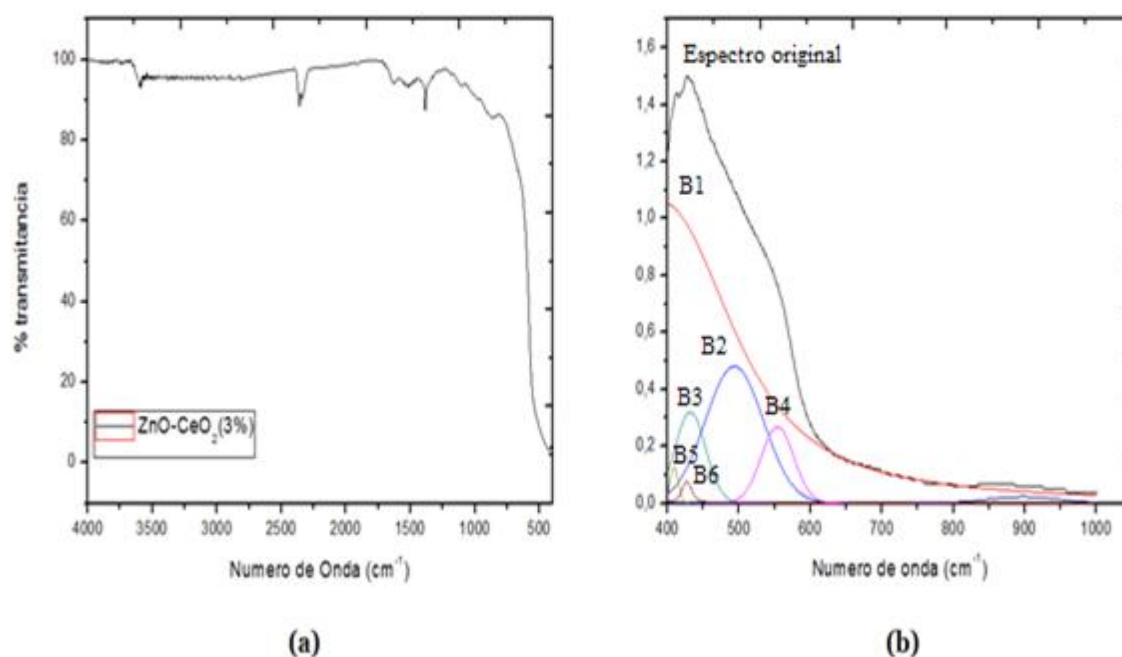


Figura 2. 14. (a) Espectro IR del sistema ZnO-CeO₂ dopado con 3% de cerio y (b) deconvolución del espectro IR entre 400 y 1000 cm^{-1} .

En la tabla 2.6 se indica la ubicación de las bandas obtenidas en el proceso de deconvolución del espectro IR de la muestra ZnO-CeO₂ con 3% de cerio.

Al comparar los valores de las tablas 2.5 y 2.6 se puede observar la aparición de una nueva banda (B6) a 897 cm^{-1} que se puede asociar a un grupo funcional del cerio, del tipo Ce-O [27], lo que pondría en evidencia la incorporación del cerio a la estructura del ZnO. Otra modificación a destacar en los espectros IR de la figura 2.14, frente a los de las figuras 2.8 y 2.13, es el desplazamiento que sufren las bandas, comportamiento que también evidencia la incorporación del cerio a la estructura tipo wurtzita.

Tabla 2. 6. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra ZnO-CeO₂ con 3% de cerio.

Banda	Numero de Onda (cm^{-1})	Asignación de grupos funcionales a las bandas
B1	392	Enlace Zn-O
B2	493	
B3	431	
B4	554	
B5	409	
B6	897	Enlaces CeO ₂
B7	427	Enlaces Zn-O

- *Espectro IR para el ZnO dopado al 5 % con CeO₂*

En la figura 2.15 se muestra el espectro IR correspondiente a la muestra de ZnO dopada con 5% de cerio y la deconvolución del mismo entre $1000\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$.

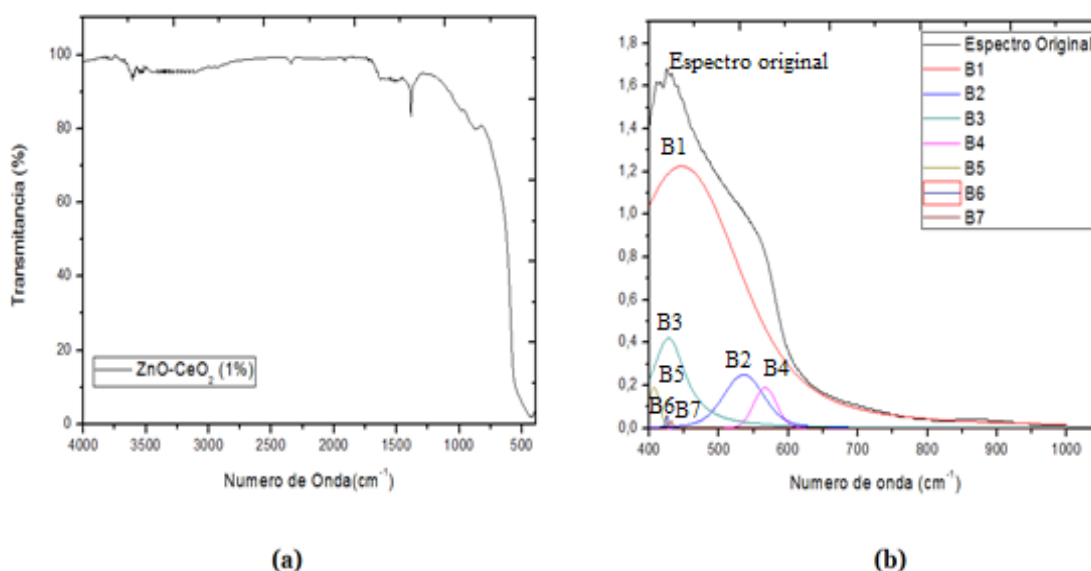


Figura 2. 15. (a) Espectro IR del sistema ZnO-CeO₂ dopado con 5% de cerio y (b) deconvolución del espectro IR entre $400\text{ y }1000\text{ cm}^{-1}$.

En la tabla 2.7 se indica la ubicación de las bandas obtenidas en el proceso de deconvolución del espectro IR de la muestra ZnO-CeO₂ con 5% de cerio.

Tabla 2. 7. Bandas representativas de la deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondiente a la muestra ZnO-CeO₂ con 5% de cerio.

Banda	Numero de Onda (cm^{-1})	Asignación de grupos funcionales a las bandas
B1	438	Enlace Zn-O
B2	524	
B3	430	
B4	559	
B5	409	
B6	424	
B7	890	Enlace CeO ₂

Comparando los datos de la tabla 2.7 con los de las tablas 2.5 y 2.6, se observa que las bandas de los espectros experimentaron ligeros desplazamientos y sigue presente la banda a 890 cm^{-1} , asociada al enlace Ce – O [27, 28]. Esto lleva a concluir, como se indicó anteriormente para la muestra con 3% de cerio, que con un 5% de cerio este catión se incorporaría plenamente a la estructura del ZnO.

2.5.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Al hacer incidir rayos x sobre una muestra sólida, uno de los primeros efectos que esta interacción puede propiciar es que la energía transportada por los fotones característicos de esta radiación se transfiera a electrones que se encuentran en las capas más internas del átomo. El fotoelectrón removido transporta cierta energía cinética (E_c) que estará relacionada con la energía inicial del fotón de rayos X ($h\nu$), su energía de enlace (E_e) y la función de trabajo del material (ϕ) [30]

$$E_c = h\nu - E_e - \phi \quad \text{Ec. 4}$$

Por otro lado, el hecho de que los rayos X poseen una longitud de onda del orden de los Å, rango habitual para las distancias interatómicas en los sólidos, los convierte a en una excelente sonda para estudiar la estructura cristalina de los materiales. Por lo tanto, en la interacción entre un haz de rayos X y un sólido cristalino, además del proceso de absorción descrito anteriormente, tiene lugar un fenómeno de difracción. En éste último se cumple la ley de Bragg dada por la expresión:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ec. 5}$$

Donde “d” es la distancia interplanar, “ θ ” es el ángulo de incidencia de la radiación, “ λ ” la longitud de onda y “n” un número entero. Es conveniente señalar que esta expresión fue formulada por Bragg considerando reflexión especular de la radiación en su deducción. Sin embargo, posteriormente, Max Von Laue desarrolló un formalismo alternativo [28, 29] obteniendo una expresión tridimensional, la cual, en su forma escalar coincide con la ecuación (5) y en cuya deducción no es necesario introducir la premisa *ad hoc* de reflexión especular. Por lo tanto, a partir de la medida de la ubicación de los ángulos a los que se presentan picos de difracción, se puede obtener información sobre

los planos cristalinos formados por los diferentes átomos que constituyen el material en cuestión. Con base en lo anterior y haciendo uso del Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance (DRX) de la Universidad del Quindío, se obtuvieron los difractogramas de los sólidos sintetizados en este trabajo, los cuales se muestran en la figura 2.16.

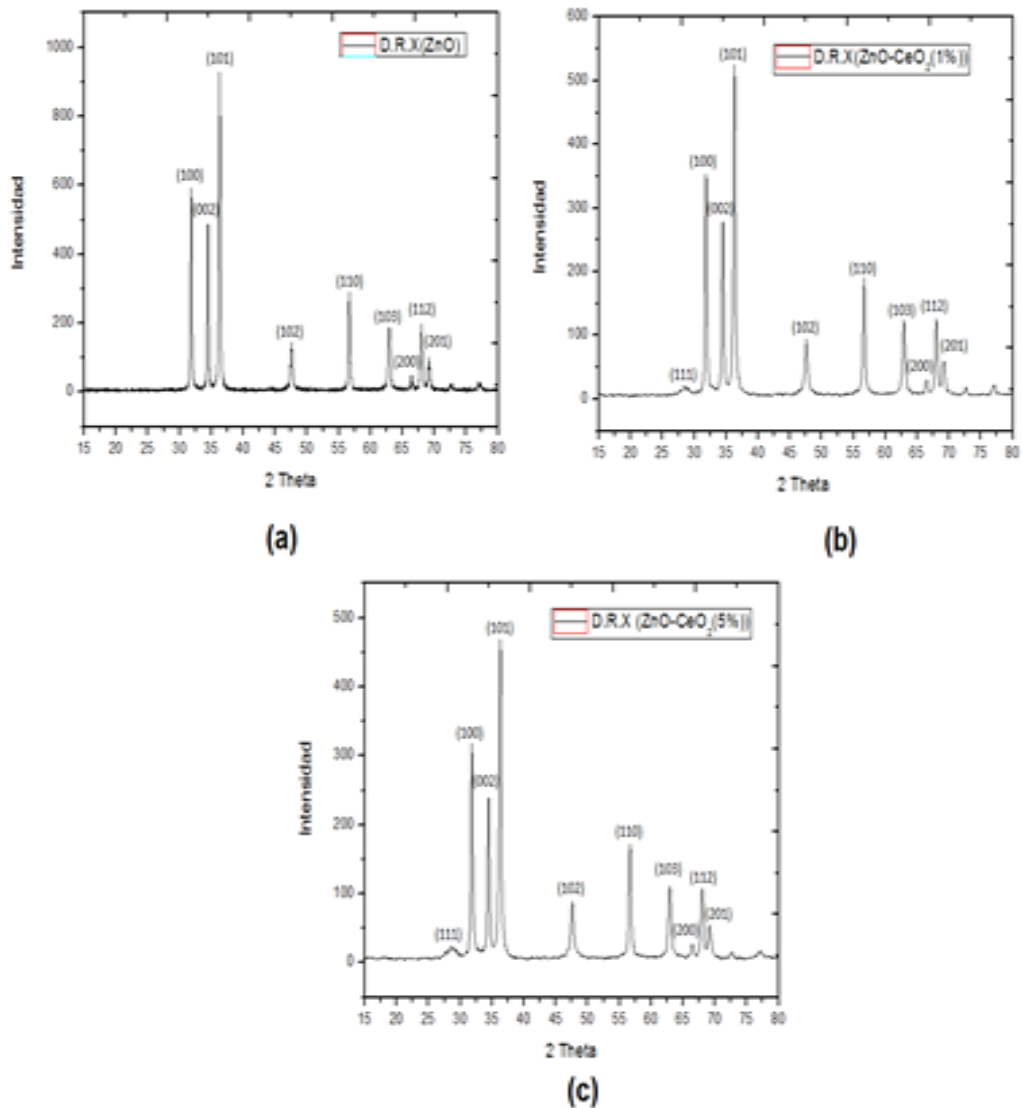


Figura 2. 16. Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras d: (a) ZnO, (b) ZnO - 1% CeO₂ y (c) ZnO - 5% CeO₂.

Los difractogramas de la figura 2.16 fueron analizados con el programa Search-Match para identificar las fases cristalinas presentes en las muestras y determinar los índices de Miller correspondientes a cada pico, encontrándose que el difractograma de la figura 2.16(a) se podría asociar al PDF 75-576 de la cincita. Por su parte, los difractogramas de las figuras 2.16(b) y 2.16(c) coincidieron con las cartas PDF 75-576, correspondiente al óxido de cinc, y PDF 65-5923, al dióxido de cerio.

En los sistemas de ZnO dopados con CeO₂ (figuras 2.16(b) y 2.16(c)) sus difractograma presentaron un nuevo pico, que corresponde al CeO₂, cuya intensidad aumentó a medida que se incrementó el dopaje de la muestra. Por lo tanto, esto indicaría que se presentó una separación de fases o segregación del CeO₂ en algunas regiones de la estructura del ZnO.

Usando los patrones de DRX de la figura 2.16, y teniendo en cuenta el pico de mayor intensidad, se calculó el tamaño de cristalito, para cada uno de los sistemas, empleando la ecuación de Debye-Scherrer; ésta fórmula establece que el tamaño de cristalito es inversamente proporcional al ancho medio del pico y al coseno del ángulo de su ubicación, tal como lo indica la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde se tomó como factor de forma $k = 0.9$ y $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, β representa el ancho medio del pico considerado, a la altura media, y θ la mitad del ángulo de ubicación del pico en el difractograma [30]. A partir de los datos experimentales (figura 2.16) y mediante el uso de la ecuación Ecu.6, se obtuvieron los resultados que se indican en la tabla 2.8

Tabla 2.8. Tamaño de cristalito correspondiente a las muestras de ZnO dopados con 0, 1 y 5 % de cerio.

Sistema	Tamaño de cristalito (nm)
ZnO	33.20
ZnO-CeO ₂ (1%)	22.80
ZnO-CeO ₂ (5%)	22.23

De los datos de la tabla 2.8 se puede observar que a medida que se aumentó la concentración de dopante el tamaño del cristalito disminuyó, reduciéndose en un 33% para el sistema con la mayor concentración de dopante; la presencia de cerio en el sistema inhibió el crecimiento del cristalito. Este comportamiento se puede observar en los difractogramas (figura 2.16) debido a que, al aumentar la concentración de cerio en el sistema, los picos de difracción se fueron ensanchando.

2.5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA VISIBLE

A continuación, se muestran los espectros de absorción UV-Vis, con sus respectivas deconvoluciones, correspondientes a los sistemas de ZnO dopado con las diferentes concentraciones de CeO₂.

- **Espectro de absorción UV-Vis para el ZnO dopado al 1% con CeO₂**

En la figura 2.17 se muestra el espectro de absorción UV-Vis y su respectiva deconvolución, para la muestra que contenía 1% de cerio.

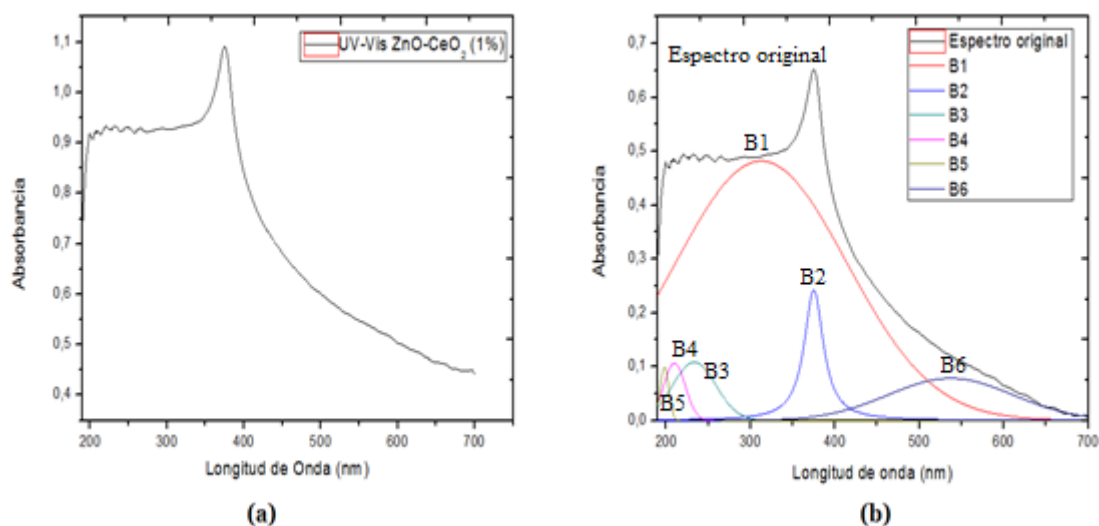


Figura 2. 17. Espectro de absorción UV-Vis correspondiente a la muestra de ZnO con 1% de cerio.

En la tabla 2.9 se indican los valores de la ubicación de las bandas obtenidas de la deconvolución del espectro UV-Vis y su respectivo valor de energía de la muestra con 1% de cerio.

Tabla 2.9. Valores de la ubicación de las bandas de absorción de UV-Vis, y su respectiva energía, correspondientes a la muestra de ZnO con 1% de cerio.

Banda	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)
B1	313	3.96
B2	375	3.30
B3	233	5.32
B4	210	5.90
B5	198	6.26
B6	537	2.31

Los valores de la tabla 2.9 indican que en el sólido se pudieron presentar transiciones electrónicas, entre bandas, características del ZnO, bandas B1 (3.96 eV) y B2 (3.3 eV), entre orbitales localizados de los iones que conforman el material (B3 (5.32 eV) – B4 (5.90 eV) y B5 (6.26 eV)) y que, además, podrían ser resultado del efecto de confinamiento cuántico de los electrones, así como transiciones que involucrarían defectos (B6 (2.31 eV)).

- **Espectro de absorción UV-Vis para el ZnO dopado con 3% de CeO₂**

En la figura 2.18 se muestra el espectro de absorción UV-Vis y su respectiva deconvolución, para la muestra que contenía 3% de cerio.

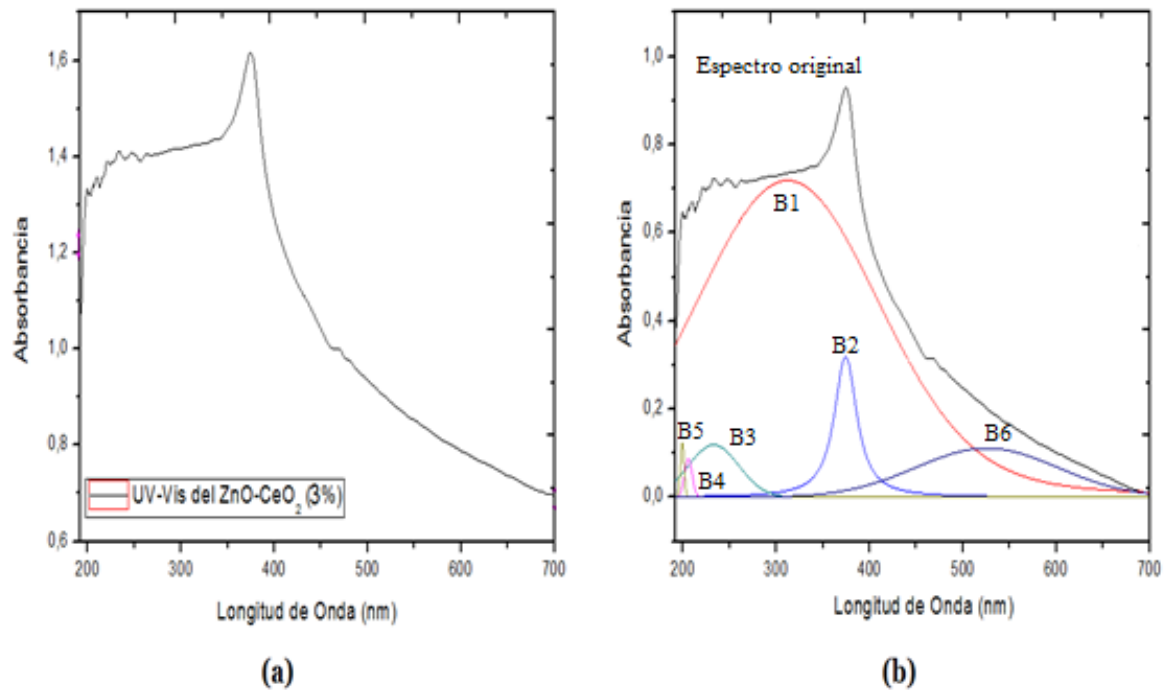


Figura 2.18. Espectro de absorción UV-Vis correspondiente a la muestra de ZnO con 3% de cerio.

En la tabla 2.10 se indican los valores de la ubicación de las bandas obtenidas de la deconvolución del espectro UV-Vis y su respectivo valor de energía, de la muestra con 3% de cerio.

Tabla 2.10. Valores de la ubicación de las bandas de absorción de UV-Vis, y su respectiva energía, correspondientes a la muestra de ZnO con 3% de cerio.

Banda	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)
B1	302	3.96
B2	373	3.30
B3	238	5.32
B4	206	5.90
B5	199	6.26
B6	525	2.31

Observando los valores de la tabla 2.10 (ZnO con 3% de cerio), no se presentaron variaciones apreciables con respecto a la tabla 2.9 (ZnO con 1% de cerio) por lo que las transiciones electrónicas en la muestra con 3% de cerio serían similares a las que se propusieron para el sólido que contenía 1% de cerio.

- **Espectro de absorción UV-Vis para el ZnO dopado con 5% de CeO₂**

En la figura 2.19 se muestra el espectro de absorción UV-Vis y su respectiva deconvolución, para la muestra que contenía 3% de cerio.

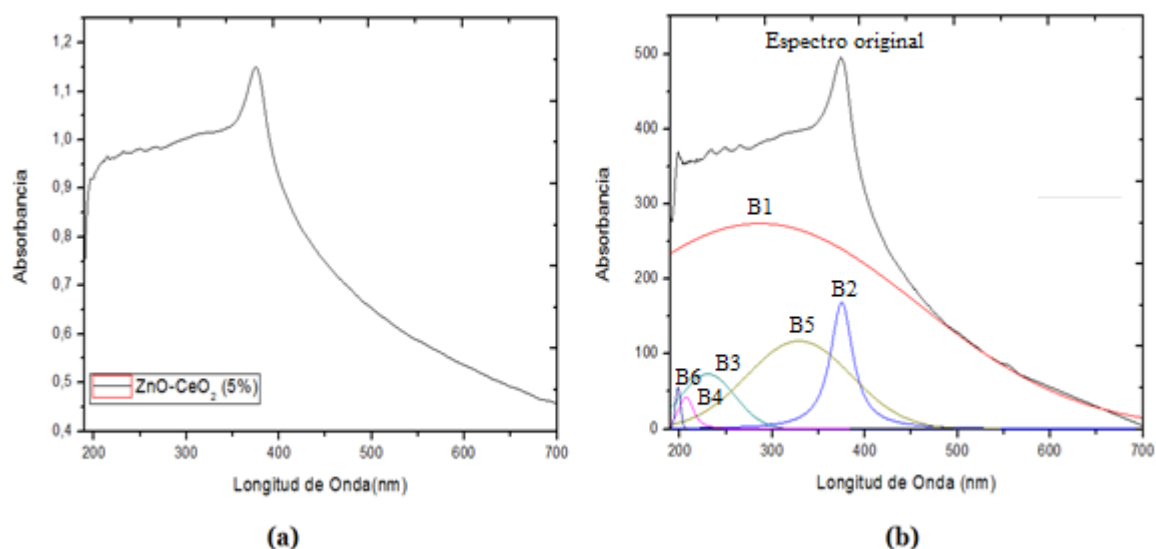


Figura 2.19. Espectro de absorción UV-Vis correspondiente a la muestra de ZnO con 5% de cerio

En la tabla 2.11 se indican los valores de la ubicación de las bandas obtenidas de la deconvolución del espectro UV-Vis y su respectivo valor de energía de la muestra con 5% de cerio.

Tabla 2.11. Valores de la ubicación de las bandas de absorción de UV-Vis, y su respectiva energía, correspondientes a la muestra de ZnO con 5% de cerio.

Banda	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)
B1	286	4.18
B2	374	3.19
B3	230	5.19
B4	206	5.80
B5	328	3.64
B6	198	6.04

Los valores de la tabla 2.11 indican que en el sólido se pudieron presentar transiciones electrónicas, entre bandas, características del ZnO, bandas B1 (4.18 eV) - B2 (3.19 eV) y B5 (3.64 eV), entre orbitales localizados de los iones que conforman el material (B3 (5.19 eV) - B4 (5.80 eV) y B6 (6.04 eV)) y que, además, podrían ser resultado del efecto de confinamiento cuántico de los electrones.

Por otro lado, se puede observar que la banda más representativa de los diferentes espectros (figuras 2.14 a 2.16 y las tablas 2.4 a 2.6) es la banda B2, con un valor de energía de 3.30 eV para las muestras con 1 y 3% de cerio y de 3.19 eV para la que contenía 5% de cerio, que estaría relacionado con el valor del gap del ZnO y que en la muestra con mayor presencia de cerio se redujo.

2.5.4. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA.

Cuando la luz que incide sobre una superficie se refleja en el mismo ángulo, pero opuesto, se considera que la luz es reflejada especularmente y que la superficie se comportaría como un espejo. Por otro lado, la otra porción de luz que no es reflejada especularmente sino dispersada en muchas direcciones se denomina reflectancia difusa, tal que la suma de la reflectancia especular más la reflectancia difusa permite obtener la reflectancia total [31]. Para los objetos que tienen superficies muy brillantes, la luz reflejada especularmente es la que predomina y la luz difusa es más débil, mientras que, para las superficies rugosas con bajo brillo, la componente especular es débil y la luz difusa la más importante [32].

La proporción de reflectancia especular y de reflectancia difusa cambia dependiendo de la superficie del objeto sobre la que incide la luz. Cuando la luz incide sobre una muestra (L_i), una cierta cantidad de los fotones puede transmitirse a través de la muestra (L_t) y el resto es reflejado (L_r), o absorbido (L_a) por algunos enlaces covalentes que actúan como resortes oscilantes que se acoplan con la frecuencia o longitud de onda exacta de la radiación lumínica [33-34]. Además, la absorción es selectiva y depende de los grupos moleculares involucrados. Así, la absorción de luz se estima por diferencia entre la luz incidente y la reflejada o transmitida. Cuando se trabaja en el modo de reflexión, se utiliza una muestra lo suficientemente opaca para que la transmisión (L_t) sea igual a cero, calculándose la absorción de luz por diferencia: $L_a = L_i - L_r$. En el modo de transmisión, se define absorbancia (A) como $\log 1/T$ siendo T la transmitancia, en tanto que en el modo de reflexión A correspondería al $\log 1/R$ donde R representa reflectancia. Se asume que en ambos casos se cumple la ley de Lambert-Beer y que la absorbancia, a cualquier longitud de onda, es proporcional al número o concentración de moléculas absorbentes presentes en el camino recorrido por la radiación [34]. De manera más precisa, la energía total reflejada por una muestra es la suma de la reflexión especular (superficial o en forma de espejo) más la reflexión difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego re-emitida por la muestra. Sólo esta última forma (reflexión difusa) entrega información útil acerca de la naturaleza o composición de la muestra [35].

La Técnica de espectroscopia de reflectancia difusa se utilizó en este trabajo de grado para complementar los resultados obtenidos con espectroscopia de absorción UV-Vis. En la figura 2.20 se muestran los espectros de reflectancia difusa correspondientes a los sistemas de ZnO dopado con las diferentes concentraciones de CeO₂ que fueron tomados con el equipo JASCO V-670 UV-vis-NIR spectrophotometer usando como material de referencia sulfato de bario (BaSO₄), en el rango comprendido entre 200 y 800 nm a una velocidad de barrido de 100 nm/min de la Universidad Nacional Autónoma de México.

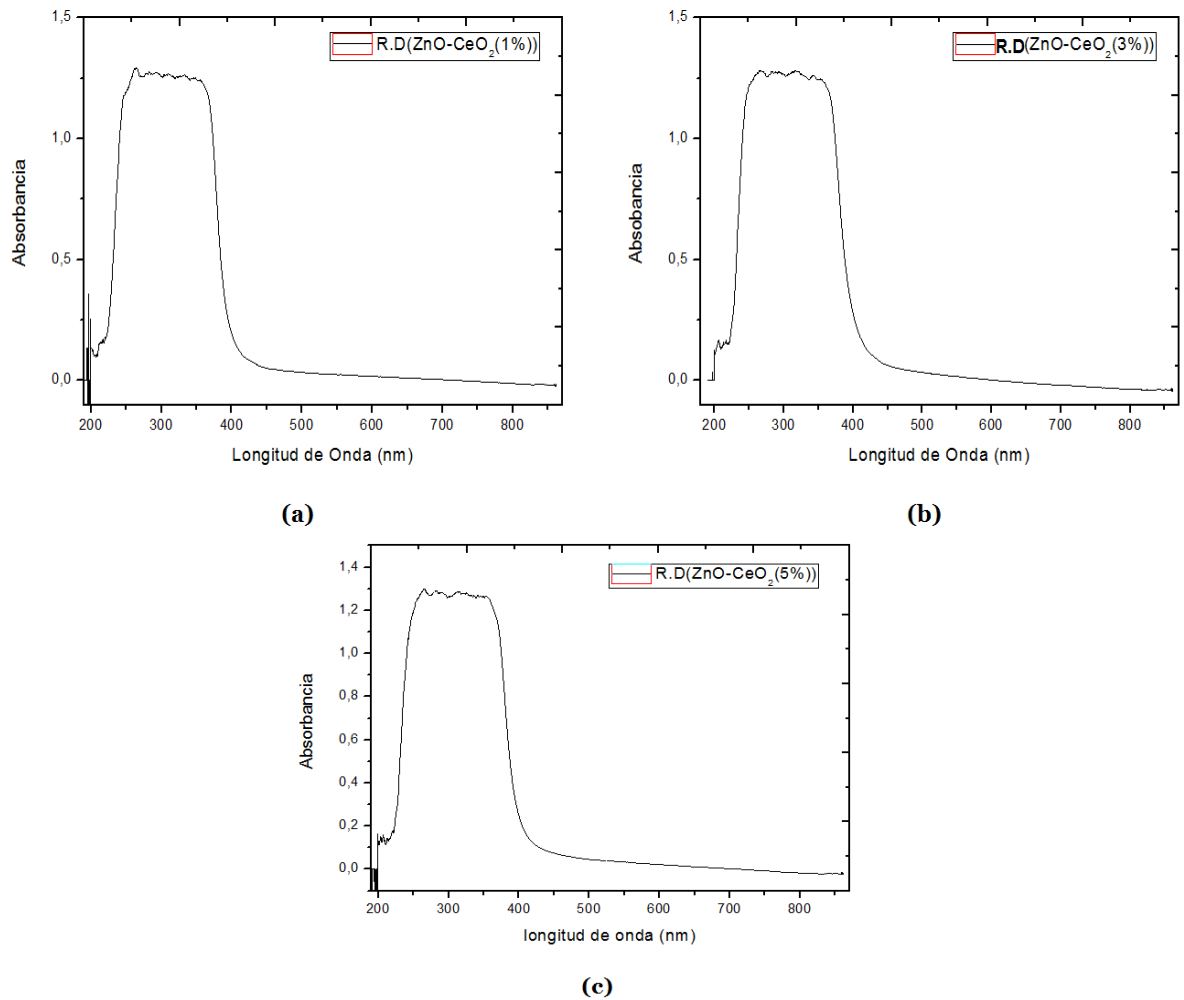


Figura 2. 20. Espectros de reflectancia difusa correspondientes a muestras de ZnO dopadas con: (a) 1%, (b) 3% y (c) 5% con CeO₂.

A partir de los datos obtenidos de reflectancia difusa (figura 2.20) se calculó el valor del gap de energía para cada sistema. Esta técnica permite obtener, de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis (figura 2.20), el valor del gap de energía de un sólido semiconductor usando la siguiente ecuación [36, 37]:

$$\alpha_b = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{Ec. 7}$$

y haciendo uso del modelo de Kubelka-Munk [41]:

$$[F(R)h\nu] = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{Ec. 8}$$

Con:

$$F(R_\infty) \equiv (1 - R) / 2R_\infty ; \quad R_\infty = R_{\text{sample}} / R_{\text{standart}} \quad \text{Ec. 9}$$

Los términos de la ecuación corresponden a: α_b coeficiente de absorción, $h\nu$ energía absorbida, B constante de absorción, E_g energía del gap de energía, F(R) función de Kubelka – Munk, R reflectancia, n constante con valores 1/2 (transición directa) o 2 (transición indirecta), que para el caso del ZnO es una transición directa ($n=1/2$).

La figura 2.21 se muestran las curvas donde se grafico $F(R)h\nu$ en función $h\nu$ para determinar la energía del gap para cada uno de los sistemas sintetizados. Para ello se trazó una recta tangente a la curva (en la zona más lineal de la curva) y el punto de corte de ésta con el eje de energía daría el valor de la brecha de energía para el sistema correspondiente.

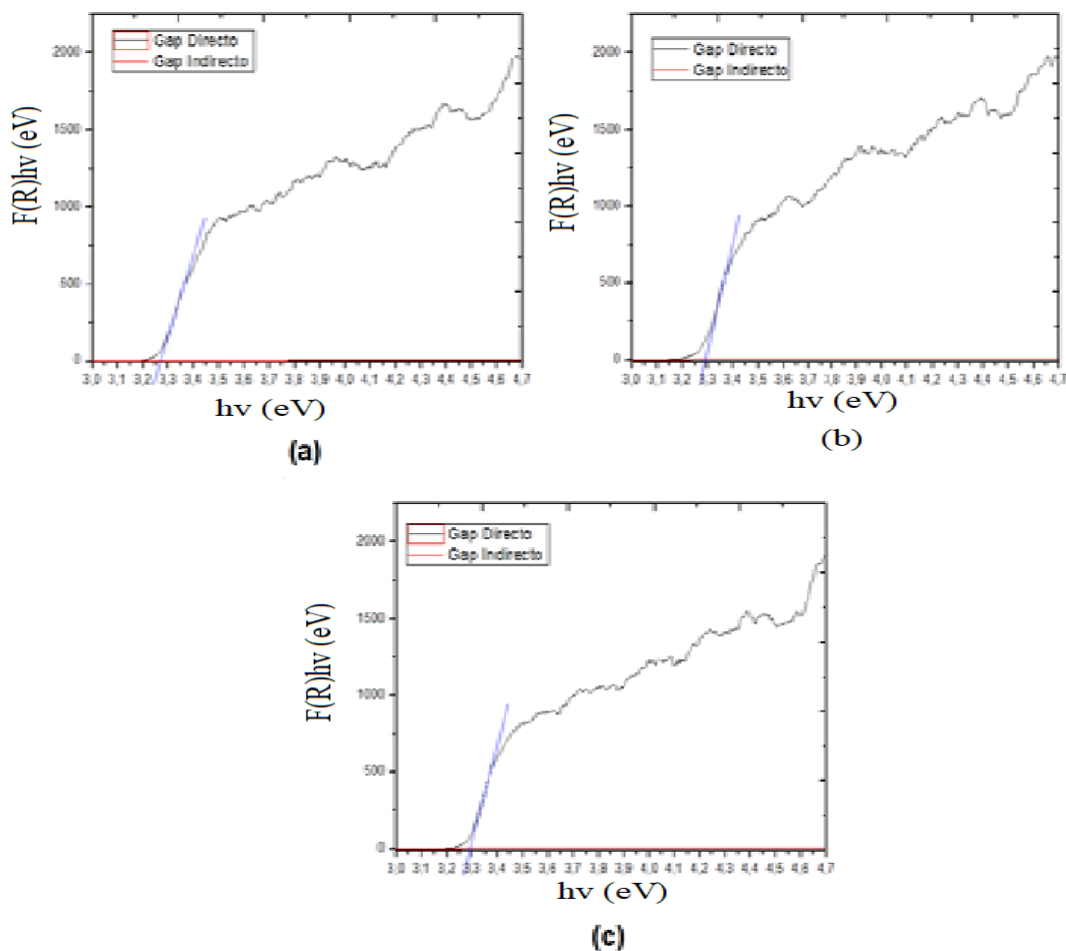


Figura 2.21. Curvas de $F(R)h\nu$ en función $h\nu$ que se utilizaron para determinar la energía del gap de los sistemas de ZnO que contenían: (a) 1%, (b) 3% y (c) 5% de CeO_2 .

En la tabla 2.12 se indican los valores del gap de energía obtenidos de la figura 2.21 y que muestran que para los sistemas analizados los valores fueron muy próximos, de ~ 3.28 eV, valor que coincide con el reportado en la literatura.

Tabla 2.12. Valores de energía del gap obtenidos de las figuras de Kubelka – Munk para los diferentes sistemas de ZnO dopadas con diferentes contenidos de CeO_2 .

ZnO-CeO ₂		Gap (eV)
Dopaje	1%	3.27
	3%	3.29

	5%	3.29
--	----	------

2.5.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) permite estudiar la estructura electrónica, tanto intrínseca como extrínseca, de materiales semiconductores y semi-aislantes. Cuando se obtienen los espectros a temperatura del helio líquido, estos dan una imagen excelente y muy confiable de la calidad y pureza del cristal analizado. También permite determinar las concentraciones de impurezas, identificar defectos de diferente naturaleza y medir el gap de los semiconductores. Cuando se realiza el ensayo a temperatura ambiente, con un haz láser estrechamente enfocado, la cartografía del espectro PL puede usarse para medir variaciones, a escala micrométrica, de la calidad del cristal o, en el caso de aleaciones y superredes, composición química.

La información obtenida de PL se superpone a la obtenida con espectroscopia de absorción UV-Vis para tener una mayor información sobre las transiciones electrónicas, tanto de excitación como de relajación. Las técnicas presentan diferencias importantes que hay que tener en cuenta. En primer lugar, la espectroscopia de absorción requiere de una fuente de excitación de banda ancha, tal como una lámpara de tungsteno-halógeno, mientras que para obtener los espectros de PL se puede utilizar cualquier fuente láser de banda ancha. En segundo lugar, la luz transmitida durante el ensayo puede ser bastante débil, creando dificultades en la relación señal-ruido. Por otro lado, la espectroscopia de absorción UV-Vis tiene la ventaja de sondear todo el volumen de la muestra mientras que PL se limita a la profundidad de penetración de la fuente de excitación de banda ancha, típicamente del orden de un micrómetro.

En este trabajo de investigación, la espectroscopia de fotoluminiscencia se utilizó para determinar la presencia de defectos en los polvos cerámicos sintetizados. Para ello se utilizó el espectrómetro UV-Vis (HP-8453) de la universidad del Quindío que posee como fuente de excitación un láser de argón ($\lambda = 488 \text{ nm}$). En la figura 2.22 se observa el espectro PL de los polvos cerámicos sintetizados por el método Pechini, con un barrido entre 550 y 900 nm, esto con el fin de identificar, en la región del visible, los posibles defectos presentes en la estructura cristalina de los polvos cerámicos en cuestión ya que sus estados localizados, ubicados en el gap de energía, estarían involucrados en las transiciones electrónicas, tanto de excitación como de relajación, que ocurrieron durante el ensayo.

Como se puede observar en las figuras 2.22 (d)-(e)-(f) existen diferentes bandas asociadas al espectro fotoluminiscente característico para los tres sistemas sintetizados, bandas que se pueden relacionar con la presencia de defectos intrínsecos en los sólidos, tales como vacancias de oxígeno y zinc, y oxígeno intersticial [35, 38].

Con base en los datos de ubicación de estas bandas (figura 2.22), longitud de onda, se calculó el valor de energía correspondiente a los mismos. En la tabla 2.13 se muestran los valores característicos de energía, correspondientes a las bandas de la figura 2.17, y los

defectos asociados a cada uno de ellos, para los tres sistemas analizados con esta técnica [38, 39].

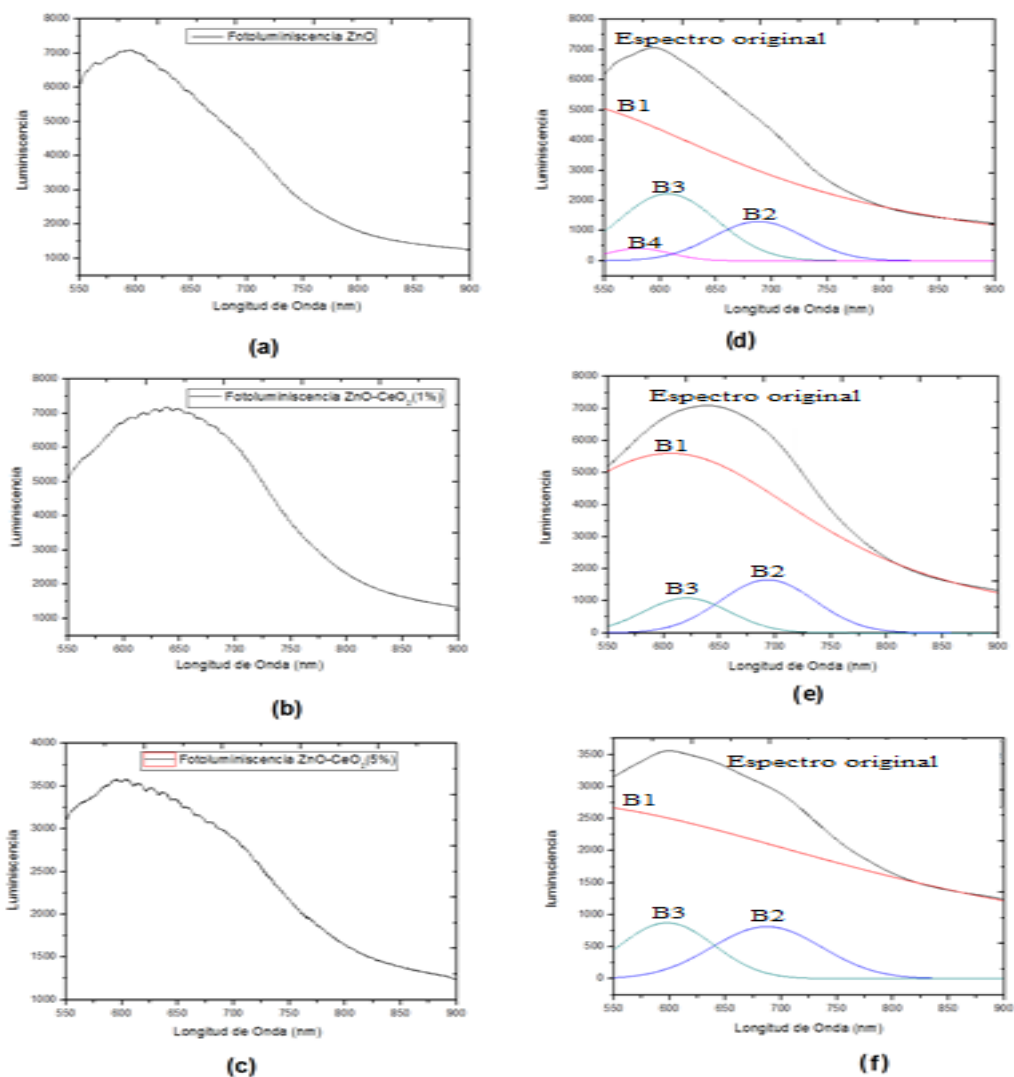


Figura 2. 22. Espectros de fotoluminiscencia y deconvolución de los mismos, correspondientes a las muestras de: (a) – (d) ZnO, (b) – (e) ZnO-1%CeO₂ y (c) – (f) ZnO-5% CeO₂.

Las nanopartículas que se formaron durante el proceso de síntesis presentarían una apreciable cantidad de defectos, de diferente tipo, debido a que éste no se realizó en condiciones de equilibrio termodinámico. El crecimiento de los cristales de la fase sólida, al interior del sistema, se desarrolló dentro de cierto equilibrio cinético, de manera relativamente rápida, lo que no permitió la obtención de monocristales sino de nanomateriales policristalinos que contendrían defectos tales como V_{Zn} , V_o , V_o^+ y Zn_i , entre otros [38, 39]. Aunque los tratamientos térmicos propiciarían la difusión de los átomos, favoreciendo su re-acomodamiento, también ocasionarían la desorción de oxígeno y por lo tanto la generación de vacancias de oxígeno.

En la tabla 2.13 se indican las emisiones radiativas y los defectos intrínsecos que, según la bibliografía [38, 39], estarían relacionadas con las mismas, siendo las vacancias de

Sistema	Banda	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)	Emisión	Defecto asociado
ZnO	B1	496	2.5	Verde	V_{Zn}, V_o
	B2	688	1.8	Rojo	V_o
	B3	607	2.04	Naranja	V_o^+
	B4	580	2.13	Amarillo	V_oZn_i, Zn_i, O_i
ZnO-CeO ₂ (1%)	B1	606	2.04	Naranja	V_o^+
	B2	693	1.79	Rojo	V_o
	B3	620	2	Rojo	V_o^+
ZnO-CeO ₂ (5%)	B1	481	2.57	Azul	V_{Zn}
	B2	687	1.80	Rojo	V_o
	B3	597	2.07	amarillo	V_o^+

oxígeno intersticial las más representativas.

Tabla 2.13. Valores de energía de las bandas que constituyen el espectro de PL y los defectos que se podrían asociar a las mismas.

Observando con más detalle los espectros de PL de la figura 2.22, concretamente las (a)-(b) y (c), se puede apreciar que entre 600 nm y 680 nm aparece un rizado muy particular y periódico (estructura modular), que se podría asociar a vibraciones de los fonones ópticos de la estructura [40]. En la siguiente figura 2.22 se puede apreciar más en detalle la estructura modular que presentaban estos espectros de PL.

Como se puede ver en la figura 2.23, entre 600 y 800 nm se observó una estructura modular aparentemente periódica, la cual presentó para cada muestra una variación de longitud de onda $\Delta\lambda$ característica, como allí se indica. Los valores medidos de $\Delta\lambda$, sobre la estructura modular, se indican en la tabla 2.14 y efectivamente mostraron que el “rizado” era periódico. Además, se calculó la energía correspondiente a estos valores de longitud de onda (utilizando la relación $E = hc/\lambda$), resultados que también se indican en la tabla 2.14 y que son del orden de los mili-electrón voltio (meV), valor relacionado con el orden de magnitud de la energía asociada a las vibraciones de los fonones ópticos [41]. Este resultado indicaría que los fonones ópticos estarían involucrados en las transiciones electrónicas de relajación que presentarían los sólidos sintetizados

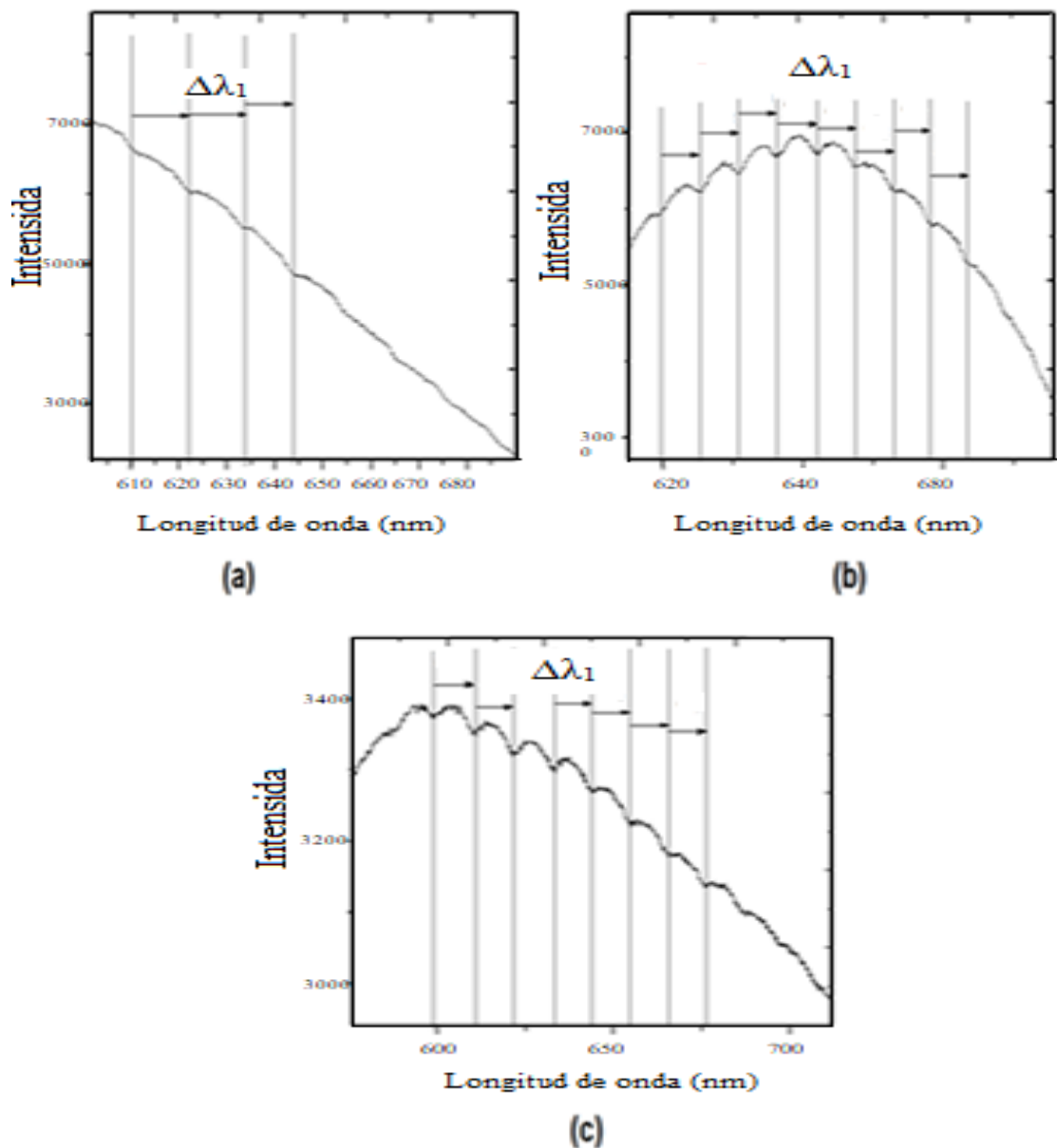


Figura 2. 23. Estructura modular que presentaron los espectros de PL, entre 600-800 nm, correspondientes a las muestras: (a) ZnO, (b) ZnO-1% CeO₂ y (c) ZnO-5% CeO₂.

Tabla 2. 14. Valores de energía característicos de las estructuras modulares que presentan los espectros de PL, entre 600 y 800 nm, de los sistemas de ZnO con diferentes contenidos de CeO₂.

Sistema	$\Delta\lambda(\text{nm})$	Energía(eV)	Fuente
ZnO	$\Delta\lambda_1=13.386$	0.043	Vibración fonónica
ZnO - 1%CeO ₂	$\Delta\lambda_1=11.35$	0.038	Vibración fonónica
ZnO - 5% CeO ₂	$\Delta\lambda_1=11.59$	0.039	Vibración fonónica

2.5.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

En microscopía electrónica de transmisión, las imágenes que se pueden obtener con él, de una muestra dada, se generan a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interactuar (imágenes de campo claro/brillante). Para poder observar la muestra hay que considerar tanto el espesor de la muestra como las condiciones de focalización; microcristales muy delgados son los ideales (espesor $< 500 \text{ \AA}$) y se deben tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización. [42]

La morfología y el tamaño de las nanopartículas de ZnO dopado con CeO_2 sintetizadas en el laboratorio fueron estudiadas por MET empleando el Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-1011 de la Universidad Nacional sede Palmira. Para su análisis, las nanopartículas fueron disueltas en etanol al 98% marca Merck y tratados en ultrasonido por una hora. La figura 2.23 se muestra las micrografías de las muestras de ZnO dopada al 1%, 3% y 5% con CeO_2 . [43]

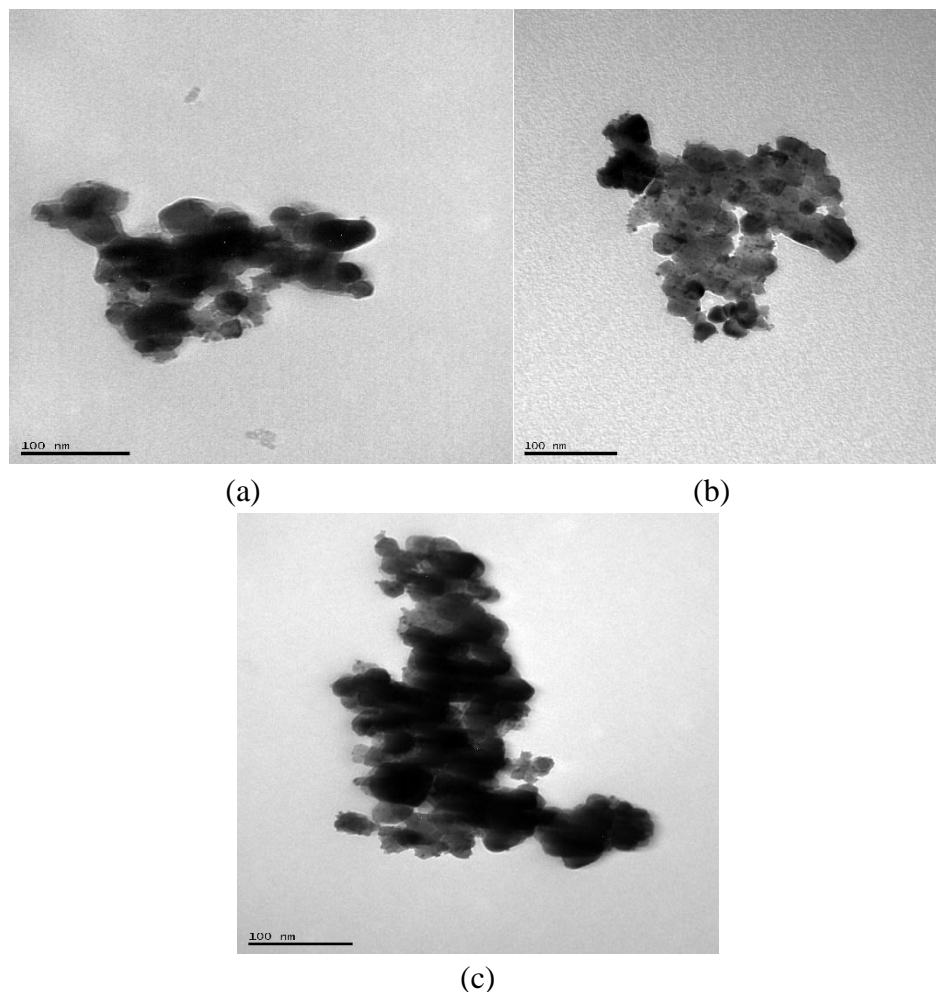


Figura 2. 24. Micrografías electrónicas de transmisión (MET) para nanopartículas de (a) ZnO-(1%) CeO_2 , (b) ZnO-(3%) CeO_2 , (a) ZnO-(5%) CeO_2

Se puede observar en la figura 2.24 (a), (b) y (c) que los polvos cerámicos se encuentran en estado de aglomeración y que tienen una morfología de tipo esférica. Para determinar

el diámetro promedio de las nanopartículas se hizo un análisis de la imagen con el programa ImageJ y con base en la escala dada en cada una de las microscopias, poder determinar el diámetro de las nanopartículas que ahí se muestran, en base a estos resultados se generó un histograma (Figura 2.25) con la distribución del tamaño de diámetro, utilizando para ello el programa Origin 8.

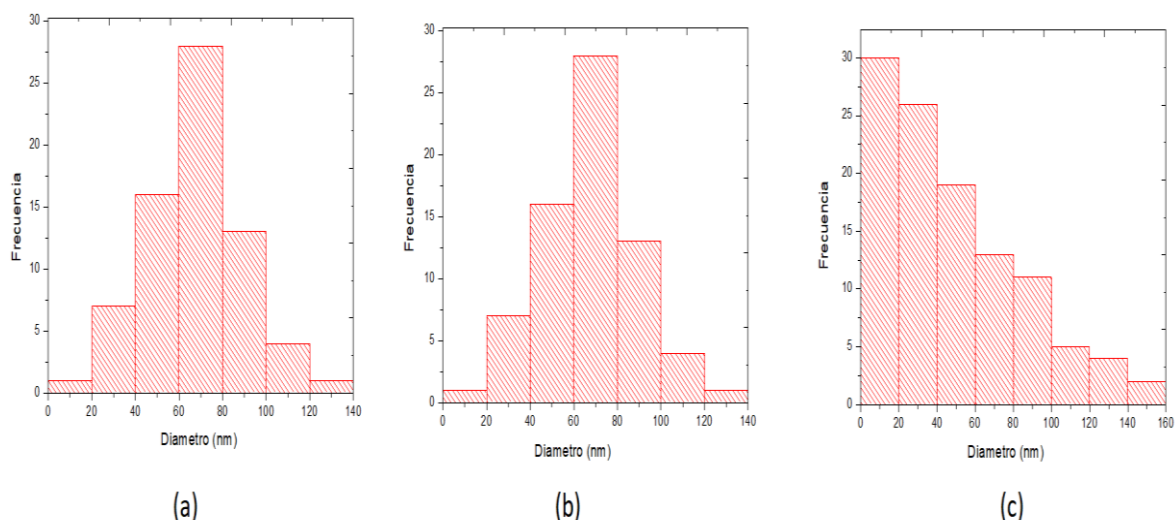


Figura 2. 25. Histogramas de la distribución de diámetros para (a) ZnO-(1%) CeO₂, (b) ZnO-(3%) CeO₂, (a) ZnO-(5%) CeO₂

Con base en el histograma y con los datos arrojados en Origin 8 se calculó el diámetro promedio de las nanopartículas para los diferentes sistemas. Los resultados se muestran en la tabla 2.15.

Tabla 2. 15. Tamaño promedio de las nanopartículas calculados con el programa ImageJ.

Sistema	Tamaño promedio (nm)
ZnO-(1%) CeO ₂	57.57
ZnO-(3%) CeO ₂	57.5
ZnO-(5%) CeO ₂	39.54

2.6. CONCLUSIONES

- Se estructuró una metodología que permitió obtener de manera controlada y reproducible compuestos del sistema ZnO-CeO₂, con diferentes concentraciones de cerio.
- Los sólidos sintetizados se caracterizaron utilizando diferentes técnicas lo que permitió determinar que en los compuestos de ZnO con diferentes contenidos de cerio, se presentó segregación de CeO₂ en la estructura tipo wurtzita. Esto se evidenció porque en los difractogramas de DRX de estos sólidos estaban presentes los picos de la fase mayoritaria, ZnO, y un pico de la minoritaria, CeO₂.

- Al analizar los espectros UV-Vis y su respectiva deconvolución para los diferentes sistemas sintetizados, se encontrará que el valor del gap que mejor representa los sistemas entre 3.20 eV y 3.35 eV.
- Al no tener un control de la atmósfera donde se realizó el proceso de síntesis, se encontró en el material diferentes tipos de defectos, tales como vacancias de oxígeno, oxígeno y zinc intersticial entre otros.
- La morfología y el diámetro de las nanopartículas fueron estudiadas por medio de microscopía electrónica, encontrando que las nanopartículas se encontraban en un alto grado de aglomeración y con morfología era esférica.

REFERENCIAS

- [1] Norton, D.P., Heo, Y.W., Ivill, M.P., Ip, K., Pearton, S.J., Chisholm, M.F., Steine, T. (2004). ZnO: growth, doping & processing. *Materialstoday*.
- [2] Özgür, Ü., Alivov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*.
- [3] Pérez Taborda, Jaime Andrés, Gallego, Jorge Luis, Roman, Wilson Stiven, Riascos Henry Landázuri (2008). Películas nanoestructuradas de óxido de zinc (zno). *Scientia et technica* año xiv, no 39.
- [4] Laban, Vincent, Some, Dan, Baker, James. (2013). Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles – Properties, Applications. AZoNano.
- [5] Alibaba.com (1999-2017). Recuperado de https://www.alibaba.com/product-detail/indirect-method-zinc-oxide-powder_99_60614499745.html?spm=a2700.7724857.main07.19.3a12fe9dDyvLOz&s=p
- [6] MagKing (1 de diciembre de 2015). <http://magnesiumking.com/indirect-method-zinc-oxide-production-and-uses/>
- [7] Ochoa, David, Adrian Fajardo y Manangón, Eliana (2015), Desarrollo de un materialcompósito de óxido de zinc impregnado en un soporte granular que presenta actividad fotocatalítica. Escuela politécnica nacional de Quito.
- [8] Gonzalez, Verdeja & Garcia Coque, L. F & Huerta, M. P & Nosti, M. A. (1993). Variación de las propiedades físicas del óxido de zinc con la temperatura. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 32.
- [9] Mercedes, Perullini y Bilmes, Sara A y Jobbagy, Matías. (2012) *Nanomaterials., A Danger or a Promise? Charper 12, Cerium Oxide Nanoparticles: Structure, Applications, Reactivity, and Eco-Toxicology.* Springer-Verlag London.
- [10] Liu, I.T., Hon, M.H., Teoh, L.G. (2013). Structure and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by precipitation, *J. Electron. Mater.* 42 2536–2541.
- [11] Choi, H. J., Moon, J., Shim, H. B., Han, K. S., Lee, E. G., Jung, K. D. (2006). Preparation of nanocrystalline CeO₂ by the precipitation method and its improved methane oxidation activity, *J. Am. Ceram. Soc.* 89. 343–345.
- [12] He, Y., Yang, B., G. (2003). Cheng, Controlled synthesis of CeO₂ nanoparticles from the coupling route of homogenous precipitation with microemulsion, *Mater. Lett.* 57 1880–1884.
- [13] Kalpakjian S. y Schmid S.R.(2002). *Manufactura, ingeniería y tecnología.* 5 edición; Editorial Pearson.
- [14] Askeland, Donal R. (1998). *Ciencia e ingeniería de los materiales.* International Thomson Editores. Tercera edición..

- [15] de Lucena Rodríguez, Poty, Pessoa-Neto, Osmundo Dantas, García dos Santos Ieda Maria, Gouveia Souza, Antonio, Longo, Elson, Arana Varela, Jose. (2005). Synthesis by the polymeric precursor method and characterization of undoped and Sn, Cr and V-doped ZrTiO₄. *Journal of Alloys and Compounds* 397. 255–259.
- [16] Salas Gabriel, Rosas Nelly, Galeas Salomé, Guerrero Víctor, Debut Alexis. (2016). Síntesis de Nanopartículas de ZnO por el Método de Pechini. *Revista Politécnica*, Vol. 38, No. 1.
- [17] Salas Gabriel, Rosas Nelly, Galeas Salomé, Guerrero Víctor, Debut Alexis. (2015). Síntesis de Nanopartículas de ZnO por el Método de Pechini. *Revista Politécnica*.
- [18] Serrano Martínez, J L. Instrumentación Y Métodos De Análisis Químico. Posgrado en Ingeniería Del Agua Y Del Terreno.
- [19] López, R., Díaz, T., García, G., Rosendo, E., Galeazzi, R. y Juárez, H. (2011). Caracterización estructural y óptica de compósitos ZnO-SiO_x obtenidos por la técnica Cat-CVD. *Superficies y Vacío* 24(3) 76-80.
- [20] He, H., Zhuge, F., Ye, Z., Zhu, L., Zhao, B., Huang, J. (2006). *Phys. D. Appl. Phys* 39, 2339.
- [21] Wang, Z., Zang, H., Zhang, L., Yuan, J., Yan, S., Wang, C. (2003). *Nanotech.* 114, 11
- [22] Rezende C.P., da Silva, J.B., Mohallem, N.D.S. (2009). Influence of Drying on the Characteristics of Zinc Oxide Nanoparticles. *Brazilian Journal of Physics*, vol. 39, no. 1A, April.
- [23] Faraldos, Marisol y Goberna, Consuelo. (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Consejo superior de investigaciones científicas Madrid,
- [24] Soleimanpour AM et al., 2011; Jongnavakit Patcharee et al., 2012-Ilican S et al., 2008.
- [25] Silva Santana, Shirley, Magalhães, Fabiano e Sansiviero, Maria Terezinha. (2010). Nanocompósitos semicondutores znO/tio₂.testes fotocatalíticos. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 1, 85-89.
- [26] Prashant K. Sharma, Ranu K. Dutta, Manvendra Kumar, Prashant Kumar Singh, Avinash C. Pandey, and V. N. Singh. (2011). Highly Stabilized Monodispersed Citric Acid Capped ZnO:Cu(2+) Nanoparticles: Synthesis and Characterization for Their Applications in White Light Generation From UV LEDs. *Ieee transactions on nanotechnology*, vol. 10, no. 1.
- [27] Kumara, Selvarajan, E., P., Muthuraj, D. (2012). Synthesis and Characterization of CeO₂ Nanocrystals by Solvothermal Route.
- [28] Kawakami, M., Hartanto, A., Nakata, Y., and Okada, T. (2003). *Japan. J. Appl. Phys.* 2, L33.
- [29] Zeuner, A., Alves, H., Hofmann, D.M., Meyer, Heuken, B.K., Bläsing, M., Krost, J., A. (2002). *Appl. Phys. Lett.* 80. 2078.

[30] Cullity, B.D., Stock, S.R. (2001). Elements of X-ray diffraction, Prentice Hall, Nueva Jersey.

[25] Granada, Verónica Henao (2010). Producción Y Caracterización De Películas Semiconductoras De ZnO Sobre Sustratos De Vidrio Por La Técnica De Baño Químico. Recuperado de <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21199/Capitulo4.pdf>.

[31] Falcó, Campins, Piñón, Querol. (2012). Applications in forensic chemistry of diffuse reflectance spectroscopy techniques for the characterization of authenticity of spanish stamps. Gac. Int. Cienc. Forense Issn 2174-9019 n° 5.

[27] Gómez, R. Y Murillo, R. (1987). Espectroscopía Infrarroja, pg.16. Instituto Tecnológico Superior de Campeche.México.

[32] Springsteen, A.W. (1992). A guide to Reflectance Spectroscopy. Labsphere Technical Guide.

[33] Murray, I. (1993). Forage Analysis by Near Infra-Red Reflectance Spectroscopy. In: Davies, Baker, Grant and Laidlaw (Eds.), Sward Measurement Handbook, Second Ed., British Grassland Soc., pp:285-312.

[34] Davies, A.M. y A. Grant. (1987). Review: Near infra-red analysis of food. Int. J. Food Sci. Technol, 22:191-207.

[35] Djuris'ic, Aleksandra B. and Leung, Yu Hang. (2006). Optical Properties of ZnO Nanostructures. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[36] Escobedo Morales, A., Sánchez Mora, E., U. (2007). Pal, Rev. Mex. Fís. S 53(5), 18–22.

[37] Kubelka, P.; Munk, F. (1931). Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, Z. Tech. Phys. (Leipzig), 12, 593–601.

[38] Brahma, Sanjaya, Shivashankar, S.A. (2016) Yellow red luminescence in ZnO nanoparticles synthesized from zinc acetylacetonate phenanthroline.

[39] Rodnyi, P. A. and Khodyuk, I. V. (2011). Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide. OPTICS AND SPECTROSCOPY Vol. 111 No 5. PP. 776-785.

[40] Reynolds, D.C., Look, D.C., Jogai, B, Van Nostrand, J.E., Jonesb, R. And J. Jenny. (1998). Source of the yellow luminescence band in gan grown by gas-source molecular beam epitaxy and the green luminescence band in single crystal zno. Solid State Communications, Vol. 106, No. 10, pp. 701–704.

[41] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. (1976). Solid State Physics, Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont – USA, página 482.

[42] Ampliación de Química Inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales. (2004/2005). Rescuperado de http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc_docencia/Tema16_ee.pdf

[43] Colonia, Roberto, Martínez, Vanessa, Solís, José L., Gómez, Mónica M.. (2013). Síntesis de nanopartículas de ZnO empleando ultrasonido: caracterización estructural y morfológica para aplicaciones bactericidas. Rev Soc Quím Perú. 79 (2).

CAPÍTULO 3

3. REDUCCIÓN DE GASES CONTAMINANTES EMPLEANDO SOLUCIONES SÓLIDAS DE ZNO-CEO₂

3.1. CONFORMACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS DE ZNO- CEO₂

Obtenidos los compuestos de ZnO-CeO₂, se procedió a evaluar su funcionalidad como potencial material para reducir la emisión de gases contaminantes generados en el proceso de combustión que ocurre en el motor de las motocicletas. Para ello se conformaron piezas cerámicas, utilizando el proceso de colado en molde (“slip casting”), que fueron sinterizadas para obtener materiales densos, con ciertas propiedades mecánicas que permitan su manipulación.

3.1.1. ASPECTOS GENERALES DEL CONFORMADO DE PIEZAS CERÁMICAS.

El conformado de piezas cerámicas tiene por finalidad la obtención de objetos con forma y dimensiones definidas, que se puedan manipular sin dificultad, de acuerdo a su potencial aplicación. Dichas piezas cerámicas en verde, es decir, sin tratar térmicamente, deben presentar un cierto grado de humedad, adecuado según el método de conformado utilizado. Para ello se toma la materia prima, el polvo cerámico, con la distribución de tamaño y forma de partícula adecuados y se consolidan en piezas utilizando alguna de las formas de conformado utilizadas normalmente. Esto permite obtener un producto en verde que posee cierta forma, dimensiones y superficie pre-determinadas, así como una densidad y microestructura definida.

Estas dos últimas características deben ser cuidadosamente controladas con el fin de obtener un producto final de calidad, con las características requeridas para su funcionalidad, ya que los defectos significativos introducidos durante el conformado, en general, no son eliminados durante la cocción (sinterizado). La resistencia mecánica del producto en verde debe ser la suficiente para poder manejar el producto y, en su caso, realizar alguna operación de acabado en verde. En la tabla 3.1 se indican las principales técnicas de conformado normalmente empleadas para la fabricación de materiales cerámicos.

En cada proceso se requiere que la alimentación, materia prima, tenga una consistencia (seca, plástica, fluida, entre otros) y unas características de flujo determinadas. Esto requiere que el polvo cerámico y los aditivos que se incorporen al sistema, sean seleccionados, dosificados y mezclados adecuadamente. El contenido de líquido (solvente) y la composición de los aditivos difiere de una técnica de conformado a otra. En la figura 3.1 se muestra un esquema de las técnicas de conformado coloidal por: moldeo (slip casting), inyección y extrusión

Tabla 3. 1. Principales técnicas de conformado empleadas para la fabricación de materiales cerámicos.

<p>Pressing</p> <ul style="list-style-type: none"> • Uniaxial • Isostática • Presión en caliente • Presión Isostática en caliente 	<p>Tape casting</p> <ul style="list-style-type: none"> • Cinta doblada • Cascada
<p>Slip casting</p> <ul style="list-style-type: none"> • Colado en molde • Fundición sólida • Colado al vacío • Fundición a presión • Fundición centrífuga • Fundición de molde fugitivo • Gel fundido • Deposición electroforética 	<p>Plastic forming</p> <ul style="list-style-type: none"> • Extrusión • Perfilado • Moldeo por inyección • Moldeo por compresión

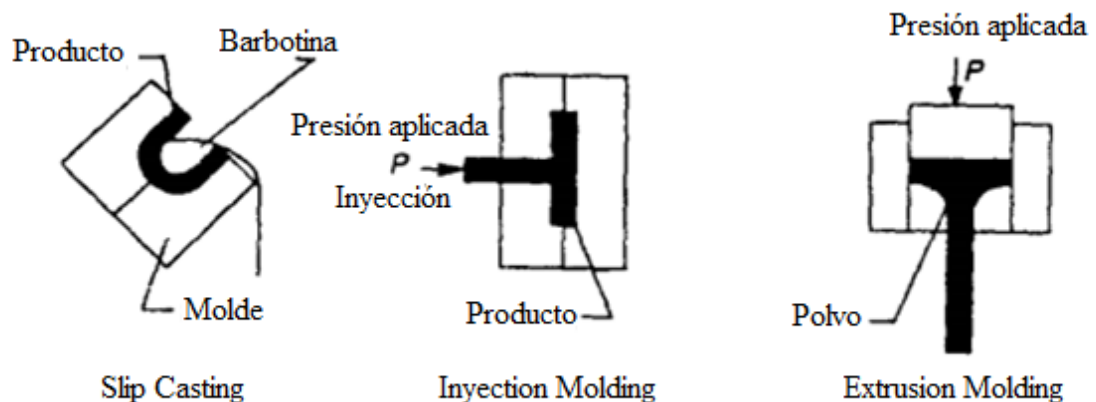


Figura 3. 1. Esquema de las técnicas de conformado coloidal por: moldeo, inyección y extrusión.

Para la obtención de las piezas cerámicas en este trabajo se utilizó la técnica de colado en molde, “slip casting” [1, 2, 3].

3.1.2. MÉTODO COLOIDAL: SLIP CASTING.

3.1.2.1. Aspectos generales del método coloidal

A una suspensión acuosa que contenga partículas finas de una cierta materia prima se denomina barbotina o “slip”. En la técnica de conformado de materiales cerámicos denominada “slip casting”, la barbotina, material sólido usualmente en agua, se vierte o bombeada en un molde poroso, generalmente de yeso. El molde contiene pequeños poros, capilares finos (de pequeño diámetro), que absorben el líquido (agua) de la suspensión (succión capilar) en contacto con el molde, lo que propicia la formación de una capa consolidada y compacta de material cerámico en la interfase molde –

suspensión (“pared” de la pieza), donde la concentración de partículas sólidas es mayor. La barbotina se deja en el molde hasta que se alcance el espesor deseado de la pared de la pieza, momento en el cual se retira del molde la suspensión residual.

La figura 3.2 muestra de forma esquemática la técnica de “drain casting”, que es la más común dentro de los métodos denominados de SLIP CASTING. La suspensión se vierte en el molde y el líquido (agua) es succionado en las zonas donde la suspensión está en contacto con las paredes del molde, formándose una capa de partículas de empaquetamiento compacto, “pared”, que va creciendo al interior de la suspensión desde la interface suspensión - molde. La suspensión se mantiene en el molde hasta que se alcanza el espesor de pared deseado, momento en el cual la suspensión restante se retira del molde. El proceso de drenado de la barbotina se utiliza para fabricar figuras artísticas, pocillos, lavamanos y otros artículos sanitarios, crisoles y, en general, una amplia variedad de otros productos.

Las diferentes etapas del proceso de colado en molde se ilustran en el diagrama de flujo de la figura 3.2. Después de la conformación de la barbotina estable, ésta se vacía en el molde, llenando el molde (figura 3.2(a)), el cual comienza a succionar el solvente de la suspensión, drenando la barbotina (figura 3.2(b)), tal que pasado un tiempo se conforma la pared de la pieza (empaquetamiento compacto de las partículas con poco líquido) y es en este momento que se retira el excedente de barbotina (figura 3.2(c)); la pieza en verde se deja secar un tiempo en el molde y luego se retira (desmolde de la pieza – figura 3.2(d)).

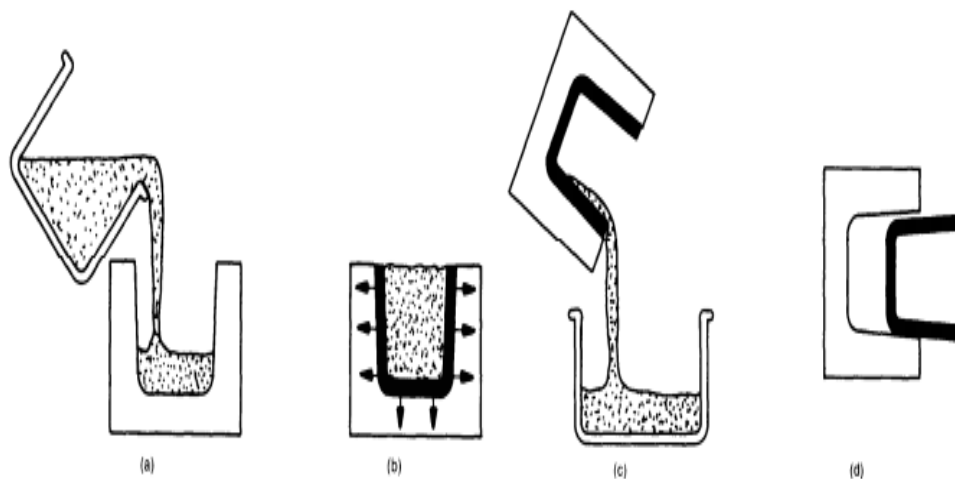


Figura 3.2. Esquema que ilustra el proceso de colado donde se drena la barbotina (“drain casting”): (a) llenado del molde con la barbotina, (b) proceso de drenado (succión) del líquido de la barbotina en la interface suspensión-molde y consolidación de la pared, (c) eliminación del exceso de barbotina presente en el sistema y (d) retiro de la pieza en verde después de un secado parcial de la misma.

En la figura 3.3 se señalan, para cada etapa, los parámetros que se deberían controlar con el fin de optimizar la resistencia y otras propiedades de la pieza [4, 5, 6].

Entre los parámetros a controlar se tienen:

- 1.- Proporciones y dispersión de los distintos componentes de la suspensión,
- 2.- Comportamiento reológico de la suspensión durante el llenado del molde,
- 3.- Velocidad del proceso de colado,
- 4.- Densidad y límite elástico de la pieza consolidada.
- 5.- Comportamiento reológico de la suspensión sobrante durante el vaciado del molde,
- 6.- Contracción y operación de retirada de la pieza del molde,
- 7.- Resistencia mecánica y tenacidad de la pieza retirada del molde,
- 8.- Mecanizado final de la pieza (operaciones de recorte y de acabado superficial, por ejemplo)

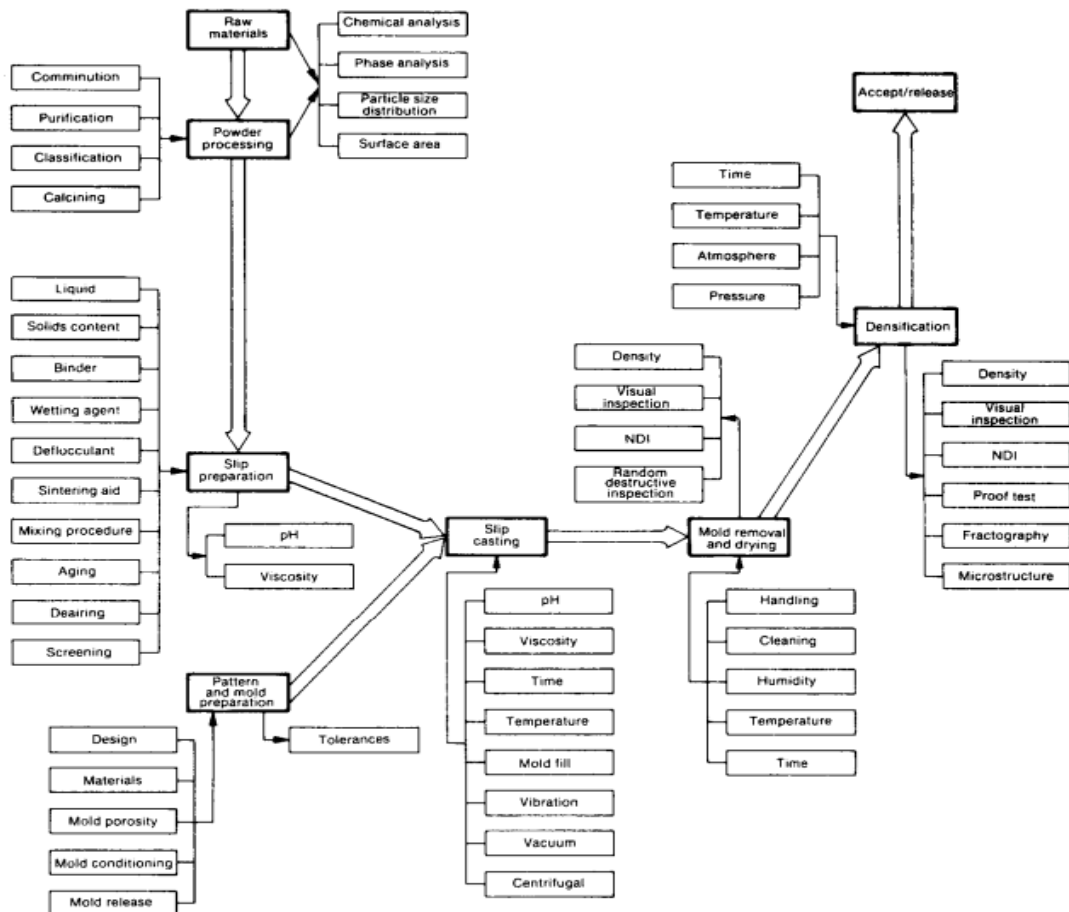


Figura 3.3. Diagrama de flujo del proceso de "slip casting" donde se indican, además, los parámetros que deben ser controlados en cada una de las diferentes etapas del mismo.

Es muy común que, para controlar los parámetros indicados en la figura 3.3, se utilicen algunos aditivos como: Los plastificantes se pueden agregar para mejorar el conformado de las mezclas del polvo para ciertos tipos de operaciones de conformado. Los ligantes se agregan casi siempre a las mezclas del polvo, especialmente en las previstas para el conformado en seco, para mejorar la adherencia de las partículas finas del polvo y dar fuerza a la parte verde. (La parte verde se refiere a los polvos compactados, formados por cualquier proceso, que todavía no se les ha realizado una operación de densificación.) Los aditivos de sinterización son también necesarios para los materiales covalentes, particularmente no óxidos, para mejorar los radios de densificación.

3.1.2.2. Conformado de piezas cerámicas de ZnO-CeO₂

Para conformar las piezas cerámicas, por el método coloidal, inicialmente se debe obtener una barbotina estable que contenga las nanopartículas de ZnO-CeO₂ sintetizadas en este trabajo. Para ello se suspendieron los polvos cerámicos sintetizados, en agua utilizando como defloculante el poliacrilato de Amonio (PAA) [7, 8]. Para determinar la cantidad de óptima de sólidos en la suspensión, se conformaron diferentes sistemas dispersando el sólido en agua variando el porcentaje de sólido presente en la misma (diferentes cantidades de ZnO y ZnO-CeO₂ comercial). Para ello se disolvió el ZnO comercial (marca Merck) en agua, tomando diferentes concentraciones, y a cada una de las suspensiones obtenidas se les midió su valor de viscosidad empleando el Viscosímetro BROOKFIELD Serie LVF. En la tabla 3.2 se indican los valores de viscosidad y el porcentaje de sólidos de la suspensión, para un volumen de 25 mL.

Tabla 3.2. Viscosidad y porcentaje de sólidos en las diferentes suspensiones de óxido de zinc en agua, utilizadas para determinar el porcentaje en sólidos adecuado para obtener una barbotina estable de ZnO comercial.

Sólidos (%)	Viscosidad (N·s·m ⁻²)	Masa del ZnO (g)
10	52.654867	2.5
20	94.778761	5
30	157.964602	7.5
40	273.80531	10
50	358.053097	12.5
60	529.181416	15
70	659.554867	17.5
80	831.946903	20
90	1221.504425	22.5
100	-----	25

En la figura 3.4 se muestra la curva viscosidad en función del porcentaje de sólidos (ZnO comercial) obtenida a partir de los valores de la tabla 3.2, la cual permitió determinar el valor óptimo de contenido en sólidos de la suspensión.

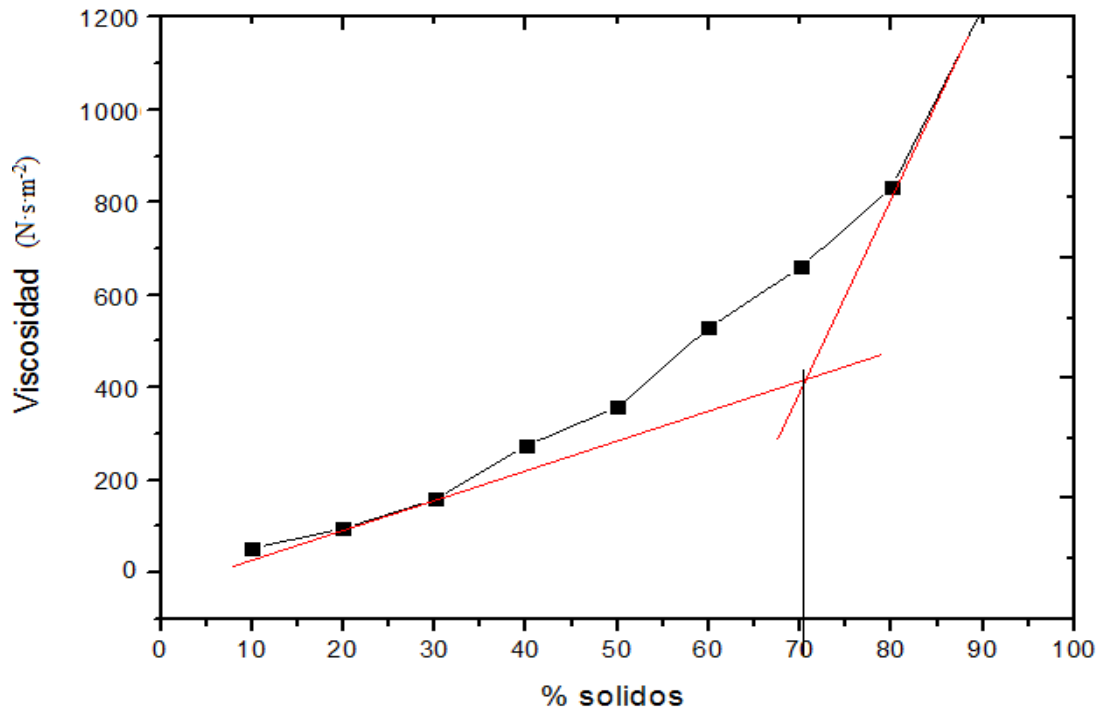


Figura 3.4. Curva de viscosidad de la suspensión acuosa en función del porcentaje de sólidos (ZnO comercial).

Para conformar una barbotina estable, se determinó el porcentaje adecuado de sólidos, trazando las tangentes a la curva en los dos tramos que se evidenciaron claramente en la misma; se utilizó el punto de intersección entre estas para determinar el valor deseado de concentración de ZnO. Se puede observar en la figura 3.4 que el punto de intersección de las dos rectas tangentes a la curva correspondía, aproximadamente, al 70% en sólidos, lo cual se permitió determinar este valor como el porcentaje de sólidos utilizado para conformar la barbotina.

El porcentaje en sólidos obtenido se utilizó para calcular el valor de la densidad que tendrá la barbotina haciendo uso de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{1}{\delta_B} = \frac{[solvente]}{\delta_s} + \frac{[Polvos]}{\delta_p} \quad \text{Ec. 8}$$

$$[Solvente] + [Polvos] = 1 \quad \text{Ec. 9}$$

donde:

δ_B : densidad de la barbotina teórica

δ_s : densidad del solvente

δ_p : densidad de los polvos cerámicos

A partir de un porcentaje en sólidos del 70 %, con una densidad teórica de la barbotina de 2.35 g/cm³ [14], para un volumen del 25 ml (el cual se tomó debido a que para este volumen se perdía la menor cantidad de material a la hora de hacer los ensayos) y

haciendo uso de las ecuaciones 8 y 9, se determinó que la masa total de la barbotina era de: 58.75 g.

Una vez determinada la masa total de la barbotina y usando una regla de tres simples se determinó que la masa del ZnO a utilizar, para un porcentaje en sólidos del 70 % es de 41.125 gr y la del agua era de 17.625 g.

Con base en los datos anteriores se conformó una suspensión acuosa adicionando lentamente 41.125 gr de ZnO a 17.625 g de agua, manteniendo en constante y continua agitación. Cuando se había adicionado aproximadamente el 15% del sólido, el sistema se tornó altamente viscoso dificultándose su agitación. En esta condición, se adicionó una gota (0.03805 g) del dispersante (PAA) al sistema lo que originó una disminución de la viscosidad permitiendo la incorporación del ZnO y así continuar con la conformación de la barbotina ya que se redujo su viscosidad y se pudo incorporar el ZnO. Este proceso duro cerca de 3 horas y se le adicione a la suspensión un total de 9 gotas de dispersante (0.34245 g) para facilitar la incorporación de todo el ZnO requerido para obtener el 70% en sólidos en el sistema.

Esta suspensión se dejó en agitación por media hora para garantizar que el sistema no presentara ningún cambio fisicoquímico. Una vez transcurrido este tiempo, se procedió a adicionar PAA de manera controlada a la suspensión acuosa de ZnO, en intervalos de cinco (5) minutos, midiendo simultáneamente su viscosidad. Los resultados obtenidos de viscosidad de la suspensión, en función de la cantidad de PAA adicionada, se indican en la tabla 3.3. Se realizó este proceso con el fin de mejorar la fluidez de la barbotina y facilitar su vaciado en el molde.

Tabla 3. 3. Viscosidad de la suspensión acuosa de ZnO considerando la cantidad de dispersante PAA adicionado.

η (Viscosidad) (N·s·m ⁻²)	Masa de PAA (g)
116.946	0.342
79.913	0.380
68.218	0.418
45.479	0.456
59.772	0.494
68.218	0.532
80.562	0.570

Los datos de la tabla 3.3 se utilizaron para obtener la curva de viscosidad en función de la cantidad de defloculante adicionado a la suspensión acuosa de ZnO (figura 3.5) permitiendo determinar el valor de viscosidad que favorezca su fluidez. Como se muestra en la figura 3.5 el mínimo valor de viscosidad de la suspensión fue de $45.479 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ para una cantidad de defloculante adicionada de 0.457 g, lo que corresponde aproximadamente a 12 gotas. Aunque este valor se obtuvo para una suspensión acuosa de ZnO comercial, éste se tomó como referente para conformar las barbotinas con los polvos de ZnO-CeO₂ sintetizados en este trabajo.

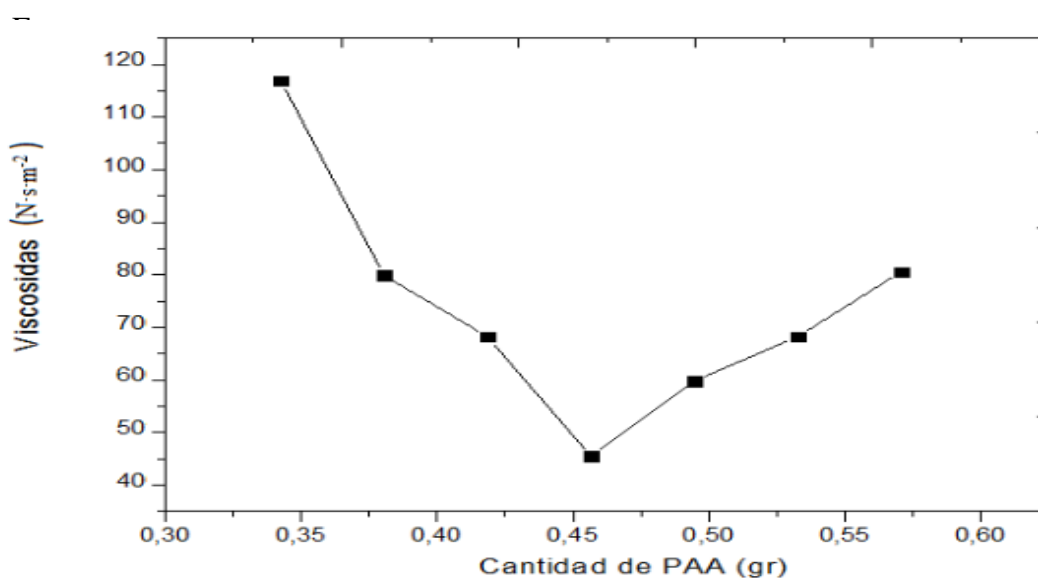


Figura 3.5. Curva de viscosidad en función de la cantidad de dispersante adicionado a una suspensión acuosa de ZnO comercial.

Una vez definidos y determinados los parámetros necesarios para garantizar una barbotina estable del ZnO comercial, se procedió a conformar suspensiones coloidales con los polvos cerámicos de ZnO-CeO₂ sintetizados en el laboratorio. Los parámetros obtenidos, para la barbotina de referencia, se indican en la tabla 3.4 y estos valores se tomaron como referentes para conformar las piezas cerámicas con los polvos sintetizados en este trabajo, obviamente considerando las particularidades dadas las diferencias en las características de los polvos cerámicos ya que ellos fueron obtenidos a través de diferentes rutas de síntesis.

Tabla 3. 4. Valores de los parámetros utilizados para conformar una barbotina estable, con un 70% en sólidos, usando los polvos cerámicos sintetizados en este trabajo.

Porcentaje de sólidos en la suspensión	Cantidad de Dispersante (PAA) (g)	Densidad de la barbotina (g/cm ³)	Cantidad de ZnO (g)	Cantidad de Agua (g)
70%	0.457	2.35	41.125	17.625

Una vez obtenida la barbotina estable con el correspondiente sólido de ZnO-CeO₂, esta

se vertió en moldes de PVC lubricados con vaselina para evitar que la pieza cerámica se fracturara en el momento de retirarla, y el montaje se colocó sobre una base de escayola para, a través de ella, succionar agua de la suspensión y favorecer la formación de una zona con bajo contenido de solvente (alta densidad de partículas) en la interface barbotina-escayola.

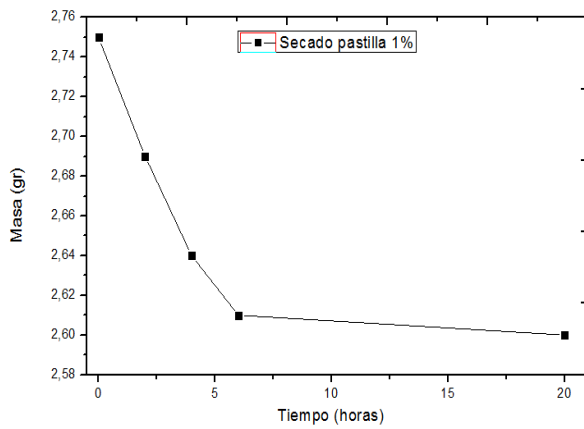
Después de desmoldar la pieza obtenida, ésta se colocó en un desecador para hacerle el seguimiento de la pérdida de peso y variación de sus dimensiones para obtener las curvas respectivas, de estas cantidades, en función del tiempo. Este seguimiento se realizó para los sistemas ZnO-CeO₂, con 1% y 5% de Ce, y los datos obtenidos se indican en la tabla 3.5.

Tabla 3. 5. Valores de pérdida de peso y variación dimensional (diámetro) de los sistemas de ZnO-CeO₂, con 1 y 5% de Ce, durante el proceso de secado de la pieza en

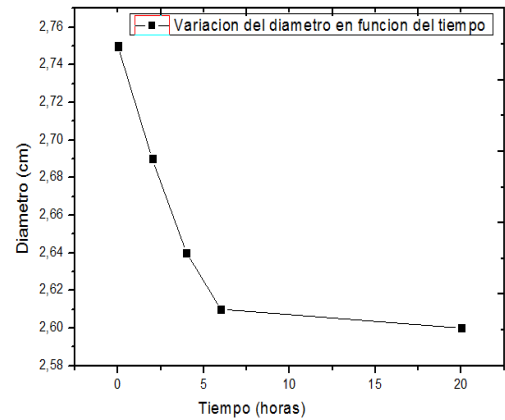
Tiempo (horas)	Masa de la muestra ZnO-CeO ₂ (1%) (g)	Variación dimensional ZnO-CeO ₂ (1%) (mm)	Masa de la muestra ZnO-CeO ₂ (5%) (g)	Variación dimensional ZnO-CeO ₂ (5%) (mm)
0	4,571	2.75	2,740	2.751
2	4,522	2.69	2,734	2.68
4	4,202	2.64	2,675	2.64
6	3,816	2.61	2,600	2.62
20	3.7503	2.6	2.586	2.61

verde.

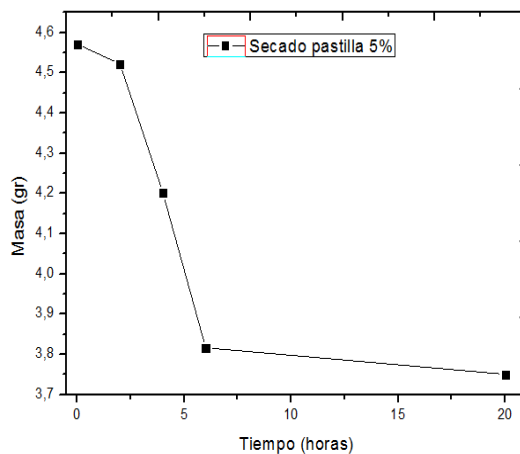
En la figura 3.6 se observan las curvas de pérdida de masa y reducción del diámetro de las muestras en verde de los sistemas de ZnO-CeO₂, con diferentes contenidos de Ce, durante el proceso de secado. En ellas se puede ver que durante las primeras seis horas las pastillas sufrieron cambios bruscos en sus dimensiones; después de este tiempo, las muestras presentaron pequeñas variaciones de masa y pequeños cambios dimensionales, de forma que al transcurrir veinte (20) horas, estos parámetros eran prácticamente constantes. Este comportamiento fue similar para las diferentes concentraciones de cerio estudiadas.



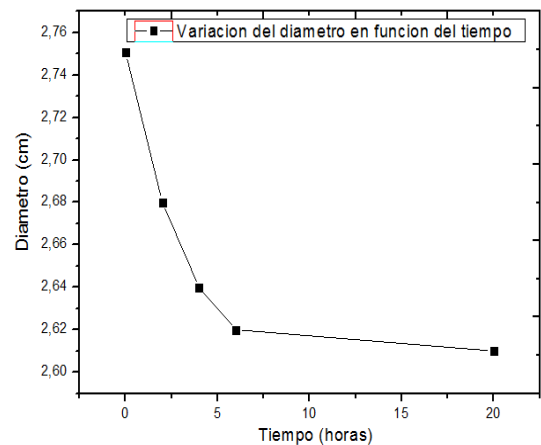
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3. 6. Cambios presentados por las piezas cerámicas de los sistemas de ZnO-CeO_2 (con contenidos de Ce del 1 y 5%), tanto en masa, (a) y (c), como en su diámetro, (b) y (d), durante el proceso de secado.

Una vez concluido el proceso de conformado de las piezas cerámicas, al término de su secado, se obtuvieron piezas en verde bien consolidadas que se pudieron manipular sin deformación o fractura. Estas muestras se sinterizaron para mejorar su consolidación y densificación.

3.1.3. SINTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS CERÁMICAS

3.1.3.1. Aspectos generales del proceso de sinterización

La sinterización es uno de los procesos más importantes para conformar materiales usando polvos cerámicos, entre los cuales se pueden considerar los óxidos de interés para este trabajo (ZnO y CeO_2). El principio fundamental de la sinterización está relacionado con la activación de los mecanismos de transporte de materia, principalmente procesos difusionales, al exponer una pieza cerámica en “verde” a un proceso de alta temperatura, la cual debe ser menor a la temperatura de fundición del material (entre un 70 y 80% de la misma). A través de este proceso se busca obtener un

cuerpo denso, con adecuada resistente mecánica y con pocos defectos microestructurales. En general, existen dos tipos de sinterización: en presencia de fase líquida y en estado sólido [9]; en este trabajo se utilizó la sinterización en estado sólido.

Teóricamente se tendrían cinco (5) mecanismos de transporte de masa que permitirían explicar el proceso de sinterización: (1) difusión superficial, (2) evaporación-condensación, (3) difusión por borde de grano, (4) difusión volumétrica y (5) difusión por flujo plástico. La difusión superficial y la evaporación- condensación producen el crecimiento de cuellos entre las partículas (uniones sólidas entre partículas) pero no el acercamiento de los centros de las mismas o sea que no se presenta contracción de la pieza (proceso denominado “coarsening”), mientras que el resto de los mecanismos sí genera una contracción evidente del material y por lo tanto una densificación efectiva del mismo [10]. Debido a la funcionalidad requerida de las piezas conformadas con ZnO-CeO₂ en la presente investigación, los procesos que más interesan que ocurran en la sinterización son los que favorezcan el “coarsening” y no la “densificación”, ya que se requiere que las piezas presente cierto grado de porosidad; la separación de los procesos que favorezcan una u otra condición de sinterización es muy difícil debido a que estos no ocurren de manera secuencial sino de manera simultánea, por lo tanto, una forma de tener control sobre estos efectos es hacerlo a través del manejo del programa de calentamiento y de la temperatura de sinterización.

La sinterización en estado sólido puede dividirse en tres etapas [11]

- I. Inicial: donde los mecanismos de transporte de masa que predominan favorecen la formación de cuellos entre las partículas (Figura 3.7(a)).
- II. Intermedia: en esta etapa los granos (que inicialmente eran las partículas) empiezan a crecer y se establecen canales entre los poros. Durante esta etapa se produce la mayor densificación y cambio microestructural, tal que al final de esta etapa los poros estarían aislados y los bordes de grano formarían una red continua (Figura 3.7(b)).
- III. Final: es la última etapa del proceso y la más decisiva, si se considera la densificación de la pieza como el requerimiento más importante, ya que allí se definen las propiedades que el material tendrá, si se contempla la relación estructura - propiedades. Los poros aislados se localizan en los límites de grano, en la unión de tres o cuatro granos o bien pueden quedar atrapados dentro de los mismos (Figura 3.7(c)).

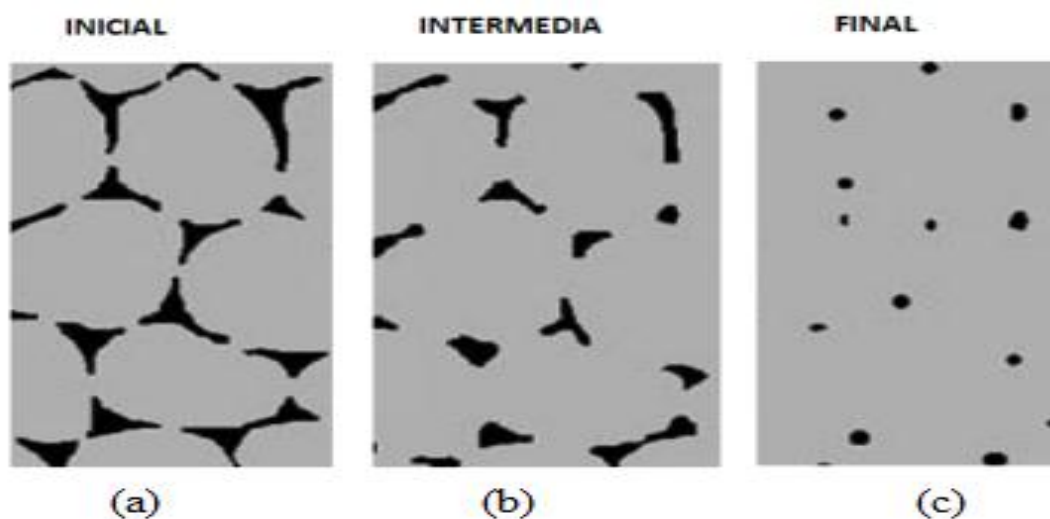


Figura 3.7. Evolución de la microestructura de una pieza conformada, a partir de partículas, donde se muestran las principales etapas del proceso de sinterización y los fenómenos que en ellas se destacan: (a) formación de cuellos, (b) crecimiento de grano y (c) eliminación de poros.

Los factores más importantes que afectan el proceso de sinterizado son: temperatura, duración del tratamiento térmico, atmósfera, composición del material y el tamaño inicial de partícula. Las propiedades de los polvos de partida juegan un papel fundamental en la determinación de las características del material resultante. El tamaño inicial de la partícula condiciona directamente el tamaño de grano resultante en el material sinterizado, por lo que deberíamos esperar que a menor tamaño de partícula – menor tamaño de grano, pero no es así debido a la alta reactividad de las nanopartículas, característica de las partículas sintetizadas en este trabajo. Esto ocasionaría modificaciones en el comportamiento clásico del conglomerado de partículas cuando son sinterizadas, desarrollándose mecanismos más complejos durante la sinterización de piezas conformadas con nanopartículas. Esta es una temática en actual discusión y de gran interés científico y tecnológico.

Tradicionalmente la sinterización de piezas se realiza en hornos industriales especiales, entre los cuales destacan los de calentamiento por inducción. Los cuerpos en verde son colocados dentro del horno, con una atmósfera particular (vacío, aire, N₂), y sinterizados a una temperatura y durante un tiempo determinados; rampas de calentamiento son establecidas para controlar el proceso de sinterización. Las temperaturas de sinterización se encuentran, usualmente, entre los 1000 – 1700 °C y los tiempos pueden variar entre unos cuantos minutos a varias horas.

Actualmente, la mayoría de los materiales comerciales, por ejemplo, con aplicaciones odontológicas, son procesados por sinterización convencional. Una de las mayores desventajas de este método es que, para su realización, el consumo de energía es elevado para lograr una buena densificación del material.

Durante la sinterización convencional, el calor se transfiere por medio de los mecanismos de conducción, convección y radiación. Debido a esto, es la superficie del

material la que primero alcanza la temperatura del entorno y, posteriormente, el calor se desplaza hacia su interior, generándose un gradiente de temperatura entre la superficie y el interior del material. Para poder lograr una homogenización completa de temperatura, en el material, es necesario que los tiempos de calentamiento sean considerablemente largos (> 2 h) [12] o utilizar sinterización con micro-ondas [30].

3.1.3.2. Sinterización de las piezas cerámicas de ZnO-CeO₂

Las piezas cerámicas en “verde” obtenidas, de los sistemas ZnO-CeO₂ con diferente contenido de Ce, fueron sinterizadas por el método convencional, en un horno (marca Terrígeno) a una temperatura de sinterización de 700 °C es decir un ~32% de la temperatura de fundición de estos óxidos considerando que la fase mayoritaria es el ZnO; a continuación, se muestra el programa de calentamiento utilizada en el proceso de sinterización.

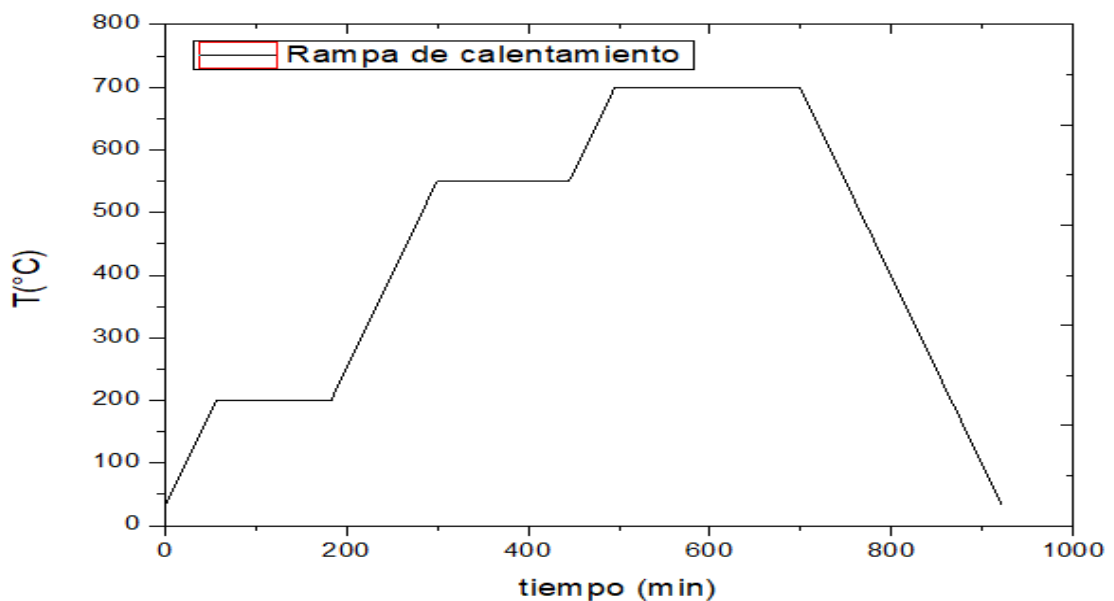


Figura 3.8. Programa de calentamiento para la sinterización de las piezas cerámicas.

La pieza cerámica obtenida, después de la sinterización, presentó una buena resistencia mecánica lo que permitió su fácil manipulación, no se desmoronó y no dejó residuos en la superficie en la cual se apoyó la muestra.

3.1.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS CERÁMICAS CONFORMADAS.

- **Ensayo de porosidad aparente.**

A las piezas sinterizadas se les realizó ensayos de absorción de agua para determinar, de forma indirecta, su porosidad aparente, parámetro importante a considerar en esta investigación por los requerimientos para la funcionalidad del material activo. Para determinar la porosidad de estos compuestos de ZnO-CeO₂ se usó la siguiente ecuación [13,15]:

$$\% \text{ porosidad} = \frac{(M' - M)\rho}{V} \quad \text{Ec. 10}$$

donde:

M: Masa de la pastilla en seco

M': Masa de la pastilla después de un día sumergida en agua

V: Volumen total de la pastilla en seco

ρ : Densidad del fluido donde se sumerge la pastilla

Con base en la ecuación 10 se calculó el porcentaje de porosidad para las diferentes pastillas sinterizadas y los resultados de estos ensayos se muestran en la tabla 3.6. Los datos de la tabla 3.6 indican que la porosidad aparente de las piezas estaba entre el 11 y 15%, dependiendo del contenido de cerio.

Tabla 3. 6. Datos de los sistemas de ZnO-CeO₂, con diferente contenido de Ce, requeridos para calcular su porosidad aparente.

Sistema	Volumen (cm ³)	Masa M (g)	Masa M' (g)	%porosidad
ZnCeO ₂ (1%)	1.710	3.85	4.08	13.45
ZnCeO ₂ (3%)	1.601	3.67	3.92	15.69
ZnCeO ₂ (5%)	1.623	2.61	2.79	11.37

- **Microscopía electrónica de barrido.**

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés “Scanning Electron Microscopy”) es una técnica que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, dando información morfológica del material analizado. La interacción del haz de electrones con la muestra produce distintos tipos de señales que se utilizan para examinarla y obtener información de sus características. En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico generado por efecto termoiónico atraviesa la columna y llega a la muestra, tal que un generador de barrido produce el movimiento del haz para barrerla punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra, se generan diferentes señales que son captadas con detectores adecuados, específicos para procesar cada una de ellas. Las principales interacciones que ocurren entre los electrones y los átomos de la muestra generan electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos x característicos, electrones Auger y efectos de cátodo-luminiscencia. Los electrones secundarios de baja energía (<50 eV), emitidos de la superficie de la muestra, se pueden utilizar para obtener una imagen de ésta. Para facilitar esta emisión de electrones, la muestra se metaliza, es decir, que se recubre con una pequeña capa de un metal conductor, como el oro.

Específicamente, el microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con detectores para recolectar y manipular los electrones secundarios (con el fin de obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image)), los electrones retrodispersados (para obtener imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y los Rayos X generados por la muestra, usando para ello un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite realizar un análisis composicional y conformar imágenes de la distribución de elementos en la superficie de la muestra. El haz de electrones se puede concentrar en una zona pequeña ($\sim 20 \text{ \AA}$) y barrer la superficie del espécimen al ser reflejado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima del espécimen y la imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra [16].

Para caracterizar las piezas cerámicas sinterizadas de los compuestos de ZnO-CeO₂, se utilizó el microscopio electrónico de barrido (Jeol JSM6490LV), con una sonda para microanálisis químico (INCAPenta FETx3). Las muestras fueron recubiertas con oro y carbono con el fin de observar la superficie de las piezas sinterizadas y obtener información sobre la morfología, tamaño, la distribución del tamaño de grano y la porosidad de que éstas presentaban. Como el interés era obtener información sobre las características más relevantes de la microestructura de los compuestos de ZnO-CeO₂, con diferente contenido de cerio, y como las composicionales fueron muy similares, se seleccionó para analizar la pastilla de ZnO con mayor contenido de CeO₂, es decir aquella que contenía 5% de Ce. Esta muestra sinterizada fue pulida tomando diferentes calibres de lijas, partiendo de una lija calibre 400 hasta una lija calibre 2500, con el fin de obtener una superficie bien pulida (idealmente tipo “espejo”). Una vez pulida la pastilla, ésta se trató térmicamente a 550 °C y se sometió a un choque térmico, enfriándola rápidamente. Para analizar esta muestra, se realizó dos observaciones de la misma con el microscopio de barrido: una de su superficie y otra de la superficie resultante de la fractura en seco de la misma. Los resultados se muestran en la figura 3.9

Como se puede observar en las figuras 3.9(a) y (b), la distribución de tamaño de grano (del orden nanométrico), sobre la superficie del material, es homogénea y compacta, con baja porosidad. Esta condición microestructural está de acuerdo con los resultados del ensayo de porosidad (tabla 3.6) que indicaban una relativa baja porosidad del sistema de ZnO con 5% de cerio (11.37 %).

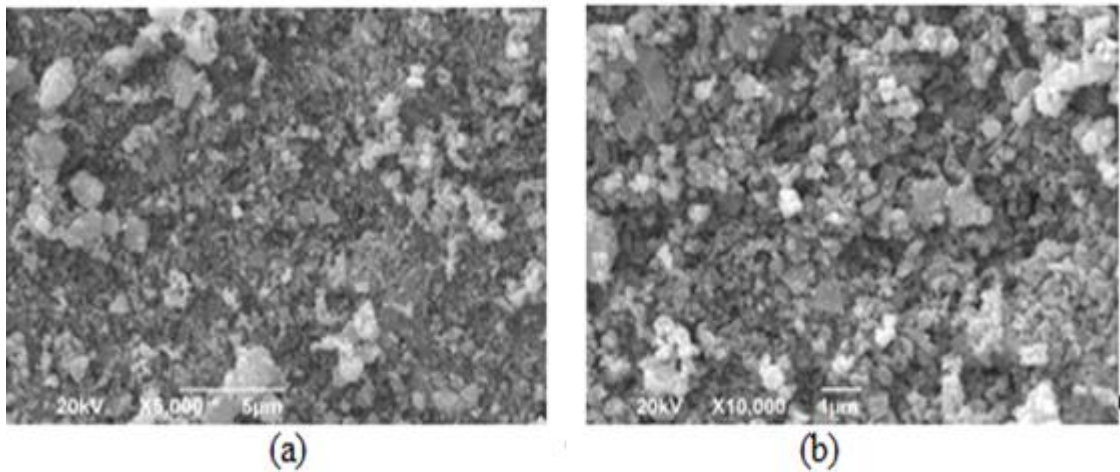


Figura 3. 9. Fotografías tomadas con microscopia electrónica de barrido de la superficie de muestras de ZnO con 5% de cerio: (a) X5,000 y (b) X10,000

La figura 3.10, corresponde a la imagen de ensayo en fractura en seco de la pieza sintetizada de ZnO con 5% de cerio, reiterando lo observado en las fotografías de la figura 3.9: granos pequeños, del orden de los nanómetros, distribución homogénea y poca porosidad.

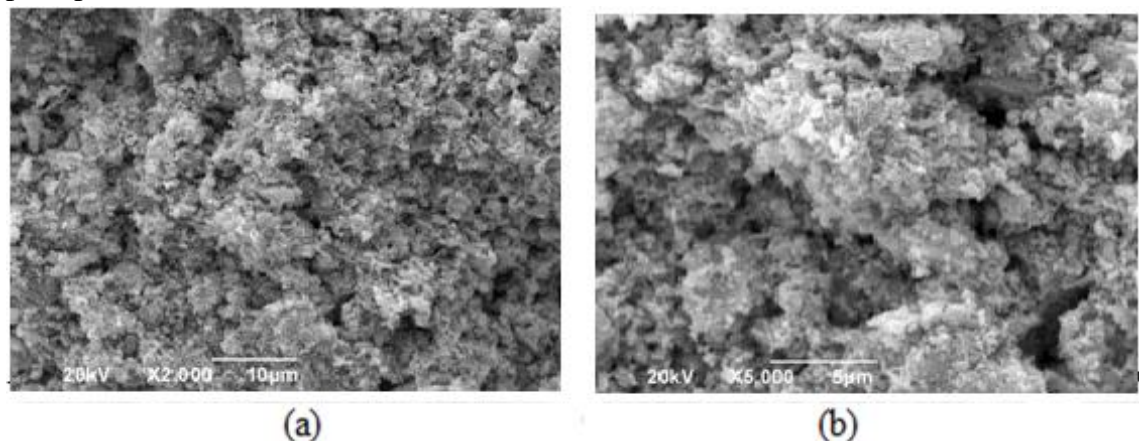


Figura 3. 10. Fotografías de Microscopia electrónica de barrido correspondiente a la superficie de la fractura en seco de la muestra de ZnO con 5% de Ce: (a) X2,000 y (b) 5,000.

3.2.PURIFICACIÓN DE AIRE: USO DE LAS PIEZAS CERÁMICAS DE ZNO- CEO₂ SINTERIZADAS

3.2.1. CONTAMINACIÓN DE LA ATMÓSFERA.

Las técnicas de purificación de gases contaminantes, que actualmente se desarrollan, buscan controlar directamente la emisión de las fuentes, móviles y fijas. La elección de la tecnología para controlar la emisión de gases contaminantes depende del entorno, la naturaleza de la técnica, los factores económicos y del tipo de contaminante. En general existen dos tipos de emisiones contaminantes, una primera clase denominada emisión de partículas la cual hace referencia a partículas en suspensión (MP) que son una compleja mezcla de productos químicos y/o elementos biológicos, como metales, sales,

materiales carbonosos, orgánicos volátiles, compuestos volátiles (COV), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y endotoxinas que pueden interactuar entre sí formando otros compuestos) [31] y una segunda clase denominada emisión de gases, generados por las actividades industriales y humanas, entre estos gases encontramos CO, CO₂, hidrocarburos, NO_x, entre otros. Existen métodos de purificación para estos tipos de contaminantes, los cuales se describen a continuación.

- Técnicas de purificación de partículas

Estas técnicas buscan capturar las partículas que son expulsados por la fuente contaminante. Hay varios factores que son de importancia considerar a la hora de seleccionar la técnica de purificación, estos son: el tamaño de la partícula, la temperatura, la humedad y algunos parámetros químicos como la acidez, la combustibilidad, los límites de explosión entre los gases circundantes en la atmósfera, entre otros. Las siguientes técnicas se utilizan para purificar la atmósfera de partículas contaminantes [17, 18, 19]: cámara de sedimentación (separador por gravedad), separador de ciclón, lavador de rotación, cámara de pulverización, filtro electro “dry” y filtro electro de humedad, lavador Ventury, filtro de tela, filtros cerámicos, principalmente.

- Técnicas de purificación de gases y métodos de control de gases contaminantes

Con estas técnicas se busca recuperar, almacenar o destruir los compuestos gaseosos contaminantes emitidos por fuentes móviles o fijas. Hay 4 tipos de tecnologías de uso común para controlar los contaminantes en forma gaseosa [18, 19]: absorción, adsorción, condensación y combustión. La selección de alguna de ellas dependerá del tipo de contaminante, la eficiencia de purificación, las características del flujo de gas contaminante y del lugar; mientras las técnicas de adsorción, absorción y condensación son de recuperación, la de combustión busca destruir el contaminante. Específicamente, las técnicas que actualmente se utilizan para purificar el aire son: condensación, criocondensación, adsorción regenerativa (carbón activo, zeolita, adsorción Polymere), absorción con cal seca y semisecca, lavado de gases (ácido, lavado alcalino, lavado húmedo con cal, lavado básico oxidante, bio-filtro, “bio-trickling filter” y lavado con agua), combustión térmica (recuperador y oxidación térmica regenerativa), combustión catalítica (recuperador y oxidación catalítica regenerativa), Flaring, foto-oxidación, ionización, reducción selectiva no catalítica (SNCR), reducción catalítica selectiva (SCR), entre otras. [18, 19, 20]

Aunque las tecnologías para la purificación del aire mencionadas están bien consolidadas, siempre la academia está en búsqueda de alternativas que permitan hacer más eficiente, y barato, el proceso. Tal es el caso del uso de materiales semiconductores en remediación ambiental, concretamente en la purificación de gases, interés del presente trabajo de grado

3.2.2. METODOLOGÍA Y EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS PIEZAS CERÁMICAS DE ZNO-CEO₂ EN LA REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES.

3.2.2.1. Pruebas de funcionalidad utilizando el equipo diseñado en el laboratorio.

3.2.2.1.1. Diseño y montaje del equipo utilizado en las pruebas de funcionalidad

Se diseñó un sistema para detectar *in situ* la presencia de gases contaminantes y dar información cualitativa sobre la existencia de los mismos. Este equipo se utilizó para determinar la capacidad de las piezas cerámicas de ZnO-CeO₂, sinterizadas en este trabajo, con el fin de reducir la emisión de gases contaminantes por parte de las motocicletas; este ensayo se realizó en condiciones reales de funcionamiento de la motocicleta.

El montaje de este sistema para la detección y medida requirió del uso de un sensor eficiente, confiable, de fácil manejo y de bajo costo; considerando estos requerimientos se optó por utilizar el sensor de calidad de aire MQ-135 (con voltaje de trabajo de 5 V DC). Este sensor es usado, normalmente, para detectar contaminación en el medio ambiente. Razón por la cual, es empleado en circuitos de control, como alarmas, en los hogares (para detectar fugas del gas metano), en sitios donde se busca prevenir los altos niveles de contaminación, a nivel aeróbico, concretamente en industrias que manipulen compuestos químicos que produzcan sustancias volátiles nocivos para la salud y, especialmente, en equipos que controlan de calidad del aire en edificios/oficinas [21].

El sensor utilizado permite detectar la concentración de gases, tales como: amoníaco, sulfuro, benceno, “humo en general” y de algunos hidrocarburos, en diversos porcentajes. La señal de salida que proporciona el MQ-135 es dual, analógica y digital, brindando una rápida respuesta y alta sensibilidad. Anexo al sensor, el modulo contiene un circuito integrado LM393 que le da más robustez permitiendo una conexión directa sin necesidad de un circuito extra [22, 23]. Respecto a la señal analógica proporcionada por el sensor, ésta es directamente proporcional al incremento de voltaje. La señal digital presentó niveles TTL por lo que se requirió del procesamiento de la señal a través de un microcontrolador. Debido a que la señal a censar era continua en el tiempo, se optó por utilizar la señal analógica. La obtención e interpretación de los datos obtenidos por el sensor se realizó a través de una interfaz Arduino-labVIEW, dada su versatilidad y fácil manejo que esta presenta [24].

En la figura 3.11 se muestra el esquema de la interfaz Arduino- LabVIEW que se utilizó en este trabajo. En esta se puede observar el programa diseñado en labVIEW y la conexión del sensor MQ-135 al arduino uno.

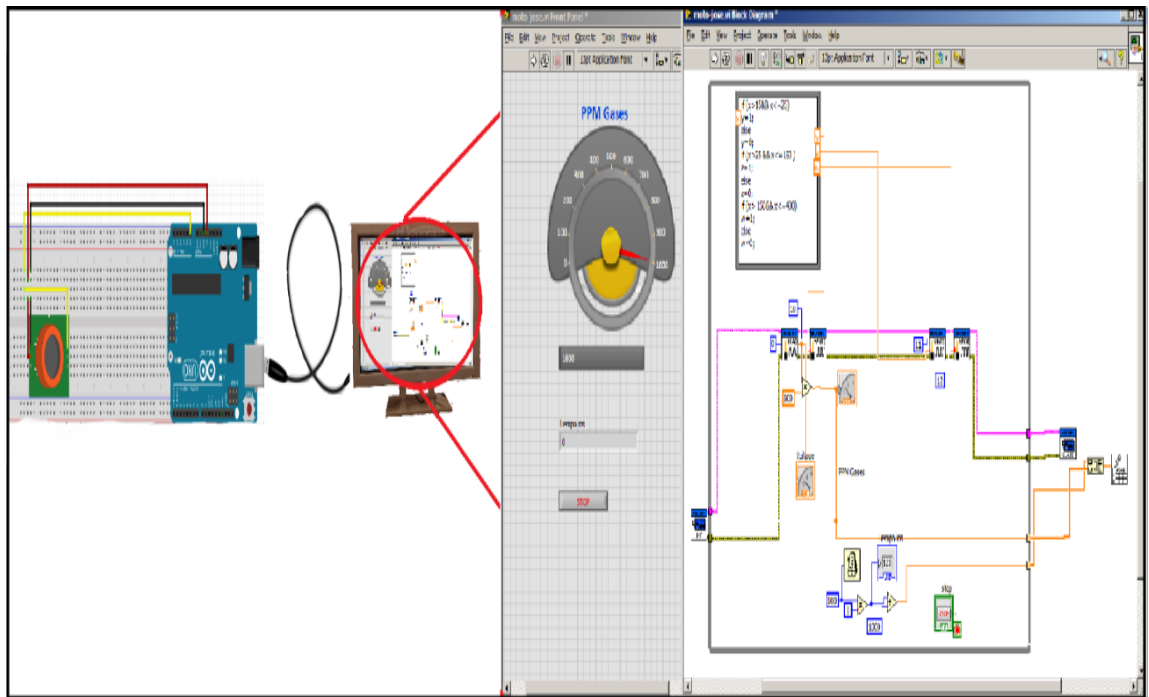


Figura 3. 11. Esquema de la interfaz empleada para el sensado de gases.

El sensor MQ-135 se conectó al puerto analógico A0, el cual se utilizó para ingresar los datos. Estos datos fueron analizados en un instrumento virtual creado en LabVIEW y luego exportados a un computador portátil que contenía el programa Excel; por último, los datos registrados fueron graficados utilizando el programa Origin 8.

Para realizar una buena adquisición de datos y garantizar la reproducibilidad del experimento, se diseñó un montaje que permitiera la recolección y el control de los gases emitidos por una motocicleta. En la figura 3.12 se muestra el esquema de la campana recolectora, así como la disposición de la pastilla cerámica y el sensor para realizar el ensayo respectivo.

Para la base de la campana recolectora se utilizó un cubo de acero inoxidable y para el tubo recolector, que es el encargado de conducir el gas hasta el sensor, se empleó una manguera Transparente CRISTAL, de diámetro 35x40 mm, con el fin de reducir la interacción del gas con el tubo transportador del mismo. Al final de dicho tubo, se colocó un adaptador de boquilla la cual tenía la finalidad de reducir el área del tubo conductor al área que ocupaba el sensor. Para evitar que el hollín interfiriera con el sensado del gas, se dispuso de una serie de mallas que actuaron como filtro evitando que este interfiriera en la medida; esta malla se utilizó como bolsa contenedora para soportar la pastilla cerámica

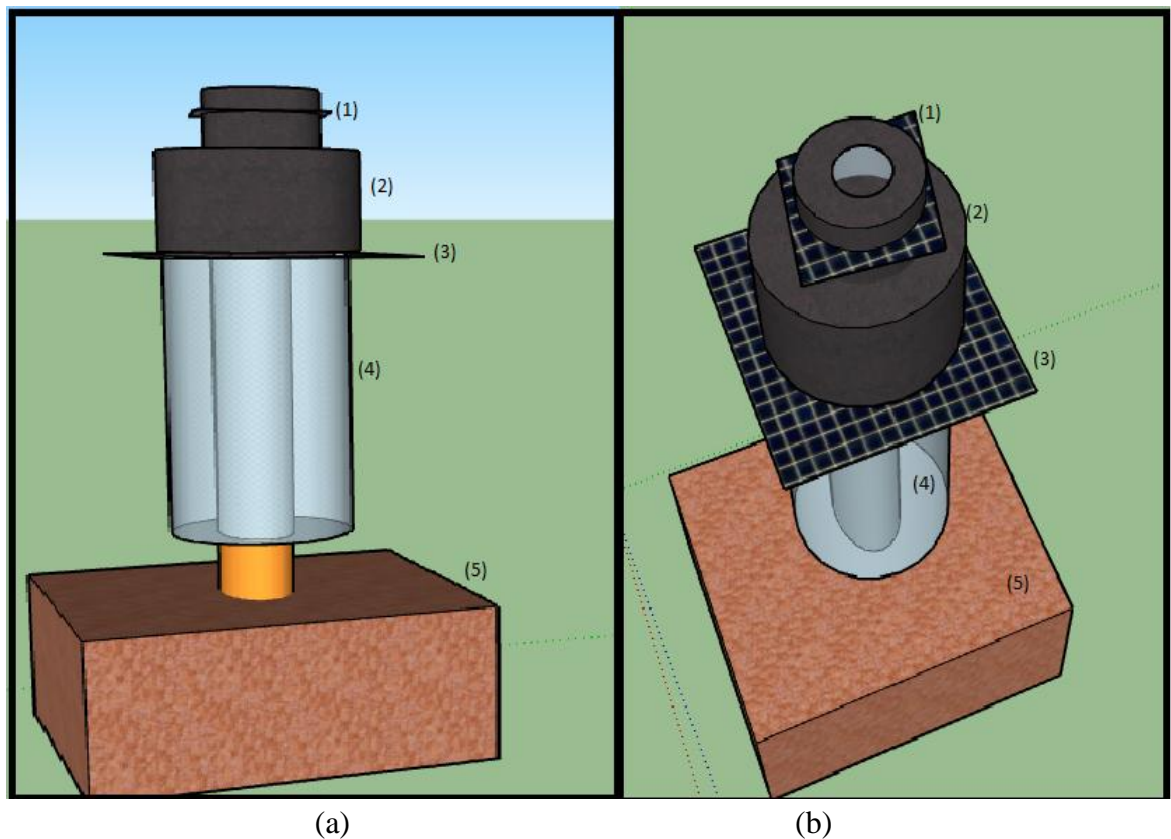
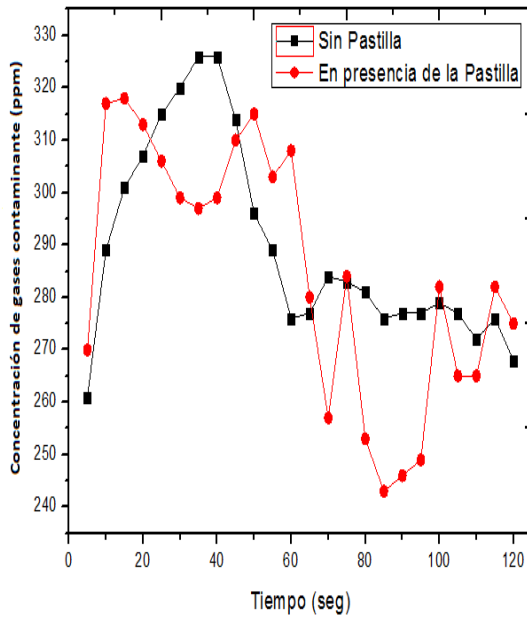


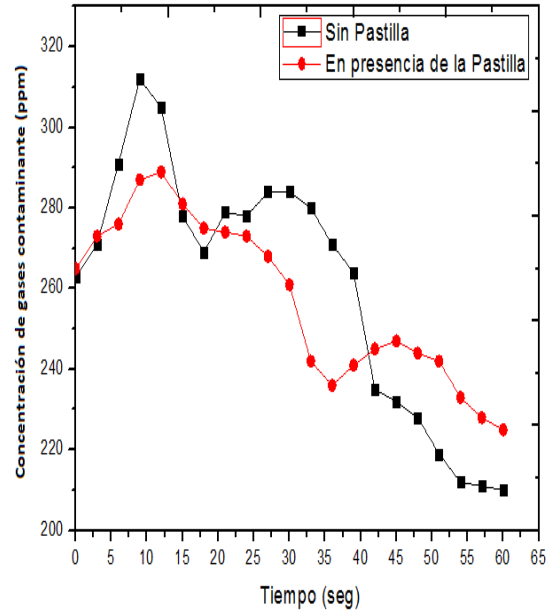
Figura 3. 12. Esquema (a) lateral y (b) frontal que ilustra el diseño y disposición de la campana recolectora y de los elementos al interior de la misma: (1) malla doble que funcionaba como soporte de la pastilla cerámica, (2) tubo adaptador (3) Malla doble que funcionaba como filtro de hollín, (4) manguera, (5) Base de acero inoxidable.

3.2.2.1.2. Resultados del ensayo de funcionalidad de las piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO₂.

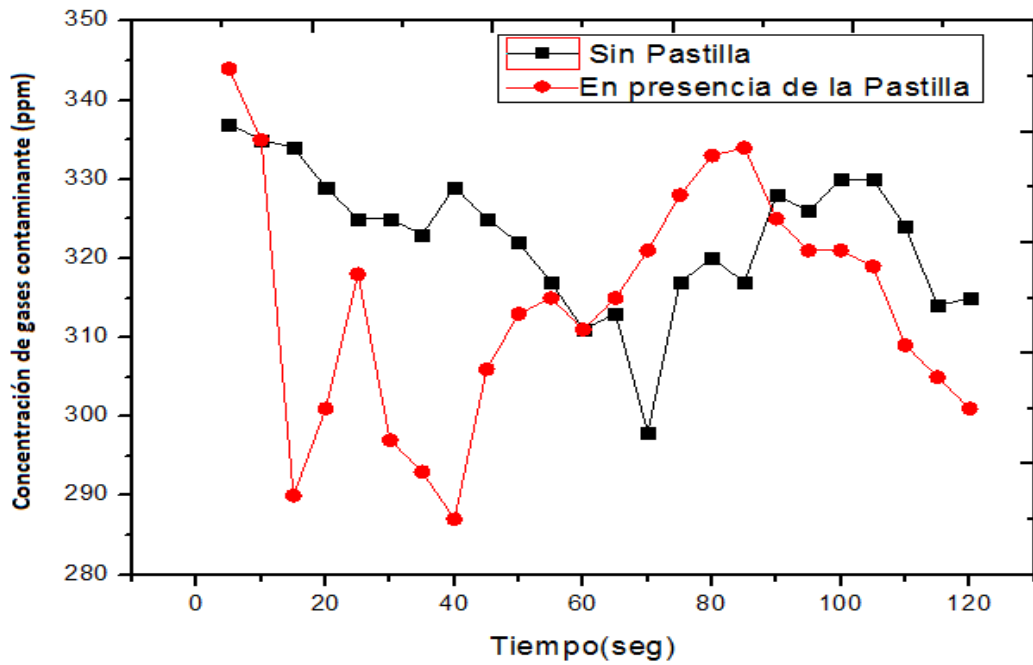
Para determinar la capacidad de sensado del montaje realizado y su capacidad de detección de gases contaminantes, se quemaron papeles de desecho, que por su naturaleza contiene material orgánico, y los gases emitidos por esta acción fueron sensados en primer lugar sin la presencia de la pastilla cerámica para obtener un patrón referencia y luego en presencia de la pastilla cerámica del sistema ZnO-CeO₂ para poder determinar el efecto de la misma. Los resultados obtenidos se indican en la figura 3.13.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.13. Curvas concentración de gases emitidos en función del tiempo, por incineración de trozos de papel, registrados por el montaje implementado sin y con la presencia de una pieza sinterizada del sistema ZnO-CeO₂, con concentraciones de: (a) 5%, (b) 3% y (c) 1% de cerio.

En la figura 3.13 se indican los datos registrados de la cantidad de gases emitidos durante la incineración de los trozos de papel, el producto principal de la combustión de la fase orgánica fue el CO₂ producto de la combustión de la fase orgánica. Estos datos fueron registrados en intervalos de tiempo de dos minutos debido a la gran cantidad de

humo emitido durante el proceso. Inicialmente se registró la emisión de gases, sin la pieza cerámica de ZnO-CeO₂, con el fin de tener un patrón de referencia y comparación, obteniéndose los datos indicados en la figura 3.13. A continuación se colocó la pieza cerámica y se volvió a registrar la concentración de gas emitido por el proceso de quema de los trozos de papel, obteniéndose las curvas que se muestran en la figura 3.13. Al comparar las dos curvas, sin y con presencia de cerámicas del sistema ZnO-CeO₂, se observa una pequeña reducción, y cambio en el comportamiento de la cantidad de gas emitido por el proceso de quema registrado por el sistema, con la pieza cerámica presente. Aunque el comportamiento de los datos registrados de la emisión de gases producto de la combustión de la incineración del papel, sin y con presencia de la pieza de ZnO-CeO₂, no es tan regular como para realizar una evaluación cuantitativa de los mismos, sí se pueden observar variaciones cualitativas que permiten concluir que existe un efecto del material sinterizado sobre la concentración de los gases emitidos durante la combustión.

Para tener más información sobre la interacción pastilla de la ZnO-CeO₂ y los gases emitidos por la combustión del papel, una vez concluida la prueba se procedió a raspar la superficie de las pastillas cerámicas y el polvo obtenido fue analizado usando espectroscopia IR, lo cual permitió determinar la presencia de grupos funcionales resultado de la interacción de la superficie de la pastilla con la atmósfera de gas producto de la combustión. Los espectros resultantes se muestran en la figura 3.14.

Observando los espectros IR de la figura 3.14, y comparándolos con el espectro característico de los sistemas ZnO-CeO₂ (figura 2.13, 2.14 y 2.15), se ven cambios relevantes en las regiones (1) y (2), más evidentes en la muestra que proviene de la pieza con 5% de cerio, que podrían corresponder a grupos orgánicos producto de la interacción de los gases producidos por la combustión de papeles y la superficie del sólido, grupos principalmente adsorbidos en ella.

La banda que se encuentra en la región uno, entre 3700 cm⁻¹ y 2600 cm⁻¹ (figura 3.14), se podría asociar a los enlaces O-H, C-H, N-H [25, 26, 27], mientras que las bandas que se encuentra entre 1800 cm⁻¹ y 700 cm⁻¹ podrían corresponder a, modos vibracionales de los enlaces C=O (1800 cm⁻¹-1650 cm⁻¹), C=N, C=C, C=O (1650 cm⁻¹ - 1550cm⁻¹) C-O, C-N, C-C, N=O (1550 cm⁻¹ – 650 cm⁻¹) [27]. La presencia de algunos de estos grupos funcionales, en los residuos sólidos provenientes de la pieza cerámica expuesta a la combustión de los papeles, son una evidencia de la interacción de los gases producto del proceso (principalmente CO, CO₂, NO_x) con la superficie del sólido. Este comportamiento, sólido – gas, podría justificar las variaciones de comportamiento de las curvas de la figura 3.14 cuando se considera la ausencia o presencia de la pieza cerámica de ZnO-CeO₂.

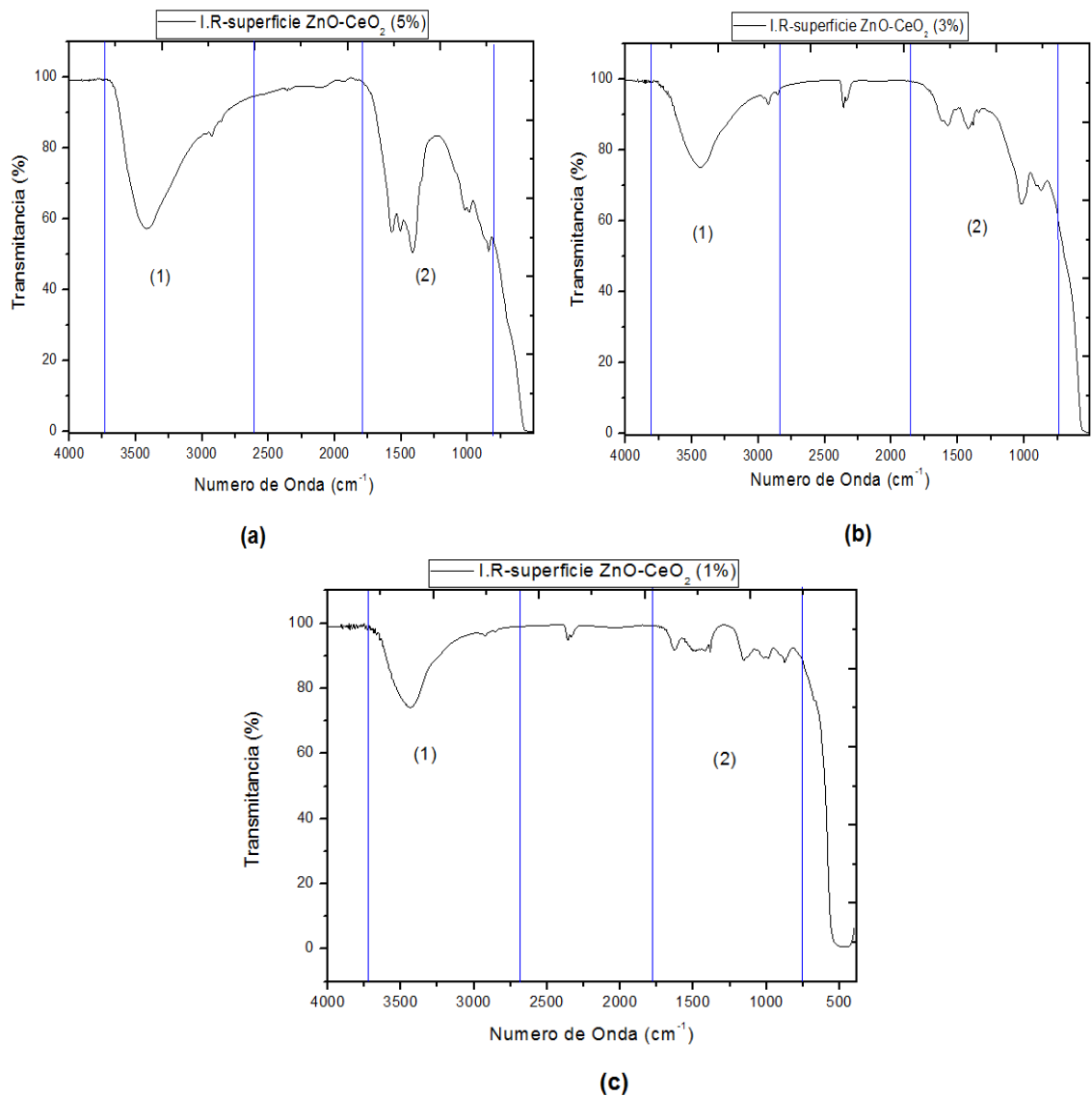


Figura 3. 14. Espectros IR correspondientes a residuos sólidos obtenidos de la superficie de la pastilla cerámica de ZnO–CeO₂, con contenidos de cerio de (a) 5%, (b) 3% y (c) 1%, como resultado de la interacción de las mismas con los gases emitidos por un proceso de combustión.

Para poner en evidencia lo mencionado anteriormente, se compararon los espectros IR correspondientes a muestras sólidas del sistema ZnO-CeO₂ con 5% de cerio sin exposición a los gases de combustión y expuestas a los mismos (residuos superficiales) (figura 3.15). En esta comparación es evidente la aparición de nuevas bandas en el espectro IR del sólido expuestas a los gases, lo que pondría en evidencia que hay una interacción entre estos y la superficie del cerámico que debería afectar la concentración de los gases emitidos por el proceso de combustión, como lo indica la figura 3.13.

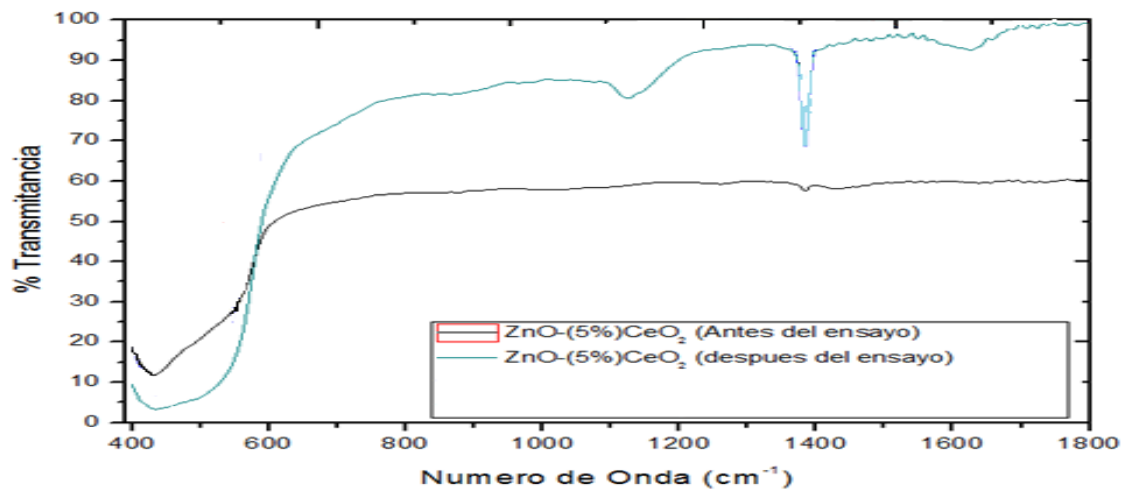


Figura 3. 15. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas del sistema ZnO-CeO₂, con 5% de cerio, sin exposición y expuestas (residuos de su superficie) a gases producto de la combustión de trozos de papel.

Considerando ahora el tema del proceso de combustión en el motor de las motocicletas, durante el desarrollo del mismo se generarían diversos gases entre ellos, los más importantes: CO (monóxido de carbono), CO₂ (dióxido de carbono), O₂ (oxígeno), hidrocarburos no quemados (HC), nitrógeno, agua y, bajo ciertas condiciones, NO_x (óxidos de nitrógeno) [29], productos que son perjudiciales para la salud humana, los animales y el medio ambiente.

Para determinar la acción de las piezas sinterizadas de ZnO-CeO₂, con diferentes contenidos de cerio, sobre la emisión de gases contaminantes por una moto, se utilizó una HONDA 115 y el montaje indicado en la figura 3.12. En la figura 3.16 se muestra la disposición del sistema de sensado de gases y la moto empleada para la realización del ensayo. Este se realizó en horas de la noche, entre las 8 y 10 de la noche, cuando el tráfico vehicular era escaso y, por lo tanto, las emisiones provenientes de otros automotores no afectaban el funcionamiento del Sensor MQ-135.

La toma de datos se realizó en dos etapas, para dos velocidades distintas de la moto y en dos etapas. Primero se tomaron los datos de referencia, es decir, la concentración de los gases emitidos, en función del tiempo, sin presencia de pastilla cerámica. Posteriormente, se dejó reposar la moto durante un (1) minuto, ubicando posteriormente la pieza de ZnO-CeO₂ a ensayar en el montaje indicado en la figura 3.12 y finalmente se registró nuevamente la concentración de los gases emitidos por la moto. Las velocidades de la moto a las cuales se realizó el registro de datos fueron 10 y 20 Km/h ya que, para velocidades superiores, la moto presentó un comportamiento particular.

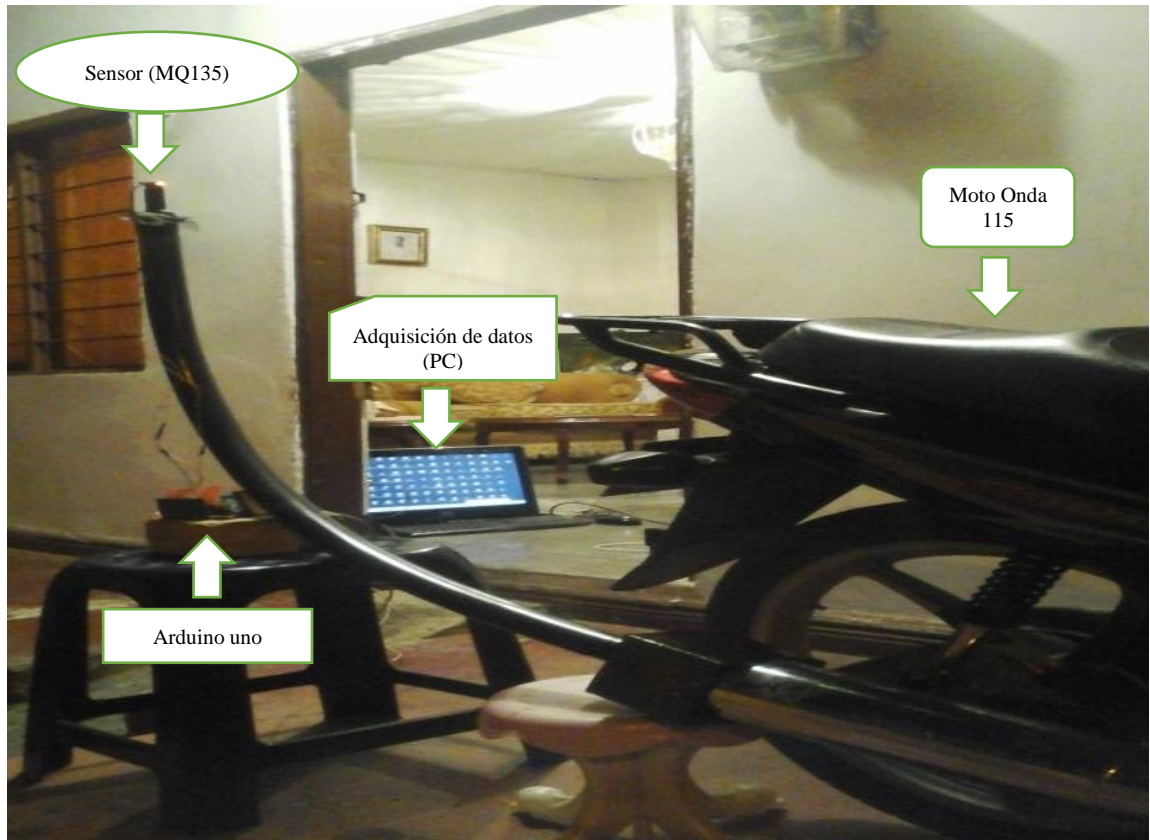


Figura 3.16. Fotografía del montaje empleado para evaluar el efecto de la presencia de piezas de ZnO-CeO_2 sobre la concentración de gases emitidos por la Moto HONDA 115.

Funcionalidad de las piezas cerámicas en una moto HONDA a una velocidad de 10 Km/h

- ***Funcionalidad del sistema ZnO-CeO_2 con 1% de cerio***

En la figura 3.17 se muestra el efecto de las pastillas cerámicas de ZnO-CeO_2 con 1% de cerio expuestas a una atmósfera de gases contaminantes procedentes del tubo de escape de una moto, durante un tiempo determinado, sobre la concentración de los mismos. Una vez terminado el ensayo, se raspa la superficie de la pastilla y el polvo obtenido (residuo sólido) se caracterizó con espectroscopia IR para determinar los grupos funcionales que se pudieron generar por la interacción de los gases contaminantes con la superficie de la pastilla.

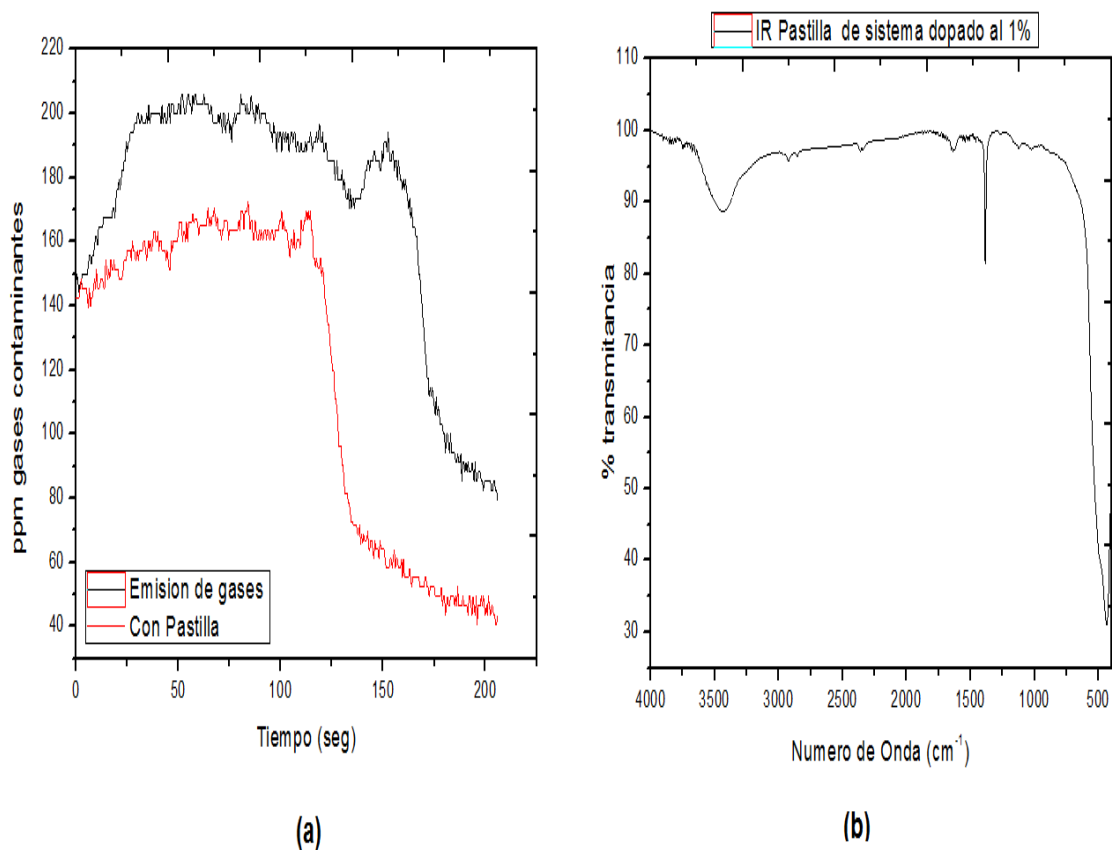


Figura 3.17. Ensayo de la funcionalidad de piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO₂ con 1% de cerio sobre el gas emitido por una moto: (a) variación de la concentración de los gases expulsados y (b) espectro IR del residuo sólido obtenido de la superficie de la pieza expuesta al gas.

En la figura 3.17(a) se puede ver el efecto de la pastilla de ZnO-CeO₂ con 1% de cerio sobre la concentración de los gases contaminantes generados por la combustión que ocurre en el motor de una moto Honda 115. El porcentaje de reducción de estos gases no fue uniforme, se registró entre un ~9.9% y 25.4%, con un promedio de reducción del ~17.8% considerando el intervalo de tiempo entre 17 y 120 segundos donde la concentración de gases presento un comportamiento aproximadamente contante.

En la figura 3.17(b) se muestra el espectro IR correspondiente al residuo sólido de la superficie del sólido ZnO-CeO₂ con 1% de cerio obtenido después de su exposición a los gases contaminantes emitidos por la moto. En el espectro se observa una banda muy pronunciada en 1381 cm⁻¹ que se podría asociar al grupo funcional C-H [28].

- **Funcionalidad del sistema ZnO-CeO₂ con 3% de cerio**

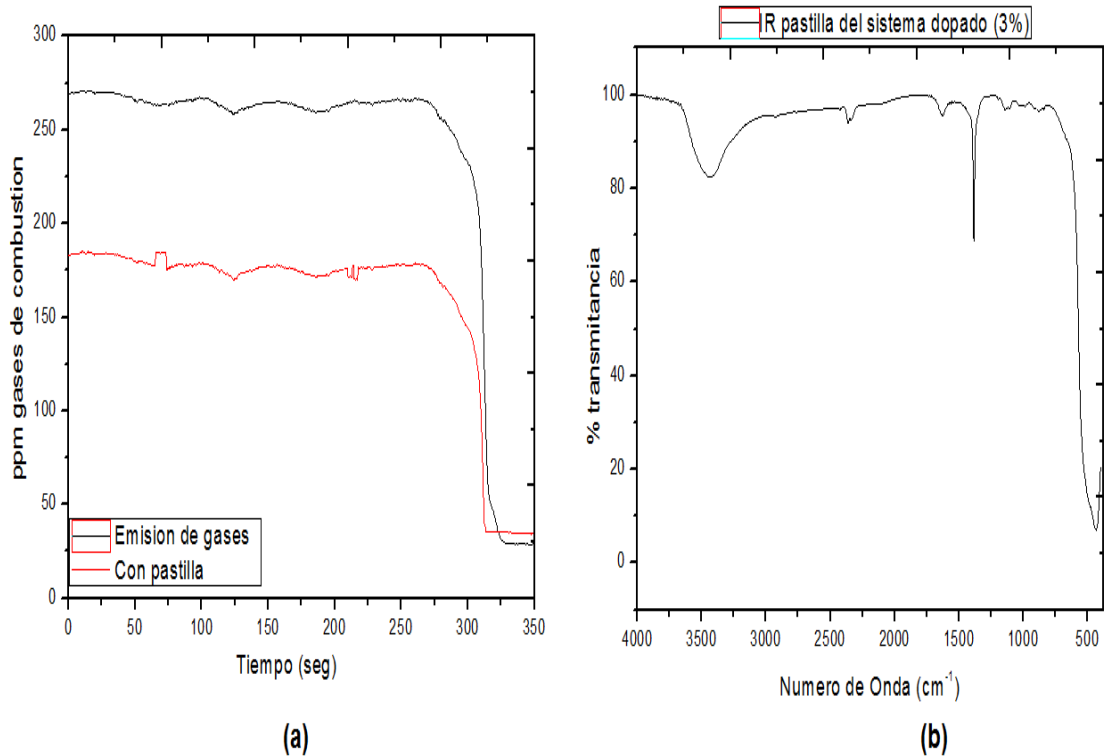


Figura 3.18. Ensayo de la funcionalidad de piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO₂ con 3% de cerio sobre el gas emitido por una moto: (a) variación de la concentración de los gases expulsados y (b) espectro IR del residuo sólido obtenido de la superficie de la pieza expuesta al gas.

En la figura 3.18(a) se puede ver el efecto de la pastilla de ZnO-CeO₂ con 3% de cerio sobre la concentración de los gases contaminantes generados por una moto Honda 115. El porcentaje de reducción de estos gases no fue uniforme, se registró entre un 29.9% y 43.4%, con un promedio de reducción del ~33.4% considerando el intervalo de tiempo entre 17 y 120 segundos donde la concentración de gases presento un comportamiento aproximadamente constante.

En la figura 3.18(b) se muestra el espectro IR correspondiente al residuo sólido de la superficie del sólido ZnO-CeO₂ con 3% de cerio obtenido después de su exposición a los gases contaminantes emitidos por la moto. Los resultados muestran una banda muy pronunciada en 1370 cm⁻¹, que se podría asociar al grupo funcional C-H [28], y otra a 800 cm⁻¹ que podría corresponder a grupos funcionales C-O y/o C-C [27]. Al comparar los resultados obtenidos para la muestra que contenía 3% de cerio (figura 3.18) y la que contenía el 1% de cerio (3.16), es evidente el efecto de reducir la concentración de gases emitidos por la motocicleta al incrementar el contenido de cerio en la pieza de ZnO-CeO₂.

- **Funcionalidad del sistema ZnO-CeO₂ con 5% de cerio.**

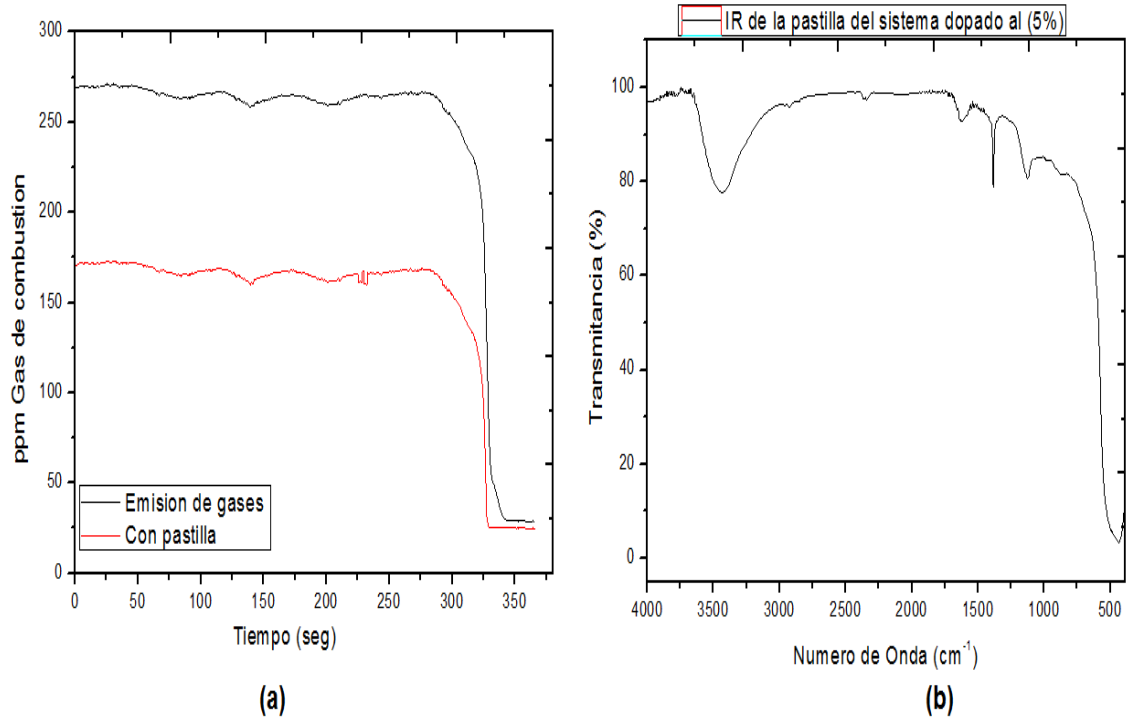


Figura 3.19. Ensayo de la funcionalidad de piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO₂ con 5% de cerio sobre el gas emitido por una moto: (a) variación de la concentración de los gases expulsados y (b) espectro IR del residuo sólido obtenido de la superficie de la pieza expuesta al gas.

En la figura 3.19(a) se puede ver el efecto de la pastilla de ZnO-CeO₂ con 5% de cerio sobre la concentración de los gases contaminantes generados por una moto Honda 115. El porcentaje de reducción de estos gases no fue uniforme, se registró entre un 36.11% y 42.87%, con un promedio de reducción del ~37.2% considerando el intervalo de tiempo entre 17 y 120 segundos donde la concentración de gases presento un comportamiento aproximadamente contante.

En la figura 3.19 (b) se muestra el espectro IR correspondiente al residuo sólido de la superficie del sólido ZnO-CeO₂ con 5% de cerio obtenido después de su exposición a los gases contaminantes emitidos por la moto. Los espectros muestran bandas entre 700 y 1800 cm⁻¹, con apreciable intensidad, indicando un aumento en el contenido de los grupos funcionales orgánicos presentes en la superficie de la muestra sólida [27]. Al comparar los resultados obtenidos para la muestra que contenía 5% de cerio (figura 3.19), con las que contenían 3% (figura 3.18) y 1% de cerio (3.17), es evidente el efecto en la reducción de la concentración de gases emitidos por la motocicleta al incrementar el contenido de cerio en las piezas cerámicas.

Funcionalidad de las piezas cerámicas en una moto Honda a una velocidad de 20Km/h

- *Funcionalidad del sistema ZnO-CeO₂ con 1% de cerio.*

En la figura 3.20 se muestra el efecto de la presencia de las pastillas de ZnO-CeO₂ con 1% de cerio sobre los gases expulsados por una moto, a una velocidad de 20 km/h, debido al proceso de combustión que ocurre al interior de su motor.

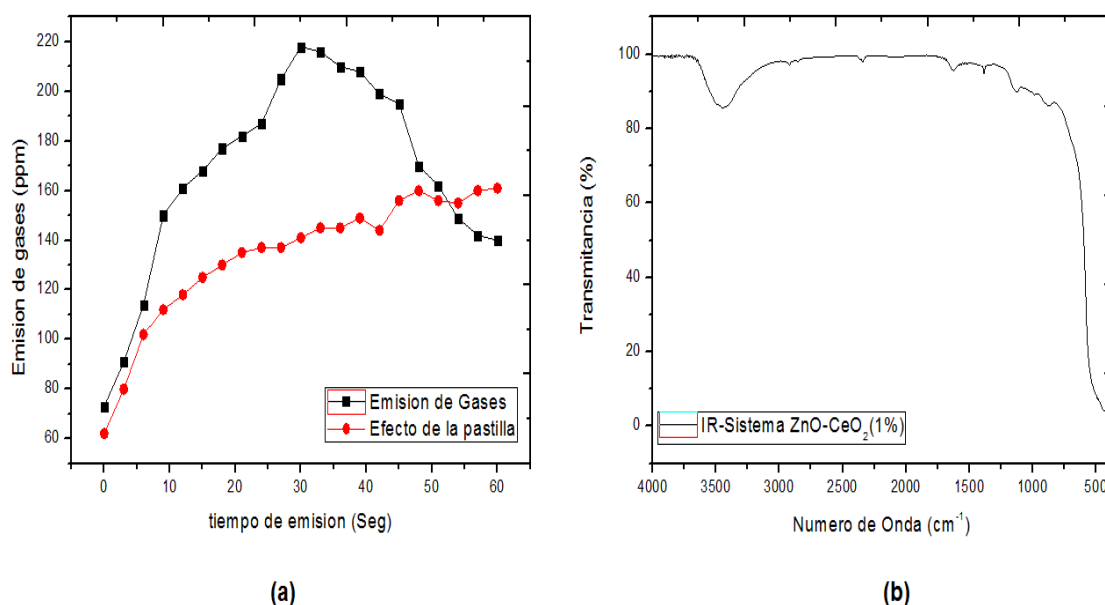


Figura 3.20. Ensayo de la funcionalidad de piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO₂ con 1% de cerio sobre el gas emitido por una moto: (a) variación de la concentración de los gases expulsados y (b) espectro IR del residuo sólido obtenido de la superficie de la pieza expuesta al gas. Velocidad de la moto para el ensayo 20 km/h.

En la figura 3.20(a) se puede ver el efecto de la pastilla de ZnO-CeO₂ con 1% de cerio sobre la concentración de los gases contaminantes generados por una moto Honda 115, a una velocidad de 20 km/h. El porcentaje de reducción de estos gases no fue uniforme, se registró entre un 5.88% y 35.32%, con un promedio de reducción del ~24.0%.

En la figura 3.20(b) se muestra el espectro IR correspondiente al residuo sólido de la superficie del sólido ZnO-CeO₂ con 1% de cerio obtenido después de su exposición a los gases contaminantes emitidos por la moto. En el espectro aparecen unas pequeñas bandas entre 1000 y 1500 cm⁻¹ que se podrían asociar a grupos funcionales orgánicos, tipo C-O y/o C-C [27], donde la banda a 1381 cm⁻¹ no es tan evidente como en el espectro IR del residuo de esta muestra ensayada a 10 km/h figura 3.17(b). Estas bandas, que corresponderían a grupos funcionales producto de la reacción gas emitido – superficie del sólido, son un resultado coherente que evidencian el efecto que la muestra de ZnO-CeO₂ con 1% de cerio tiene sobre la concentración del gas expulsado por la moto, tal como lo ilustra la figura 3.20(a).

- **Funcionalidad del sistema ZnO-CeO₂ con 3% de cerio.**

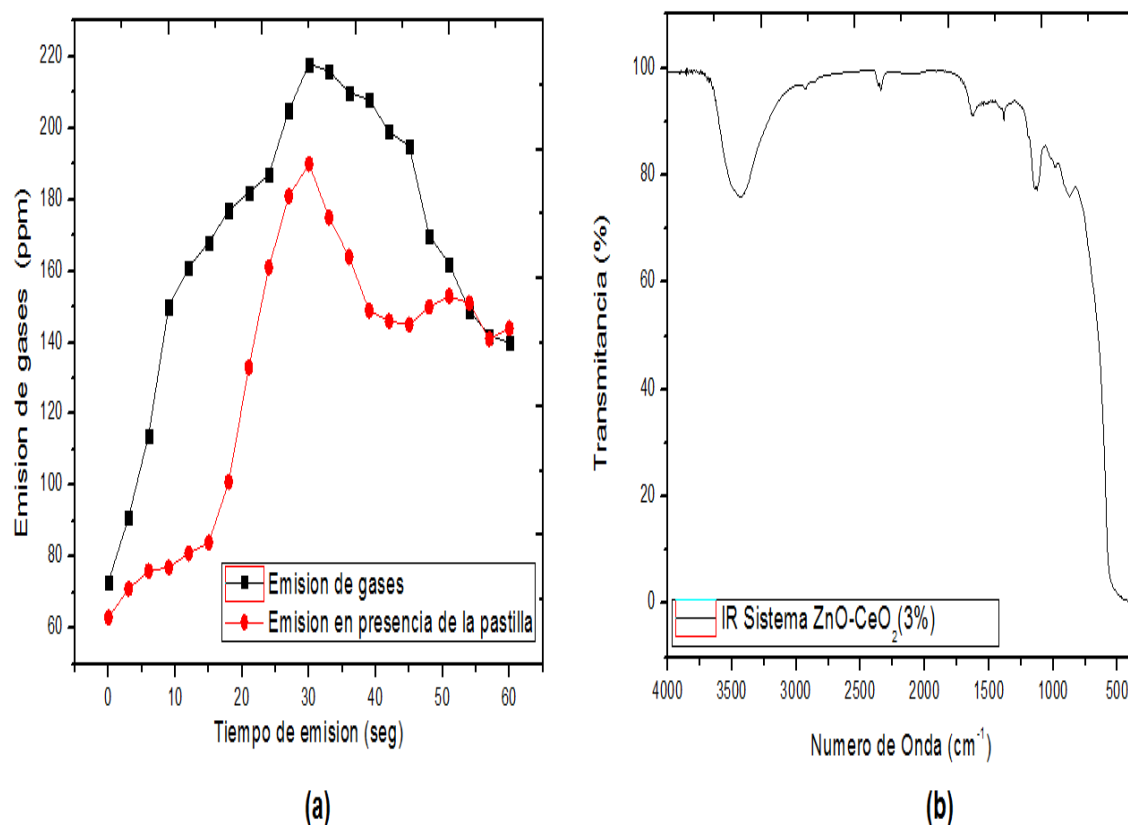


Figura 3.21. Ensayo de la funcionalidad de piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO₂ con 3% de cerio sobre el gas emitido por una moto: (a) variación de la concentración de los gases expulsados y (b) espectro IR del residuo sólido obtenido de la superficie de la pieza expuesta al gas. Velocidad de la moto para el ensayo 20 km/h.

En las curvas de la figura 3.21(a) ilustran el efecto de la pastilla de ZnO-CeO₂ con 3% de cerio sobre la concentración de los gases contaminantes generados por la fuente de contaminación utilizada para este estudio. El porcentaje de reducción de estos gases no fue uniforme, se registrando cambios entre el 11.70% y 50%, con un promedio de reducción del ~25.80%.

En la figura 3.21(b) se muestra el espectro IR correspondiente al residuo sólido de la superficie del sólido ZnO-CeO₂ con 3% de cerio obtenido después de su exposición a los gases contaminantes emitidos por la moto. En el espectro aparecen bandas con intensidad más apreciable, entre 1000 y 1500 cm⁻¹, que se podrían asociar a grupos funcionales orgánicos [27]. Estas bandas serían un indicio de la interacción entre el gas emitido por la moto y la superficie de la pieza de ZnO-CeO₂ con 3% de cerio, más intensas que para la muestra con 1% de cerio (figura 3.20(b)), resultado que reiteraría lo enunciado para la muestra anterior e indicaría una mayor interacción sólido-gas al incrementar la concentración de cerio del 1% al 3%, en el sistema.

- **Funcionalidad del sistema ZnO-CeO₂ con 5% de cerio.**

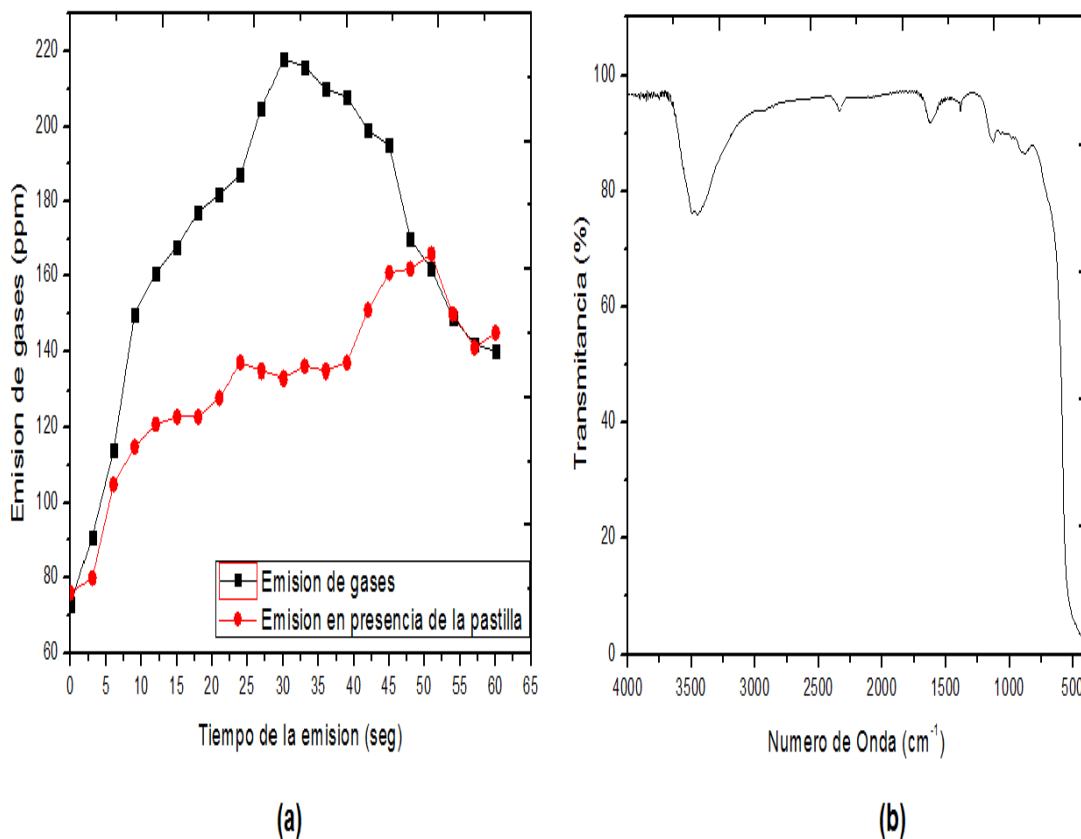


Figura 3.22. Ensayo de la funcionalidad de piezas cerámicas del sistema ZnO-CeO₂ con 5% de cerio sobre el gas emitido por una moto: (a) variación de la concentración de los gases expulsados y (b) espectro IR del residuo sólido obtenido de la superficie de la pieza expuesta al gas. Velocidad de la moto para el ensayo 20 km/h.

En la figura 3.22(a) se puede ver el efecto de la pastilla de ZnO-CeO₂ con 5% de cerio sobre la concentración de los gases contaminantes generados por una moto Honda 115. El porcentaje de reducción de estos gases no fue uniforme, se registró entre un 4.70% y 38.99%, con un promedio de reducción del ~26.90%.

En la figura 3.22(b) se muestra el espectro IR correspondiente al residuo sólido de la superficie del sólido ZnO-CeO₂ con 5% de cerio obtenido después de su exposición a los gases contaminantes emitidos por la moto. En el espectro aparecen unas pequeñas bandas, entre 1000 y 1500 cm⁻¹, que se podrían asociar a grupos funcionales orgánicos [27]. Aunque la intensidad de las bandas para la muestra obtenida de la pieza con 5% de cerio (figura 3.22(b)) es menor que las de las bandas correspondientes a la muestra con 3% (figura 3.21(b)), y similar a la del 1% (figura 3.20(b)), la presencia de las mismas en el espectro justifica una interacción sólida – gas emitido por la motocicleta validando el comportamiento de las curvas en la figura 3.22(a).

Considerando los resultados obtenidos, y teniendo en cuenta el tamaño finito de la pieza cerámica de ZnO-CeO₂, surgió una inquietud al terminar los ensayos de funcionalidad,

¿qué tanto afectaba el tamaño de la pastilla cerámica su funcionalidad si se considera ésta como un obstáculo que alteraría el flujo de los gases emitidos por la motocicleta y, por lo tanto, su medida?; para determinar la reducción en el flujo de los gases emitidos, teniendo en cuenta que la pieza cerámica obstaculizaba la salida de los mismos, se realizó un ensayo tomando objetos de diferente naturaleza, con dimensiones similares a la del cerámico. Para ello se utilizaron dos objetos: una moneda metálica y un botón de material polimérico. Los resultados obtenidos se indican en la figura 3.23 y se comparan con los obtenidos previamente para las piezas de ZnO-CeO₂ (con 1, 3 y 5% de cerio).

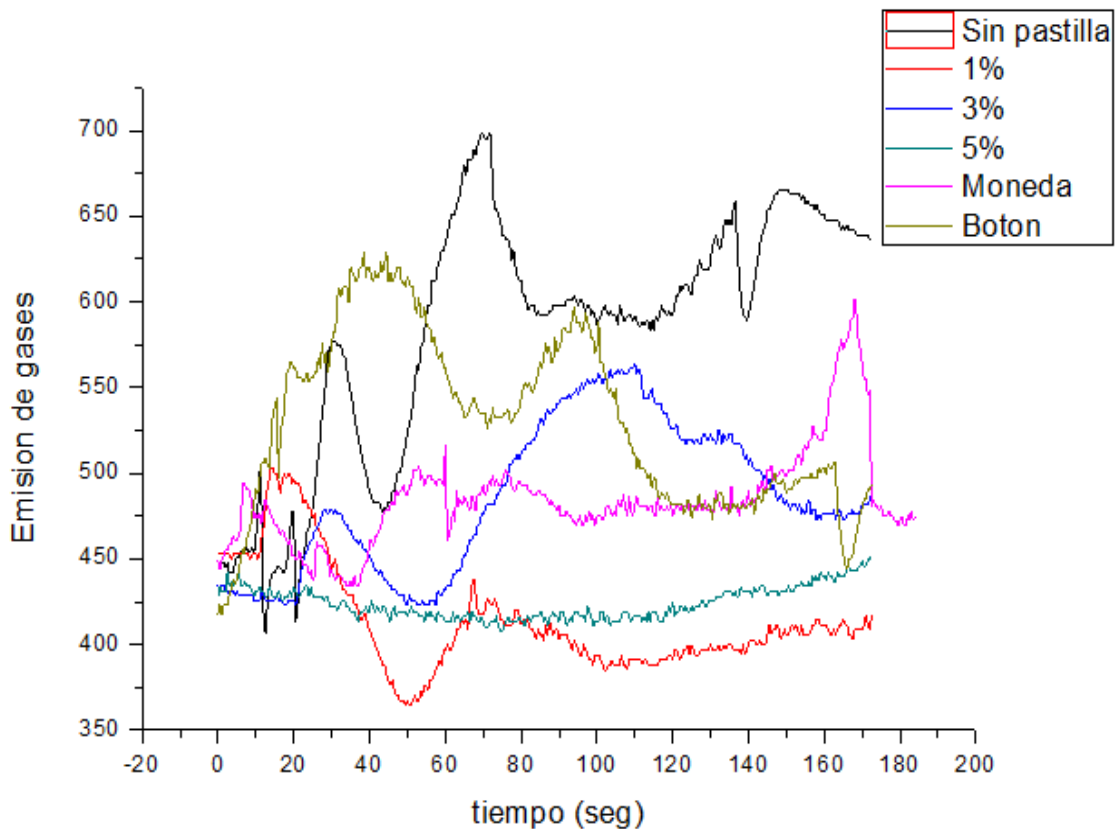


Figura 3.23. Superposición de las curvas que registran la emisión de gases (unidades) en función del tiempo tanto para las piezas cerámicas de ZnO-CeO₂, con diferentes contenidos de cerio, y otros objetos (moneda metálica y botón polimérico) que obstaculizan la salida de los gases generados por la motocicleta.

Como se puede observar en la figura 3.23, la presencia de un obstáculo, en la zona de flujo de los gases expulsados por la motocicleta, redujo la emisión de los mismos en ~10%, dependiendo de la naturaleza del obstáculo, más para la moneda que para el botón. Esto lleva a concluir que también las pastillas cerámicas deberían presentar este efecto de “obstáculo”, dado el volumen finito que ocupan, y que de la reducción de gases que ellos presentaron (figuras 3.17, 3.18 y 3.19) aproximadamente un 10% se debería a esta condición y no a la interacción gas - sólido.

3.2.2.2. Pruebas de funcionalidad realizadas en el laboratorio Diagnosticentro Automotor del Cauca S.A.S.

Con el objetivo de validar los resultados obtenidos y que permitieron determinar el efecto de la presencia de piezas cerámicas de ZnO-CeO₂ sobre el gas emitido por una moto, utilizando el montaje diseñado en el laboratorio (figuras 3.12 y 3.16), se realizaron ensayos controlados (según normas establecidas por el Estado Colombiano), en el laboratorio Diagnosticentro Automotor del Cauca, utilizando para ello el equipo GEM 11 serie PX-S20450022. La metodología utilizada fue la siguiente:

1. Inicio del funcionamiento de la motocicleta.
En esta primera parte, se inició el funcionamiento del vehículo y se mantuvo así por 5 minutos, garantizándose así el buen funcionamiento del mismo y la temperatura adecuada del motor.
2. Toma de referencia de las concentraciones de los gases contaminantes emitidos por el vehículo.
Pasados los 5 minutos de “calentamiento del vehículo”, se dispuso la sonda del analizador de gases en contacto directo con el tubo de escape de la motocicleta y se registraron los gases que ella emitió, durante 30 segundos; estos datos se tomaron como referencia para las medidas en presencia de la pastilla cerámica.
3. Toma de la medida de las concentraciones de los gases contaminantes emitidos por el vehículo en presencia de las pastillas cerámicas de ZnO-CeO₂.
Una vez tomada la medida de referencia, se extrajo la sonda del tubo de escape de la moto y se dejó reposar en el medio ambiente hasta que los indicadores de O₂ se encontraron por encima del 20%, los de hidrocarburos - HC por debajo de 150 ppm y los de CO y CO₂ ~0%. Una vez obtenidos estos valores, se procedió a colocar la sonda nuevamente en el caño de escape pero, en esta ocasión, propiciando que los gases contaminantes interactuaran de manera directa con la pastilla cerámica. La toma de datos se realizó de manera similar al caso anterior, durante 30 segundos.

En la figura 3.24 se muestran tanto el equipo y la motocicleta que se utilizaron para realizar los ensayos de funcionalidad con las piezas de ZnO-CeO₂. Para garantizar que los datos obtenidos previamente, para las piezas cerámicas, eran confiables (figuras 3.17, 3.18 y 3.19), se compararon con los obtenidos en el laboratorio CDA; estos datos se obtuvieron promediando los valores de los cinco (5) ensayos que se realizaron a cada una de las muestras ZnO-CeO₂ (1%) y ZnO-CeO₂(5%). Los resultados obtenidos se indican en la tabla 3.7

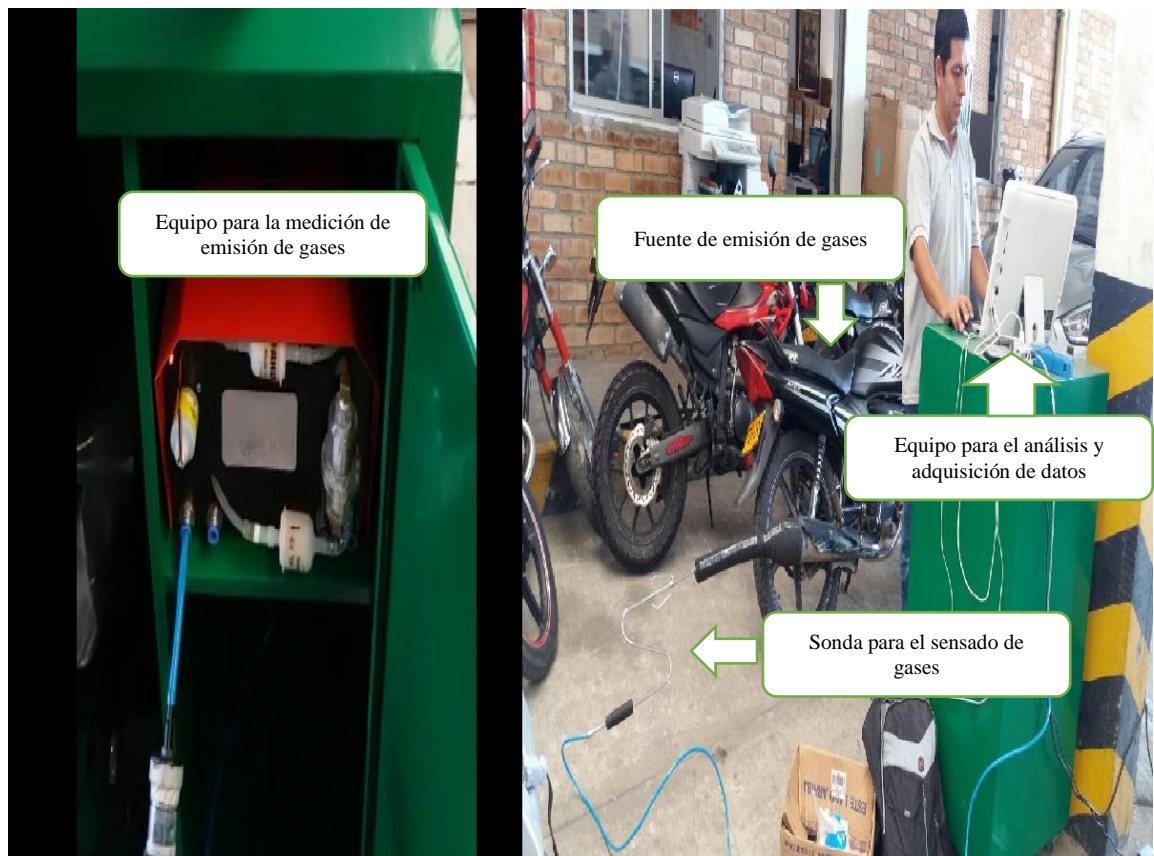


Figura 3.24. Equipo y motocicletas del laboratorio Diagnosticentro Automotor del Cauca - CDA utilizados para determinar la concentración de emisión de gases.

Tabla 3.7. Medidas obtenidas de los ensayos realizados en el CDA - Cauca en presencia (medida) y sin la presencia (referencia) de las pastillas cerámicas.

Gases	Sistema					
	ZnO-CeO ₂ (1%)			ZnO-CeO ₂ (5%)		
	Referencia	Medida	% de reducción	Referencia	Medida	% de reducción
HC (ppm)	533,75	474,75	11,05	457	417	13,56
CO (%)	0,955	0,835	12,56	0,94	0,29	10,47
CO₂ (%)	7,2	6,975	3,125	7,9	6,65	18,79
O₂ (%)	10,005	10,45	4,44	11,425	9,04	20,87

Como se puede observar en la anterior tabla 3.7, la presencia de las piezas de ZnO-CeO₂ redujo la emisión de gases contaminantes por la motocicleta y la que propicio la mayor reducción fue la muestra ZnO-CeO₂ (5%) (Mayor al 10%), excepto para el CO que fue más eficiente el sistema ZnO-CeO₂ (1%) (Un ~12,6%).

Dados los resultados anteriores y al compararlos con los obtenidos con el equipo realizado en el laboratorio (3.2.2.1.1.) se puede observar que el porcentaje de reducción obtenido con el equipo del laboratorio está por encima de todos los porcentajes obtenidos en la tabla 3.7, pero cabe aclarar que esto ocurre debido a que dicho sistema

mide gases contaminantes sin distinción alguna de ellos, con lo cual los niveles de emisión y reducción se ven más elevados que los obtenidos en el laboratorio Diagnosticentro Automotor del Cauca S.A.S.

3.3. CONCLUSIONES

- Los parámetros necesarios para obtener una barbotina estable, se determinaron a partir de ensayos reológicos, obteniéndose que para conformar una barbotina de 58.75 g, el porcentaje en sólidos de la suspensión era del 70% y la cantidad de dispersante utilizada fue de 0.457 gr.
- Los polvos cerámicos, al tener un alto grado de aglomeración de las nanopartículas en los polvos cerámicos sintetizados, la densificación de las pastillas cerámicas fue un proceso muy efectivo, lo cual ocasionó que el porcentaje de poros de las pastillas se encontrará entre el 10 y el 16%.
- El porcentaje de reducción de gases, teniendo en cuenta la reducción generada por la pastilla debido al efecto de obstrucción de gases contaminantes en los diferentes sistemas presentó valores comprendidos entre el 15.8% y el 28.99%, siendo las pastillas cerámicas de ZnO dopado al 5% con CeO₂ la que tuvo la mejor respuesta.
- En los ensayos realizados en el C.D.A. Cauca, se determinó que el CO₂ fue el gas contaminante con mayor porcentaje de reducción cuando la atmósfera de gases emitos por la fuente de contaminación, entro en contacto con la pastilla cerámica cuyo dopaje era de 5% en ceria. De igual manera se encontró que el gas con mayor porcentaje de reducción para el sistema dopado al 1% fue el CO.
- Con los resultados obtenidos en los ensayos en laboratorio Diagnosticentro Automotor del Cauca S.A.S. se puede comprobar que el sistema que mejor presenta reducción de gases contaminantes es aquel cuyo dopaje en Ceria está al 5%.

REFERENCIAS

- [1] Universidad de Oviedo. (2010) Conformado Cerámico. Recuperado de <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema5.MaterialesCERAMICOS.CONFORMADO.Introduccion.PRENSADO.pdf>.
- [2] Universidad de Oviedo. (2010) Conformado Cerámico. Recuperado de <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema5.MaterialesCERAMICOS.Conformado.2010.2011.pdf>.
- [3] Paruma Cortés, Iván Hernán. (2013). Conformado de piezas cerámicas de ZnO, por el método coloidal, utilizando materia prima sintetizada por precipitación controlada. (Trabajo de grado de pregrado). Universidad del Cauca. Popayán-Cauca.
- [4] Universidad de Oviedo. (2010) Conformado Cerámico/ Colado. Recuperado de <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema5.MaterialesCERAMICOS.CONFORMADO.Slip.CASTING.pdf>.
- [5] Adcock, D. S y Mcdowall I. C. (1957). The Mechanism of Filter Pressing and Slip Casting. *Journal of the american ceramic society*.
- [6] Suzuki, Tohru S. Sakka, Yoshio. (2002). Control of Texture in ZnO by Slip Casting in a Strong Magnetic Field and Heating. Recuperado de <https://doi.org/10.1246/cl.2002.1204>.
- [7] Huasun, Yi, Haoxiong, Wei y Huili, Chen. (2010) Fabrication of ultrahigh density zno-Al₂O₃ ceramic composites by slip casting. Volume 20, 624-631.
- [8] Sun, Y. et al. (2009). Effect of Dispersant Concentration on Preparation of an Ultrahigh Density ZnO-Al₂O₃ Target by Slip Casting. *Journal of the American Ceramic Society*. VOL 92; NUMBER 9, 2168-2171. Blackwell Publishing Ltd. Part 9; 2168-2171.
- [9] Suárez, M. (2009). Materiales Cerámicos Policristalinos de Al₂O₃ (Tesis Doctoral.) Departamento de Física y Química Analítica, Universidad de Oviedo.
- [10] Ikegami, R., Kitami, Y., Tsutsumi, M. (1999). Reduction in Specific Surface Area of an Alumina Powder at a Relatively Low Temperature. *Ceramics International*, 25, 183- 190.
- [11] Coble, R. L. (1961). Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Tests of Diffusion Models in Powder Compacts. *Journal of Applied Physics*, 32 (5), 793-799.
- [12] Lutgard C. De Jonghe, Mohamed N. Rahaman. (2003) Sintering of ceramics. *Handbook of advanced ceramics*. Chapter 4.
- [13] Camino, M. S.; León, F. J.; Llorente, A.; Olivar, J. M. (2014). Evaluación del comportamiento de las fábricas de ladrillos de tejar y argamasa debido a la humedad que asciende por capilaridad. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. doi:10.3989/mc.2014.02513.
- [14] Avgustinik, A. (1983). *Cerámica*. 2nd ed. Ed. Reverte. Barcelona, España. Pp. 89-93

- [15] Muñoz, R., Muñoz, J., Mancilla, P, Rodríguez, J. (2007). Caracterización fisicoquímica de arcillas del municipio de Guapi-Costa pacífica Caucana (Colombia). Rev. Acad. Colomb. Cienc. Vol. 31. pp. 537-544
- [16] Brandt Brand, Fabiola Alejandra. (2008). comportamiento del hormigón que tiene entre sus componentes moléculas de nanoslice, ante el ataque químico de sulfato de magnesio (tesis de grado). Universidad austral de chile. Cap 4, 91-94.
- [17] Cavanesco, Vicent. (1980). Industrial air pollution engineering. 1st Edition. New York: McGraw-Hill. Publications Chemical engineering.
- [18] Kenneth C. Schiffner. (2002). Air pollution control equipment selection guide, 1st Edition. . New York: Lewis Publishers.
- [19] Seader , J.D. y Henly, Ernest J. (2011). Separation Process Principles, 3ra Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [20] KOHL, Arthur y NIELSEN, Richard. (1997). Gas Purification, 5ta Edition. Houston, Texas: Gulf Publishing Company.
- [21] Mactronica (2017, July 20). Recuperada de <http://www.mactronica.com.co/sensor-mq135-calidad-del-aire-67629651xJM>.
- [22] Jhair, Andrez y Cruz, Segovia. (2014). Diseño e implementación de prototipo para sistema automatizado de recolección y extracción de codornaza en módulos de explotación de codorniz. Tesis de grado, Universidad católica de Colo Colo. Pag. 38-40.
- [23] Alvares Erazo, Francisco Javier. (2015). Implementación de una red de sensores inalámbricos con topología Cluster tree en el laboratorio de instrumentación industrial (Tesis de grado). Escuela politécnica nacional, Ecuador. 37-42.
- [24] Menéndez, Almudena de Paz. (2015). Desarrollo de un sistema de sensores para la detección de sustancias peligrosas. Tesis de grado, universidad autónoma de Madrid. 23-29.
- [25] Mejía, Julio Eduardo, Bolaños, Javier y Rodríguez, Jorge. (2012). Uso de la espectroscopia ir para estudiar la transformación térmica que experimenta una arcilla caolinítica. Revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 18. 91-103. Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín (Colombia).
- [26] Nakamoto, K. (1986). Infrared and Raman Spectra, wiley- Interscience, New York, 4^aed., 484.
- [27] Butler, I. S y Harrod, J. F (1992). Química Inorgánica. Principios y aplicaciones, Addison-Wesley Iberoamericana.
- [28] R. P. Eischens And W. A. Pliskin. The Infrared Spectra of Adsorbed Molecules. Texaco Research Center. Beacon. New York.
- [29] Baek, S. O, Field, R. A., Goldstone, M. E., Kirk, P. W., Lester, J. N., and Perry, R. (1990). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior.

Environmental Engineering Laboratory, Civil Engineering Department, Imperial College, London, SW7 2BU, U.K..

[30] Gomes, J.W., Abrantes P., Cássia-Santos, Bueno P. R., Leite E. R. Longo E. R., Varela J. A. Utilização de forno de micro ondas na obtenção de varistores. Anais do 45° Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2001.

[31] Arciniégas Suárez, César Augusto. (2011). Diagnóstico y control de material particulado: partículas suspendidas totales y fracción respirable pm_{10}^* . Manizales, -08-12.