

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE OXIDO DE CIRCONIO



JOHN JAIRO CABRERA LOPEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2003**

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE OXIDO DE CIRCONIO

JOHN JAIRO CABRERA LOPEZ

Trabajo de Grado presentado como requisito
parcial para optar al título de
Ingeniero Físico

Directora

M.Sc. CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRAN

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2003**

Nota de aceptación

Directora

M.Sc. Claudia Fernanda Villaquirán

Jurado

Dra. Olga Lucia Hoyos

Jurado

Dr. Jesús Evelio Diosa

Fecha de sustentación: Popayán, 9 de diciembre de 2003.

AGRADECIMIENTOS

Deseo manifestar mis más sentidos agradecimientos por su colaboración en el desarrollo de este trabajo a:

- La Universidad del Cauca por permitirme hacer parte de una institución idónea para la preparación profesional y humana.
- El Departamento de Física por darme los conocimientos necesarios para la formación como Ingeniero Físico.
- El grupo de ciencia y tecnología de materiales cerámicos – CYTEMAC – de la Universidad del Cauca por el gran apoyo que me brindo durante el desarrollo de este trabajo. Principalmente a la profesora Claudia Fernanda Villaquirán y al profesor Jorge Enrique Rodríguez por su valiosa orientación, colaboración y dedicación que tuvieron durante el desarrollo de esta investigación.
- El Grupo de Instrumentación y Control – I+D – por el apoyo brindado para desarrollo del proyecto. Al profesor Hermes Sandoval y Edgar Matallana por su colaboración, aportes, consejos e interés por la evolución del trabajo.
- La Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Cauca por ofrecer el apoyo para el desarrollo de este proyecto.
- La Empresa POLCO S. A., principalmente a los ingenieros Álvaro Jaramillo y Roberto Cortes, por el apoyo e información brindada para el desarrollo de las herramientas software elaboradas en este trabajo.
- Mi familia, por su paciencia, apoyo y constante colaboración durante mis estudios. A ellos dedico este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. RESUMEN	11
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
3. OBJETIVOS	14
4. JUSTIFICACIÓN.....	15
5. MARCO TEORICO.....	17
5.1 INTRODUCCION	17
5.2 CARACTERISTICAS FISICO-QUÍMICAS DEL CIRCONIO Y LA CIRCONIA.	17
5.3 METODOS DE SÍNTESIS UTILIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DEL ZrO ₂ ..	23
5.3.1 Método de precipitación controlada (MPC).....	24
5.3.2 Reacciones de hidrólisis y condensación	28
5.3.3 Modelo de Carga Parcial (MCP).....	32
6. ASPECTOS EXPERIMENTALES	34
6.1. REACTIVOS Y EQUIPOS.....	34
6.2. CURVAS DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA	35
6.1.1 Método de la primera derivada	36
6.1.2 Método de las tangentes.....	36
6.3. CURVAS DE VALORACIÓN CONDUCTIMETRICA	37
6.4. PROCESO DE REDISPERSION.....	39
6.5. TRATAMIENTO TERMICO.....	40
6.6. DOPAJE DE LOS POLVOS CERÁMICOS CON OXIDO DE ITRIO.....	41
6.7. CARACTERIZACION DE LOS POLVOS CERÁMICOS	42
6.7.1 Espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR).	42
6.7.2 Difracción de rayos X (DRX)	43
6.7.3 Análisis térmico	45
6.7.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET)	47
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
7.1. VALORACION POTENCIOMETRICA	49
7.1.1 Concentración 0.1M de ZrOCl ₂ •8H ₂ O.....	49
7.1.2 Concentración 0.3M de ZrOCl ₂ •8H ₂ O.....	54
7.2. VALORACION CONDUCTIMETRICA	56
7.2.1 Valoración conductimétrica del sistema [0.1M].....	57
7.2.2 Valoración conductimétrica del sistema [0.3M].....	58
7.3. CARACTERIZACION DE LOS POLVOS CERÁMICOS	61
7.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier.....	61

7.3.2.	<i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	64
7.3.3.	<i>Análisis térmico</i>	73
7.3.4.	<i>Microscopia electrónica de transmisión (MET)</i>	74
8.	CONCLUSIONES	79
9.	BIBLIOGRAFÍA	81
10.	ANEXO A – CORE 744	85
11.	ANEXO B - CORE 775	90
12.	ANEXO C – CORE 712	93
13.	ANEXO D – CORE INTEGRADO	97

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 5.1 - Propiedades del circonio.....	18
Tabla 7.1 – Posibles complejos formados por el circonio durante la hidrólisis.....	52
Tabla 7.2 – Puntos característicos de la precipitación para los sistema 0.1M y 0.3M .	60
Tabla 7.3 – Puntos finales para muestras de trabajo	60
Tabla 7.4 – Vibraciones importantes para el ZrO_2	63
Tabla 7.5 – Estructuras cristalinas de acuerdo al tratamiento térmico	70
Tabla 7.6 – Características de las muestras usadas para la adición de itria.....	71

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 5-1 – Estructuras cúbica, tetragonal y monoclinica.....	20
Figura 5-2 – Representación Lewis de la molécula de agua.	26
Figura 5-3 – solvatación de (a) un catión y (b) un anión.....	28
Figura 5-4 – Dominios de formación de ligandos acuo y oxo puros en función de la carga formal z del catión y del pH de la solución.....	30
Figura 6-1 – Diagrama de flujo del proceso de precipitación en este trabajo.	35
Figura 6-2 – Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión. .	48
Figura 7-1 – (a) curva característica de valoración potenciométrica para una concentración de 0.1M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y las diferentes zonas definidas. (b) curva de la variación del pH con respecto al volumen.....	50
Figura 7-2 – Posible estructura para el hidruro de circonia.....	54
Figura 7-3 – (a) curva característica de valoración potenciométrica para una concentración de 0.3M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y las posibles zonas del proceso. (b) Curva de la variación del pH con respecto al volumen para determinar los puntos de equivalencia.	55
Figura 7-4 – Curva característica de valoración conductimétrica para una concentración de 0.1M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	58
Figura 7-5 – Curva característica de valoración conductimétrica para una concentración de 0.3M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	59
Figura 7-6 – Espectro infrarrojo para muestra de concentración 0.1M. (a) a pH 9.0 y (b) a pH de equivalencia 5.3.	62
Figura 7-7 – Espectro infrarrojo para muestra de concentración 0.3M. (a) a pH 9.0 y (b) a pH de equivalencia 4.5.	62
Figura 7-8 – Espectros infrarrojo. (a) óxido de circonio, (b) muestra 0.1M pH 9.0 y (c) muestra 0.3M pH 9.0.	64
Figura 7-9 – Difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de polvos cerámicos, al final de la precipitación, para una concentración de: (a) [0.1M] hasta pH_E 5.3, (b) [0.1M] a pH_F 9.0, (c) [0.3M] a pH_E 4.5 y (d) [0.3M] a pH_F 9.0.	65
Figura 7-10 – Difractogramas a temperatura ambiente para polvos cerámicos de una muestra 0.1M a pH 9.0 con redispersión en una solución 50:50 de agua etanol. (a) sin redispersión, (b) 1 redispersión, (c) 2 redispersiones y (d) 3 redispersiones.	66
Figura 7-11 – Difractogramas para muestra 0.1M pH 9.0 con diferentes redispersión. (a) agua, (b) solución 50:50 de agua-etanol y (c) etanol.....	67
Figura 7-12 – Difractogramas para una muestra 0.3M pH 4.5 con tratamiento térmico por dos horas. (a) sin tratamiento, (b) 250°C, (c) 700°C y (d) 1000°C	69

Figura 7-13 – Difractogramas de muestras con 8 % de itria tomados a temperatura ambiente. (a) 0.1M pH 9.0 redispersión 50:50, (b) 0.1M pH 9.0 redispersión 50:50 con tratamiento térmico a 700°C, (c) 0.3M a pH 4.5 y (d) 0.3M pH 4.5 con tratamiento térmico a 700°C.	72
Figura 7-14 – Curva termogravimétrica del óxido de circonio sintetizado por MPC.	73
Figura 7-15 – Fotografías MET de las muestras de trabajo (a) 0.1M pH 5.3, (b) 0.1M pH 9.0, (c) 0.3M pH 4,5 y (d) 0.3M pH 9.0.	75
Figura 7-16 – Fotografías MET de muestras lavadas con (a) Agua destilada, (b) etanol y (c) combinación 50:50 agua – etanol.	77
Figura 7-17 – Fotografía MET de circonia esférica y nanométrica sintetizada a diferentes pH lavadas con una combinación agua – etanol (a) pH 5.3 y (b) pH 9.0.	78
Figura A1 – Interfaz de usuario de Core 744 y Captest.	86
Figura A2 – Imagen para calibración de CORE 744. Despliegue en siete segmentos completamente activos.	87
Figura A3 – Diagrama de Core744. Calibración de las coordenadas de reconocimiento numérico.	88
Figura A4 – Diagrama de flujo de Core744.	89
Figura B1 – Diagrama esquemático de la función de CORE 775.	91
Figura B2 – Interfaz de usuario Core 775.	92
Figura C1 – Diagrama de flujo de Core 712.	94
Figura C2 – Módulo de lectura y registro de Core 712.	95
Figura C3 – Interfaz de usuario de Core 712.	96
Figura D1 – Esquema de montaje para adquisición y control mediante Core integrado.	98
Figura D2 – Interfaz de usuario de Core Integrado.	98
Figura D3 – imágenes de los equipos empleados para la síntesis, el sistema de iluminación y la cámara web, y aspecto de Core Integrado durante un proceso de síntesis en CYTEMAC.	99

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX	Difracción de Rayos X.
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada Rápida de Fourier.
MET	Microscopía electrónica de Transmisión.
MPC	Método de Precipitación Controlada.
MCP	Modelo de Carga Parcial.
TG	Análisis Térmico.

1. RESUMEN

En las últimas décadas se ha incrementado el interés por los materiales cerámicos. Los estudios realizados ponen de manifiesto la importancia científica y tecnológica de estos materiales.

Dentro de los materiales cerámicos se destacan los que presentan gran dureza y alto punto de fusión ya que estas características los hace útiles en diferentes campos de la industria como es la fabricación de refractarios, instrumentos de corte y cerámicos funcionales. Entre los materiales que cumplen estos requisitos se tienen algunos óxidos metálicos, esto es, compuestos formados entre el oxígeno y algún catión metálico, principalmente de transición ($M_{x/2}O_x$).

El óxido de circonio (ZrO_2), comúnmente llamado circonia, es uno de estos materiales cerámicos. La circonia presenta una dureza elevada (entre 8 y 9, superior a la alúmina que es de 7,5) en comparación a otros compuestos de su tipo. Además tiene un punto de fusión de $2650^\circ C$, superior al de la alúmina, esta la hace óptimo para la fabricación de crisoles usados en fundición.

Empleando el método de precipitación controlada, se sintetizó en el laboratorio ZrO_2 tomando como precursor la sal metálica $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. La sal se diluyó en agua y luego se le adicionó NH_4OH como agente precipitante, después se filtró y secó la suspensión coloidal obtenida. El método garantiza la reproducibilidad del proceso. Por medio de técnicas de caracterización tales como espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis térmico se determinaron diferentes características de los polvos cerámicos obtenidos. Se observó la influencia de los procesos de redispersión con

diferentes solventes sobre la morfología y el tamaño de partícula de los polvos cerámicos, al igual que el efecto que ejerce el óxido de itrio como dopante sobre la estructura cristalina de estos.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La circonia es un material muy usado en aplicaciones tecnológicas actualmente y, dependiendo del método empleado para sintetizarlo, presenta diferentes características fisicoquímicas. Cuál es la una ruta química más eficiente para obtener ZrO_2 con ciertas características predeterminadas en morfología y tamaño de partícula, son factores que determinan el uso de un material cerámico? Cuales son los valores óptimos de los parámetros más relevantes del proceso?

La reproducibilidad del proceso de síntesis es una condición importante; esto se puede garantizar a través de las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica? caracterizando los polvos obtenidos. También se determinaron los efectos que tienen la variación de los parámetros más importantes del proceso en las características de los polvos cerámicos obtenidos.

3. OBJETIVOS

Desarrollar un método de síntesis controlable y reproducible que facilite y garantice, la obtención del ZrO_2 con morfología y tamaño de partícula definida.

Determinar la influencia que tienen sobre el proceso de síntesis algunos parámetros como la concentración del precursor, el pH del sistema, la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico.

Caracterizar por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y análisis térmico (TG) los polvos de circonia obtenidos para definir el procedimiento de síntesis aplicable a morfologías y tamaños de partícula específicos.

Estabilizar la estructura cristalina cúbica como única fase presente en los polvos cerámicos obtenidos, empleando el Y_2O_3 como óxido dopante.

4. JUSTIFICACIÓN

Durante años cerámicos con base en óxido de circonio (ZrO_2) han sido usados, debido a sus propiedades físicas y químicas, entre las que se destacan la resistencia química, refractariedad y conductividad iónica; estas propiedades hacen que el óxido de circonio se utilice como material para recubrimientos en motores de reactores nucleares gracias a su baja absorción de neutrones, y por resistir las elevadas temperaturas que se producen en el interior del mismo. La circonia soporta el ataque de la gran mayoría de ácidos y álcalis y por eso es utilizada para recubrir materiales que trabajan en estos ambientes. Se puede alejar con otros materiales, por ejemplo adicionándole a la alúmina un poco de circonia se aumenta la tenacidad, dureza y resistencia al desgaste del compuesto. También se añade al vidrio y a los barnices para aumentar su resistencia a las soluciones alcalinas y en cantidades mayores sirve como pigmento. Puesto que el ZrO_2 es un material biocompatible, desde hace varios años se viene utilizando para fabricar prótesis de rodilla y cadera debido a que presenta gran resistencia al desgaste.

De acuerdo a lo mencionado, el óxido de circonio es un material de gran importancia científica y tecnológica, lo cual justifica la realización de trabajos que profundicen e indaguen sobre métodos de síntesis que permitan manipular características microestructurales. Con este trabajo se quiso optimizar un método de síntesis, controlable y reproducible, que permita la obtención de polvos finos y con una estrecha distribución de tamaño de partícula para aumentar la reactividad de la materia prima. Si se logra una mayor densificación de compactos de ZrO_2 sinterizados, se optimizarán propiedades como resistencia mecánica, dureza y tenacidad.

El desarrollo de este trabajo, permitió plantear una metodología para la síntesis del óxido de circonio y el uso potencial de éste. Con estos resultados, se espera hacer un aporte al conocimiento científico y tecnológico para así poder proponer e incentivar desarrollos tecnológicos relacionados con la síntesis de óxido de circonio con características de morfología y tamaño de partícula deseadas, propiedades que determinarán las aplicaciones finales del material. Se establecen así las bases para trabajos futuros sobre obtención de materiales basados en circonia, que puedan ser utilizados como conductores iónicos, refractarios o como material para recubrimientos resistentes a la corrosión.

5. MARCO TEORICO

5.1 INTRODUCCION

Los materiales cerámicos en la antigüedad se limitaban al uso de la arcilla para fabricar objetos cerámicos comunes. Ahora este nombre se aplica en general a objetos fabricados con materiales terrosos, blandos y endurecidos mediante tratamientos a altas temperaturas. Los materiales cerámicos son compuestos inorgánicos no metálicos, en su mayoría óxidos aunque también se consideran a los carburos, nitruros, boruros y siliciuros, que para su densificación requieren tratamientos a altas temperaturas.

Dentro de los materiales cerámicos son de interés los que presentan gran dureza y alto punto de fusión, ya que estas características los hace útiles en diferentes campos de la industria tales como en fabricación de refractarios, instrumentos de corte y cerámicos funcionales. Entre los materiales que cumplen con estos requisitos se tienen algunos óxidos metálicos, compuestos formados entre el oxígeno y algún catión metálico, principalmente de transición ($M_{x/2}O_x$). Uno de estos metales es el circonio, el cual forma el óxido de circonio (ZrO_2), también conocido como circonia⁽¹⁾.

5.2 CARACTERISTICAS FISICO-QUÍMICAS DEL CIRCONIO Y LA CIRCONIA

El circonio fue descubierto por M. H. Klaproth en 1789 y aislado como metal por J. J. Berzelius en 1824. El circonio está extensamente distribuido en la corteza de la tierra, ocupa el lugar 18 en abundancia, sin embargo de los casi

20 minerales que contienen circonio sólo dos tienen importancia comercial, el circón ($ZrSiO_4$) y la badeleyita, un óxido de circonio⁽²⁾. El circonio es un metal blanco – grisáceo, brillante, dúctil, parecido al acero inoxidable. Es un buen conductor de calor y tiene una sección eficaz de captura de neutrones térmicos muy baja, por lo que se utiliza en la generación de energía nuclear como revestimiento de los elementos de combustión. Puede ser usado como piedra semipreciosa. Este metal es muy estable frente a ácidos y bases comunes, agua marina y otras soluciones. Se disuelve en ácido fluorhídrico y agua regia⁽³⁾.

Tabla 5.1 - Propiedades del circonio⁽⁴⁾

Símbolo	Zr
Número atómico	40
Masa atómica relativa	91.224 uma
Configuración electrónica	[Kr] 4d ² 5s ²
Valencia	4
Número de oxidación	+4
Electronegatividad	1.33
Conductividad eléctrica	0.0236 • 10 ⁶ / cm • ohm
Conductividad térmica	0.227 W/cmK
Temperatura de fusión	1852°C ± 2°C
Temperatura de ebullición	4400
Densidad a 293K	6.51 g/cm ³
Estructura cristalina	Hexagonal

Algunas características del circonio metálico se muestran en la tabla 5.1. El circonio en estado natural existe en dos formas: como metal cristalino blando, blanco y dúctil, y en forma amorfa como un polvo azulado; ambas formas son insolubles en H₂O, ligeramente solubles en alcohol y completamente solubles en ácido fluorhídrico. Como metal puro tiene pocas

aplicaciones, se usa principalmente para obtener aleaciones que se emplean en la industria química, especialmente en procesos en que se utilizan sustancias corrosivas, como "getter" en lámparas de vacío, aleante en aceros, bulbos de flash, filamentos de lámparas, etc. Igualmente se pueden obtener aleaciones con circonio que presentan características superconductoras. El circonio nunca se encuentra libre en la naturaleza, en las menas de este metal también se encuentra hafnio, el cual tiene propiedades similares al circonio, por lo cual es difícil su separación completa⁽⁵⁾.

La circonia es el óxido de circonio, ZrO_2 y fue descubierto por Hussak, en el 1892, bajo la forma de badeleyita con un 80 y un 90% de ZrO_2 y con impurezas de TiO_2 , SiO_2 y Fe_2O_3 . El volumen más importante de producción de óxido de circonio se obtiene del tratamiento de arenas circoníferas que provienen de Brasil, Australia y Estados Unidos. El óxido de circonio, relativamente puro, con un contenido de hafnia $< 2\%$, se encuentra en la naturaleza en forma de partículas alargadas de fase monoclinica, las cuales se han formado durante largos periodos de tiempo por disolución hidrotermal y precipitación^(1,2).

En estado natural, la circonia tiene una estructura cristalina monoclinica desde temperatura ambiente hasta $1170^\circ C$, temperatura a la cual se presenta una transformación martensítica a una estructura tetragonal. Por encima de $2370^\circ C$, el óxido presenta una estructura cristalina cúbica estable hasta la fusión del óxido a $2680^\circ C$. En la figura 5-1 se ilustran estas diferentes estructuras cristalinas de la circonia. El óxido de circonio también puede presentar una estructura ortorrómbica a altas presiones. Las cuatro formas de este óxido mantienen una estrecha relación con la estructura fluorita. La transformación monoclinica \leftrightarrow tetragonal que se produce a $1170^\circ C$, está acompañada por un cambio de volumen del orden de un 4% y 8% por desplazamiento de cizalladura, lo cual ocasiona la fragilización de la

pieza. Las dos fases implicadas en la transformación son de características similares y solo hace falta un desplazamiento mínimo de las especies químicas para que ocurra⁽¹⁾.

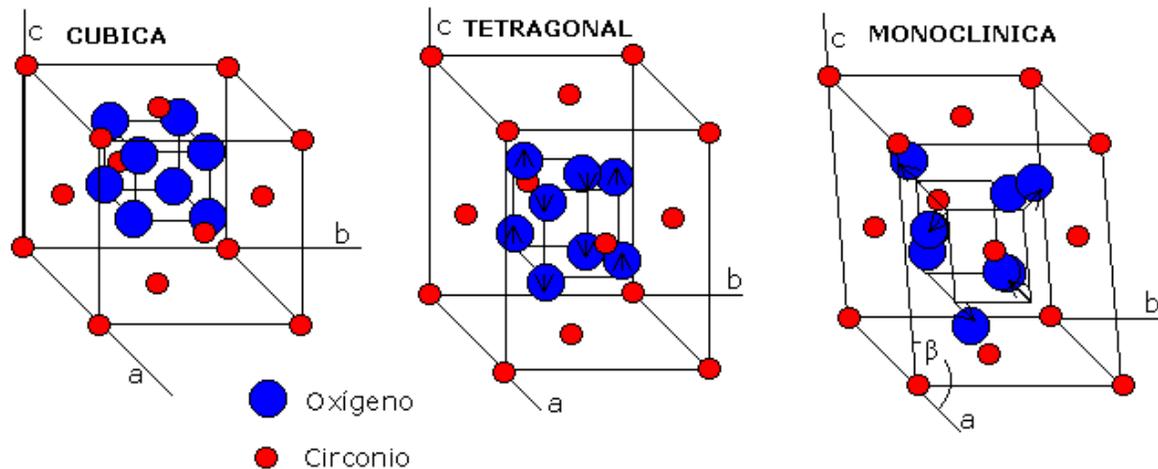


Figura 5-1 – Estructuras cúbica, tetragonal y monoclinica de la circonia

La transformación de fase tetragonal → monoclinica es reversible termodinámicamente, con fuerte histéresis entre los ciclos de calentamiento y enfriamiento, por lo cual es muy difícil obtener una fase tetragonal a temperatura ambiente⁽¹⁾.

El óxido de circonio es un material altamente refractario, inerte químicamente y resistente al ataque por ácidos, bases fuertes y agua marina. Presenta, además, una baja conductividad térmica de tal manera que es resistente a choques térmicos, conduce eléctricamente a partir de los 600°C y se utiliza como sensor de oxígeno⁽⁶⁾.

En estado monoclinico, el ZrO₂ es conocido como circonia no estabilizada y se emplea como material para recubrimientos, abrasivo polvoriento y como aditivo. Se adiciona a los barnices y a los vidrios para aumentar su resistencia a la corrosión; si se adiciona a la alúmina se logra una mayor dureza,

tenacidad y resistencia al desgaste de la pieza. Se emplea como sustituyente del plomo en las pinturas para evitar la contaminación del medio ambiente cuando estas se secan. Recubrimientos de circonia no estabilizada, pulverizados en plasma, presentan buenas propiedades de aislamiento térmico⁽⁷⁾. El óxido de circonio monoclinico juega un papel importante en la fabricación de pigmentos inorgánicos y componentes electrónicos; también se usa como un aditivo para reforzar las propiedades de otros óxidos refractarios. Es particularmente ventajoso cuando se agrega a compuestos de magnesio y contribuye a las características abrasivas cuando se agrega a la alúmina. Estos materiales generalmente se usan en aplicaciones refractarias como ladrillos, espumas o lanas cerámicas. Ellos también pueden usarse como cruciformes o filtros ya que son resistentes al ataque por la mayoría de los metales fundidos.

Con el fin de evitar la fractura de las piezas de circonia, debido al aumento de volumen durante la transformación de fase alrededor de los 1170°C, se busca estabilizar la estructura tetragonal aún a temperatura ambiente. Esto se logra dopando la circonia con algunos óxidos ($M^I O$ y $M_2^{II} O_3$), y recibe el nombre de circonia estabilizada; dependiendo del óxido utilizado en el dopaje, y su cantidad, puede obtenerse una fase cristalina tetragonal o cúbica. Dentro de los tipos de circonia estabilizada se encuentra la circonia parcialmente estabilizada (PSZ) para la cual se utiliza alrededor de un 3% en moles de un óxido dopante, lográndose buenas propiedades mecánicas. Otro tipo de circonia estabilizada son las conocidas como CSZ, o circonia cúbica estabilizada, las cuales tienen una fase cúbica totalmente estabilizada, desde temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión. También se pueden obtener materiales policristalinos de circonia estabilizada (TZP), en los cuales con pequeñas cantidades de dopante se pueden obtener policristales de circonia tetragonal. Estos son materiales monofásicos policristalinos, de grano muy pequeño, y fundamentalmente corresponden al sistema binario $ZrO_2 -$

Y_2O_3 aunque también se prepara a partir de otros sistemas como $ZrO_2 - CeO_2$, $ZrO_2 - CaO$, $ZrO_2 - MgO - Y_2O_3$ y $ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3$ ⁽¹⁾. La adición de estos óxidos genera en la circonia vacancias de oxígeno, proporcionales a la cantidad de óxido dopante, lo que le confiere cierta conductividad iónica al sistema.

Debido a sus propiedades térmicas y mecánicas, la circonia es considerada como un material cerámico avanzado, el cual presenta una amplia variedad de usos y aplicaciones extremas. Éstos incluyen el de material refractario a alta temperatura, en electrónica, como componente cerámico técnico, en pigmentos colorantes, las capas de las barreras térmicas, y muchos más. El óxido de circonio puede encontrarse en industrias donde se fabrica vidrio hasta en aquellas donde se producen turbinas para aviones.

La circonia también es usada para formar muchas componentes estructurales diversas. Las circonias PSZ tienen propiedades mecánicas que permiten la producción de componentes estructurales con resistencia elevada a la tensión. Debido a su resistencia al desgaste y a la corrosión es un material apto para el manejo de metales fundidos. Algunos ejemplos son los cruciformes para las aleaciones de avión, y boquillas, y rampas de deslizamiento de aceros fundidos. La dureza y resistencia que presenta la circonia la hace una excelente opción para aplicaciones en troqueles de extrusión, medio de molienda, recubrimientos cerámicos, asientos de válvulas, guías, partes mecánicas, etc. Gracias a que el circonio constituye uno de los cinco metales más biocompatibles, luego del titanio y el platino, se utiliza en la fabricación de prótesis de rodilla y cadera, y además, gracias a sus propiedades, tiene más resistencia al desgaste que las prótesis convencionales. Debido a su alta resistencia a la corrosión, no es atacado por ácidos comunes, alcalinos y agua marina, es empleado como recubrimiento en carcasas de barcos. La circonia es empleada en aleaciones con acero

aumentando la resistencia mecánica de la pieza. Una aleación de circonia/niobio se utiliza para construir superconductores magnéticos. La excelente conductibilidad iónica de este óxido, que presenta la forma cúbica del mismo, permite utilizarlo como sensor de oxígeno y nitrógeno, capturador de gases en cámaras de vacío y celdas de combustible⁽⁸⁾.

5.3 METODOS DE SÍNTESIS UTILIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DEL ZrO_2

Debido a la importancia tecnológica del ZrO_2 , actualmente se están desarrollando métodos alternativos de síntesis con el fin de controlar el tamaño y la morfología de las partículas. Los métodos que más se utilizan son: precipitación hidrotérmal a partir de soles de cloruros metálicos y urea seguidos por lavado y secado, con posterior calcinación, para obtener aglomerados de ZrO_2 de tamaño nanométrico⁽⁹⁾. También se emplean soluciones acuosas de cloruro de zirconyl en diferentes concentraciones bajo condiciones hidrotérmicas, o microondas a las que se le adiciona NaOH para preparar ZrO_2 nanométrico con buen grado de cristalización⁽¹⁰⁾. A través del método de alcóxidos⁽¹¹⁾ se preparan polvos de circonia con estructura cristalina metaestable. Igualmente, reacciones en fase gaseosa son empleadas para obtener polvos nanométricos de circonia.

Otros métodos utilizados para la preparación de circonia son: síntesis por kerosén caliente, en la cual soluciones acuosas de $Zr(SO_4)_2$ y $Y(NO_3)_3$ forman una emulsión sobre kerosén, a 170°C hasta perder toda el agua, y posteriormente el producto es filtrado, lavado, secado y finalmente calcinado. Para la síntesis de citratos se emplea un nitrato de zirconyl, obtenido por la disolución de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en ácido nítrico, el dopante (Y o Gd) es adicionado en forma de óxido y se procede a precipitar el sólido con amoníaco, se lava el producto resultante con agua, se filtra y se disuelve en ácido nítrico nuevamente. La síntesis por el método sol – gel también se emplea para la

preparación de polvos de circonia estabilizada con partículas que presentan forma esférica. La síntesis por medio de peróxidos también es reportada para la preparación de PSZ, donde lo que esencialmente se realiza es una coprecipitación a partir de una solución de la sal metálica por el goteo de amonía; además la solución contiene peróxido de nitrógeno. Otro método atractivo para la preparación de circonia estabilizada es aquel en el cual el agua en el hidróxido precipitado es reemplazada por acetona antes del secado⁽¹²⁾.

5.3.1 Método de precipitación controlada (MPC)

El método síntesis empleado en el presente trabajo es el de precipitación controlada⁽¹⁾. En el proceso de precipitación se produce la formación de una o más fases, de composición diferente, a partir de un sistema original constituido por una sola fase homogénea. En este caso la fase homogénea corresponde a una disolución acuosa de la sal metálica $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ que se constituye en el sistema precursor. Los productos base, precursores, normalmente utilizados en el proceso de precipitación son hidróxidos, carbonatos, cloruros, sulfatos, oxalatos, etc. del metal de interés o un oxiclورو como en el presente trabajo. El precipitado puede ser a su vez un hidróxido, un carbonato, un sulfato, un oxalato o compuestos metálicos. Los diferentes precipitados se modifican, o transforman, mediante tratamientos de redispersión en un solvente y envejecimiento, o térmicos produciendo polvos cerámicos con tamaño de partícula pequeño⁽¹⁾.

Frente a las reacciones en fase sólida, y fase vapor, las partículas obtenidas por procesos de precipitación controlada presentan las siguientes ventajas:

1. Alta homogeneidad del catión, o cationes, en el sistema.
2. Partículas coloidales con superficies muy activas.

3. Capacidad de obtener características morfológicas y estructurales predeterminadas debido al estricto control de las diferentes etapas del proceso.
4. Bajo costo industrial.

Los conceptos básicos se derivan del tratamiento termodinámico del proceso de condensación de un líquido a partir de una fase vapor y son aplicados al proceso de precipitación de sólidos en un líquido, aún siendo éste un proceso dinámico y por lo tanto mucho más complejo. En general, la obtención de partículas sólidas como precipitado de una disolución se puede considerar como un proceso de dos etapas: formación de los núcleos del cristal (nucleación) y su crecimiento posterior a partir de soluciones sobresaturadas. Modificando las condiciones de precipitación se pueden cambiar las características del producto final. Evitando concentraciones locales grandes de reactivos, en el seno del líquido, y controlando la cinética de la reacción, tanto la velocidad de nucleación como la de crecimiento pueden ser manipuladas para formar cristales con ciertas características. La nucleación como proceso se ve beneficiada en un medio homogéneo en el cual los precursores que reaccionan, a un pH adecuado para que ocurra la reacción, se manejan de manera controlada^(1,13).

Los óxidos cerámicos pueden ser obtenidos por varios métodos. Estos compuestos pueden ser sintetizados directamente a partir de un precursor químico, que contiene el catión M^+ presente en el óxido final, disolviéndolo en un medio líquido como en este trabajo. Estas transformaciones químicas son complejas e involucran reacciones que compiten a nivel molecular, entre ellas están la reacción responsable de la formación de las estructuras abiertas y la que permita la conformación del sólido denso. Los precursores químicos pueden ser clasificados en dos grupos: las sales metálicas y los alcóxidos. En este trabajo se emplea una sal metálica M_mX_n donde M es el metal y X un

grupo aniónico. Ya que en este trabajo la transformación del precursor se inicia con la disolución de éste en agua, es necesario destacar ciertas propiedades eléctricas de este solvente.

La molécula de agua en representación de Lewis presenta una forma de "V" como se indica en la figura 5-2. El átomo de oxígeno está rodeado por cuatro pares de electrones conformándose un enlace covalente con cada uno de los dos átomos de hidrógeno ocasionando que dos pares de electrones no participen.

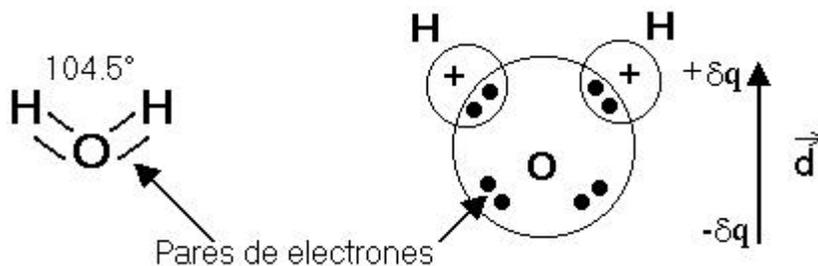


Figura 5-2 – Representación Lewis de la molécula de agua.

Tal configuración provee una polarización permanente de la molécula de agua, con un momento dipolar definido como $\mu = (\delta q)d$; es por esto que el agua constituye un excelente medio líquido en el que se disuelven solutos aniónicos, la estructura polar de la molécula del agua lleva a la formación de enlaces de hidrógeno entre oxígenos e hidrógenos de diferentes moléculas. En este tipo de enlaces, un átomo de hidrógeno fluctúa por efecto túnel entre dos posiciones de mínima energía separadas únicamente por una pequeña barrera de energía. Esta barrera es del orden de 20 a 40 KJ mol⁻¹. Las moléculas de agua también pueden auto disociarse de acuerdo a la reacción (5.1).



Por lo tanto, el agua es un solvente protónico ya que su constante de equilibrio es $K_w = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$ a 25°C. Además, los iones H_3O^+ y HO^- se asocian a su vez con otras moléculas de agua a través de enlaces de hidrógeno, de modo que estos dos iones se encuentran en agua como $[H_9O_4]^+$ y $[H_7O_4]^-$. El último anión es la base más posible en soluciones acuosas. En consecuencia, O^{2-} no existe en agua y cuando un óxido sólido es disuelto este inmediatamente sufre una reacción de protonación ácido base⁽¹⁴⁾.

Varios grupos atómicos y moleculares llamados ligandos pueden unirse a un complejo C , o a un catión M^+ , ya sea directamente o sustituyendo otro ligando. El mecanismo de la transformación depende de la carga parcial de los diferentes átomos en las especies. Aquellas con una carga parcial negativa son nucleofílicas, y aquellas con una carga positiva son electrofílicas. La adición directa de un ligando nuevo ocurre cuando el número de coordinación del catión en el complejo no está satisfecho. Hay sustitución de un ligando por otro cuando el número de coordinación del metal está completo. Existen tres mecanismos de sustitución: la disociativa, asociativa y de intercambio. En el primer mecanismo es necesario romper el enlace entre el grupo saliente, X , y el complejo, lo cual lleva a una disminución del número de coordinación del metal que se ve satisfecho con el grupo entrante Y . En una sustitución asociativa el grupo entrante Y se une al complejo antes de la salida del otro ligando, esto lleva a un aumento del número de coordinación del catión M , que nuevamente se satisface con la salida del grupo X . Finalmente en el mecanismo de sustitución por intercambio no hay complejo intermediario en que el metal M incremente o disminuya su número de coordinación⁽¹⁴⁾.

5.3.2 Reacciones de hidrólisis y condensación

Durante el proceso de precipitación, cuando se utiliza una sal, ésta usualmente es disuelta en un medio acuoso. La sal metálica se disocia en iones que se dispersan en la solución y los aniones con carga negativa X^- balancean la carga positiva de los átomos metálicos M^{+} . Estos aniones son considerados algunas veces como impurezas; ellos deben, por ejemplo, ser eliminados para producir un óxido cerámico puro. Puesto que el agua tiene un momento dipolar, la carga positiva Z^+ de un catión atrae la carga parcial negativa, que es el átomo de oxígeno, de la molécula de agua ($\delta(O) < 0$). Como consecuencia, el catión es rodeado por un número N de moléculas de agua que constituyen la primera esfera de solvatación, como se indica en la figura 5-3; la fórmula química del complejo formado por los iones solvatados es $[M(H_2O)_N]^{Z+}$. El valor de N es regulado de acuerdo al tipo de metal y su número de coordinación, este valor generalmente está dentro del rango de 4 a 8 y frecuentemente es igual a 6. El agua también solvata aniones, no obstante no es tan importante como la solvatación de cationes que es, de hecho, la responsable de la hidrólisis de precursores⁽¹⁴⁾.

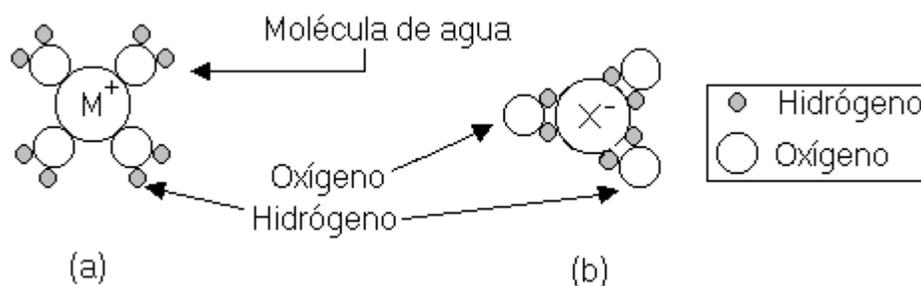
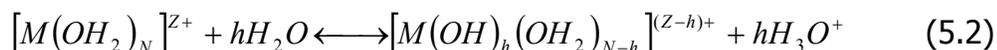


Figura 5-3 – solvatación de (a) un catión y (b) un anión.

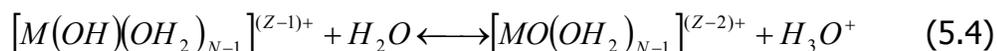
La reacción de hidrólisis involucra la deprotonación de un catión metálico solvatado; esto consiste en la pérdida de un protón por una o más moléculas de agua que rodean al metal M en la primera esfera de solvatación. Como consecuencia, la molécula ligando acuo, H_2O , que está enlazada al metal es

transformada ya sea en un ligando hidroxilo, OH^- si sólo pierde un protón, o en un ligando oxo, O^{2-} si pierde dos protones^(14,15).

La formación de un ligando hidroxilo se da cuando el metal solvatado es ácido y por esto el agua actúa como base de Lewis, esto corresponde a la ecuación (5.2); el complejo puede sufrir h deprotonaciones consecutivas. Si el metal tiene un oxígeno ácido, en la ecuación (5.3) se muestra la reacción de deprotonación que explica la formación de ligandos hidroxilo por adición de una base a la solución.



La formación de un ligando oxo se da por deprotonación de un ligando hidroxilo de acuerdo a la reacción ácido base que se muestra en la ecuación (5.4):



El producto obtenido, $[M\text{O}(\text{OH}_2)_{N-1}]^{(Z-2)+}$, es un complejo acuo oxo ya que contiene agua y un ligando oxo. No obstante complejos oxo-hidroxilo, oxo-hidroxilo-acuo, cuya fórmula química es $[M\text{O}_X(\text{OH})_Y(\text{OH}_2)_{N-X-Y}]^{(Z-2X-Y)+}$, también existen.

El carácter electrostático del mecanismo de hidrólisis se utiliza para determinar experimentalmente los dominios en los que complejos acuo puros, $[M(\text{OH}_2)_N]^{Z+}$, y aniones oxo puros, $[M\text{O}_m]^{(2m-z)-}$, son formados respectivamente. Estos dominios, que se representan en la figura 5-4, son función de la carga formal Z^+ del catión M y del pH de la solución.

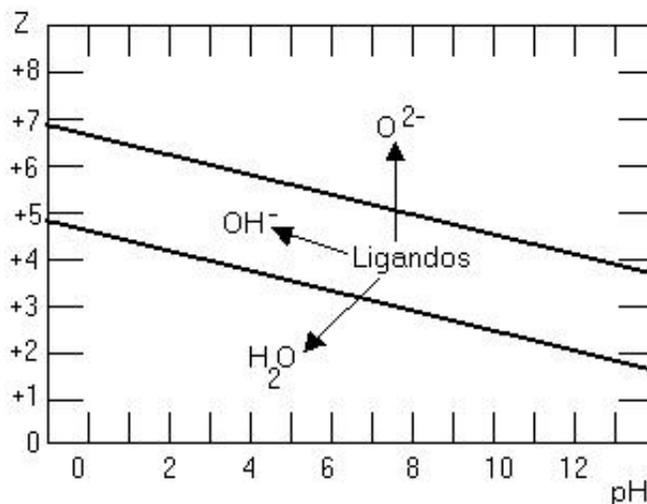
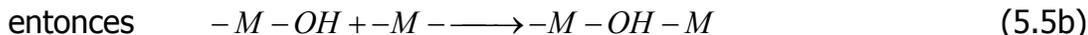


Figura 5-4 – Dominios de formación de ligandos acu y oxo puros en función de la carga formal z del catión y del pH de la solución⁽¹⁴⁾.

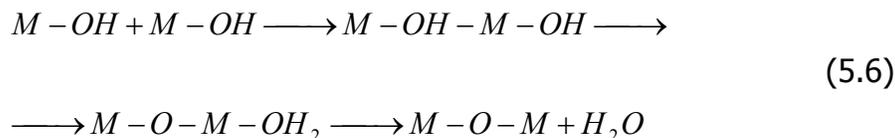
Dos complejos mononucleares de M , donde M es el mismo metal, pueden reaccionar entre sí en un proceso de polimerización para formar un complejo polinuclear conformado por estos dos átomos metálicos. Tal reacción, denominada condensación, puede, dependiendo del metal y si las condiciones están dadas, continuar hasta producir una especie polinuclear más grande.

Generalmente la polimerización ocurre si por lo menos un ligando hidroxilo (OH) está enlazado al catión M . Este ligando hidroxilo pertenece a un ligando acu hidroxilo del tipo $[M - \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_{N-1}]^{(z-1)+}$ o a un complejo oxo hidroxilo, $[M - \text{OH}(\text{O})_{N-1}]^{(z-2N+1)+}$. Los grupos OH , como ya vimos, son obtenidos por adición de una base o un ácido a la solución. La condensación que luego ocurre es responsable de la formación de uno de dos tipos de puentes entre dos átomos metálicos. El primer paso, de cualquier reacción de condensación, siempre incluye la construcción de un puente "ol" en el cual un ligando hidroxilo es atrapado entre los dos átomos metálicos, este es el caso de la condensación por olación.



La reacción se desarrolla hasta que el complejo $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(Z-h)+}$, ($h < z$) ya no puede continuar con la condensación, o hasta que, como resultado de polimerización ilimitada del complejo, aparece un precipitado.

En la condensación por oxolación, como en la ecuación (5.6), un puente "ol" es establecido entre los dos átomos metálicos antes de transformarse en un puente "oxo", en el complejo intermedio de este mecanismo, se satisface el número máximo de coordinación del metal⁽¹⁴⁾.



El comportamiento de los cationes en solución acuosa está determinado de acuerdo a su naturaleza y al tipo final de ligandos. Los cationes de valencia IV, incluyendo el Ti, Zr y Hf, sólo son solubles en un estrecho rango de pH y conforman complejos oxo hidroxilo con fórmula general $MO_x(OH)_y$. Su estabilidad decrece a medida que el tamaño del catión incrementa o sea que, por ejemplo, el Zr no forma hidróxidos pero sí óxidos. Inicialmente una solución de Zr(IV) forma un tetrámero estable $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+(16)}$, sin embargo, más allá la condensación produce por una reacción lenta de oxolación un precipitado blanco y gelatinoso con fórmula $ZrO_{2-x}(OH)_n \cdot nH_2O$; donde n puede cambiar de valor. Las condiciones experimentales determinan si finalmente se obtiene ZrO_2 monoclinico o tetragonal⁽¹⁾.

5.3.3 Modelo de Carga Parcial (MCP)

Los precursores empleados en la precipitación sufren reacciones químicas ya sea con el agua o con otras especies presentes en una solución. Uno de los modelos más eficientes para predecir estas reacciones es el MCP que fue elaborado por Henry y Livage⁽¹⁵⁾ basándose en un principio desarrollado por Sanderson. Este modelo se basa en las interacciones eléctricas entre las cargas eléctricas parciales δ de cada átomo y molécula. Como el potencial químico de los electrones en un átomo **i**, o una molécula **C**, depende de la carga eléctrica parcial $\delta(i)$ o $\delta(C)$ de **i** o **C**, y como la electronegatividad $\chi(i)$ de **i** o $\chi(C)$ de **C** está directamente relacionada con este potencial, el modelo también puede ser expresado en términos de la electronegatividad de las partículas tal como se expresa en la ecuación (5.7). En esta ecuación χ_i° es la electronegatividad de referencia en la escala de Allred – Rochow⁽¹⁴⁾.

$$\delta_i = \frac{\chi - \chi_i^\circ}{1.36\sqrt{\chi_i^\circ}} \quad (5.7)$$

Para el complejo de una molécula **C^{z+}** compuesta por varios elementos la carga formal se relaciona con la carga parcial a través de la siguiente expresión: $z = \sum_i \delta_i$. En la ecuación (5.7) χ

$$\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^\circ} + 1.36z}{\sum_i \frac{1}{\sqrt{\chi_i^\circ}}} \quad (5.8)$$

El factor "h" presente en la ecuación (5.2) representa el número de ligandos hidroxilo presentes en un complejo acuoso – hidroxilo formado por un metal M. Este número puede ser estimado a partir de la ecuación (5.9) y así calcular la cantidad de ligandos hidroxilo que se pueden tener en el complejo y determinar teóricamente hasta que punto llega la hidrólisis de acuerdo al pH del sistema^(13,14).

$$h = \left(\frac{1}{1 + 0.014\text{pH}} \right) \left(1.36z - N(0.236 - 0.038\text{pH}) - \frac{2.621 - 0.02\text{pH} - \chi_M^{\circ}}{\sqrt{\chi_M^{\circ}}} \right) \quad (5.9)$$

En esta ecuación N representa el número de coordinación del catión metálico, que para el circonio tiene un valor de 8⁽¹⁶⁾, z la carga formal del catión, y χ_M° la electronegatividad de referencia del metal.

6. ASPECTOS EXPERIMENTALES

6.1. REACTIVOS Y EQUIPOS

En la siguiente lista se relacionan los reactivos y equipos que se utilizan para la síntesis de óxido de circonio y para el dopaje de los polvos cerámicos obtenidos en este trabajo.

Reactivos:

- Oxidocloruro de circonio purificado. City Chemical Corporation. CAS # 13520 – 92 – 8.
- Hidróxido de amonio 28 – 30%. Mallinckrodt. CAS # 1336 – 21 – 6.
- Óxido de itrio 99.99%. Aldrich Chemical Company, Inc. CAS # 1314 – 36 – 9.
- Etanol. Mallinckrodt. CAS # 67 – 56 – 1.

Equipos:

- pH-metro Metrohm 744.
- Docimat Metrohm 775.
- Conductímetro Metrohm 712.
- Rota - evaporador Büchi R-124.
- Agitador Ultra-Turrax T50 Basic.
- Molino planetario Fritsch Pulverisette 6.
- Horno Thermolyne Furnace 47900.

6.2. CURVAS DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

La síntesis de óxido de circonio se realizó utilizando el método de precipitación controlada (MPC), para ello se utilizó como precursor oxiclورو de circonio hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), en concentraciones de 0.01, 0.05, 0.1 y 0.3 M, que se disolvió en 200mL de H_2O destilada y desionizada. Luego que la sal metálica se disuelve completamente se da inicio al proceso de síntesis con la adición de NH_4OH a una velocidad de 0.02mL cada 15 segundos a temperatura ambiente, como se ilustra en la figura 6-1. Este parámetro de adición se mantuvo constante ya que luego de varios ensayos, en los que se observó el comportamiento del sistema, se concluyó que era el valor más adecuado para el suministro del precipitante.

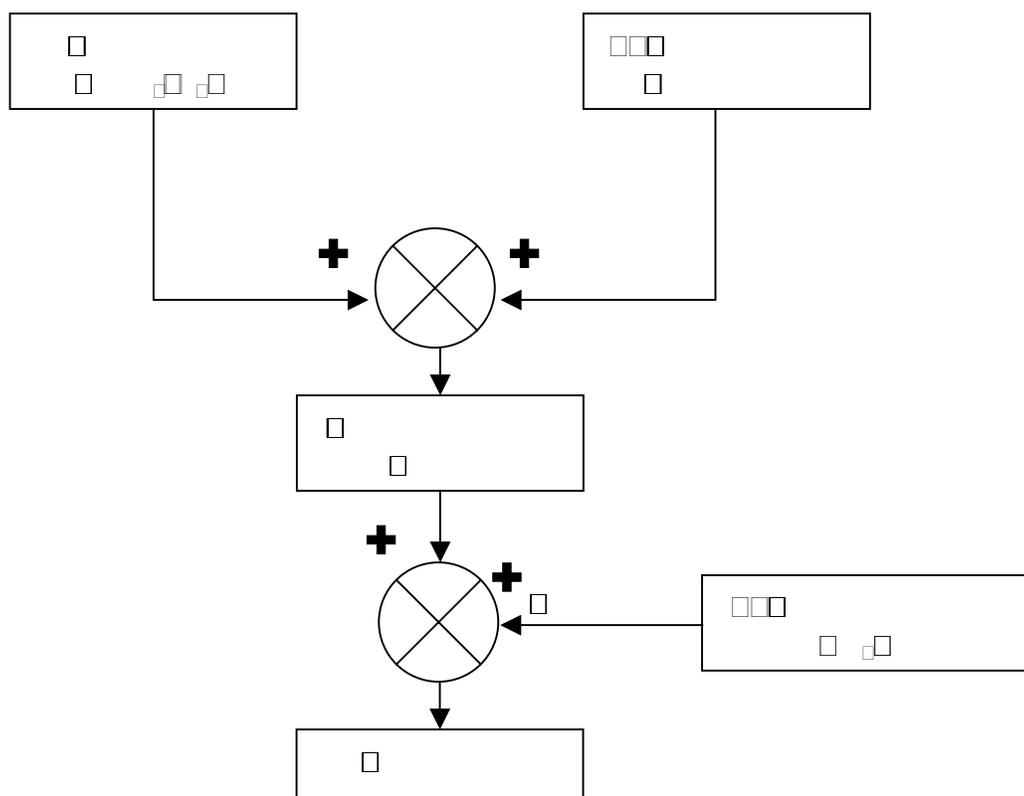


Figura 6-1 – Diagrama de flujo del proceso de precipitación en este trabajo.

La evolución del sistema se controló mediante la medición de parámetros tales como el pH, la conductividad y la temperatura; el volumen de adición del agente precipitante también es controlado, mediante el uso del computador, tal como se especifica en los anexos A, B y C. En una valoración potenciométrica, la reacción de valoración consume iones H^+ y la variación en la concentración de dicha especie es detectada por el electrodo del pHmetro que se encuentra sumergido en el sistema. En la valoración potenciométrica se emplea el cambio brusco del potencial durante el agregado de pequeños volúmenes suministrados al sistema a través del Docimat. Los valores obtenidos del potencial y los volúmenes consumidos, se representan en una gráfica y en ésta se determina el volumen necesario para alcanzar el punto estequiométrico o punto de equivalencia, en el cual el pH del sistema cambia rápidamente. Para la determinación del punto de equivalencia se aplicaron dos métodos matemático y gráfico⁽³⁸⁾. En el primero se considera el método de la primera derivada y en el segundo el método de las tangentes.

6.1.1 Método de la primera derivada

En lugar de graficar el pH en función del volumen (mL), se gráfica el cambio de potencial pH, al variar el volumen $\left(\frac{dpH}{dV}\right)$, en función del volumen, obteniéndose así una curva cuyo máximo, o máximos, permite determinar los puntos de equivalencia.

6.1.2 Método de las tangentes

Se emplea la gráfica pH Vs V(mL), en dicha curva se trazan tangentes (línea que pasa sobre un punto de la curva) paralelas sobre los puntos de inflexión; se mide la distancia que hay entre las paralelas y se divide entre dos; finalmente se traza otra línea paralela que pase por el punto medio y el punto

donde se cruza esta con nuestra gráfica, corresponderá al punto de equivalencia. En algunas ocasiones en la curva de valoración pueden presentarse varios puntos de inflexión, y por esta razón se pueden presentar diferentes combinaciones entre las líneas paralelas, dando como resultado dos o más puntos de equivalencia.

El punto final de la valoración, o región de saturación, también es determinado por medio de la curva de valoración potenciométrica y corresponde al punto donde el pH comienza a tener una variación casi constante a medida que se adiciona el agente precipitante. Si se continua adicionando precipitante, es muy probable que el precipitado inicie un proceso de redisolución, que hay que evitar.

Las medidas de valoración potenciométrica brindan información acerca de las diferentes etapas del proceso, además de que son una excelente herramienta para el control del proceso⁽³⁸⁾. El registro de la valoración potenciométrica se llevó a cabo con el fin de tener un control del proceso de síntesis y poder garantizar su reproducibilidad, además, con estas medidas se determinaron las diferentes etapas que tiene el proceso de síntesis para poder estudiar cada una de ellas.

6.3. CURVAS DE VALORACIÓN CONDUCTIMÉTRICA

Durante el proceso de síntesis de óxido de circonio, también se realizó la medida de la conductividad específica del sistema. Este es otro método que puede ser empleado para la determinación del punto de equivalencia, o diferentes puntos de equivalencia, que se puedan presentar; además constituye un medio de control para garantizar la reproducibilidad del proceso.

La conductividad eléctrica específica es un fenómeno de transporte en el cual la carga eléctrica (en forma de electrones o iones) se mueve a través de un sistema. La carga fluye porque experimenta una fuerza electromotriz o por la hidrodinámica del sistema (electroforesis, gradientes de presión, etc) debido a la presencia de un campo eléctrico $\mathbf{E}^{(2)}$. La conductividad (conductividad específica) K de una sustancia esta definida por:

$$K = \frac{J}{E} \quad (6.1)$$

Donde J es la densidad de corriente y E es el campo eléctrico. El inverso de la conductividad es la resistividad ρ . La conductividad es una medida de la respuesta de la sustancia a un campo eléctrico aplicado o a diferencias de presión en el sistema. Para muchas sustancias K es independiente de la magnitud del campo eléctrico E aplicado y por lo tanto, lo es también, de la magnitud de la intensidad de corriente; tales sustancias se dice que obedecen la ley de Ohm. Las disoluciones de electrolitos obedecen la ley de Ohm, la única condición es de que el campo eléctrico no sea extremadamente alto y se mantenga en condiciones de estado estacionario⁽²⁾.

El agua pura, prácticamente no conduce la corriente sin embargo el agua con sales disueltas es un buen conductor. Los iones cargados positiva y negativamente son los que conducen la corriente, y la cantidad de corriente intrínseca dependerá del número de iones presentes, de su concentración y de su movilidad. En la mayoría de las soluciones acuosas, entre mayor sea la cantidad de sales disueltas, mayor será la conductividad. Este efecto se mantiene hasta que la solución no esté tan saturada de iones que se restrinja la libertad de movimiento y la conductividad disminuya en lugar de aumentar, dándose casos de dos concentraciones diferentes con la misma conductividad. Algunas sustancias se ionizan en forma más completa que

otras y por lo mismo conducen mejor la corriente. Cada ácido, base o sal presenta una curva característica de concentración en función de la conductividad. Son buenos conductores los ácidos, bases y sales inorgánicas y son malos conductores las moléculas de sustancias orgánicas, que por la naturaleza de sus enlaces son no iónicas; estas sustancias no se ionizan en el agua y por lo tanto no conducen la corriente eléctrica. Un aumento en la temperatura disminuye la viscosidad del agua, y permite que los iones se muevan más rápidamente, conduciendo más electricidad. Este efecto de la temperatura es diferente para cada ion, pero típicamente para soluciones acuosas diluidas, la conductividad varía de 1 a 4% por cada °C. Conociendo estos factores, la medición de la conductividad nos permite tener una idea muy aproximada de la cantidad de sales disueltas.

Como se ha dicho, en este trabajo, la medida de la conductividad se realizará inicialmente con el fin de corroborar los puntos de equivalencia que se determinaron, inicialmente, con las curvas de valoración potenciométrica y para determinar la naturaleza ácida o básica del sistema a partir de la forma de la curva. Además, las curvas de la conductividad específica se emplearán como un medio de control para garantizar la reproducibilidad del proceso. La conductividad específica en función del volumen adicionado de hidróxido de amonio se registró utilizando el conductímetro.

6.4. PROCESO DE REDISPERSION

Durante la adición del NH_4OH al sistema que contiene la sal de circonio se forman complejos intermedios de circonio del tipo oxihidroxo y/o oxihidróxido de circonio considerando la carga del catión y el pH al que se realizó el proceso; además en el gel final se encuentran presentes iones cloro libres debido a la naturaleza del precursor.

Al finalizar el proceso de adición del precipitante, el precipitado se deja en reposo en el líquido madre por 24 horas, luego se vacía en el balón de vidrio del rota – evaporador y se procede a tratar el sistema a 90°C en vacío relativamente bajo, hasta que se le extrae 100mL del solvente. El sólido húmedo se redispersa en un solvente, en el presente caso agua y/o etanol. En este trabajo se realizan procesos de redispersión con tres tipos de solvente: agua destilada y desionizada, etanol, y en una solución 50:50 de agua y etanol.

Los diferentes procesos de redispersión, aquí empleados, tienen como fin favorecer la transformación cristalina de los intermedios a óxido de circonio. Con este proceso también se busca modificar las propiedades de las partículas del precipitado tales como morfología y tamaño de partícula, las cuales son de interés en este trabajo .

Cuando al gel se le adiciona el solvente, el sistema se somete a una agitación fuerte en el ultra turrax para homogenizar la suspensión y favorecer la redispersión de los complejos formados; además se favorece el rompimiento de los aglomerados. El precipitado se deja en reposo durante 24 horas más. Este proceso de redispersión se realiza tres veces y por último se le extrae la mayor cantidad de líquido al sistema y para así proceder a su secado. Cabe anotar que cada muestra fue sometida a redispersión con un solo tipo de solvente: agua, etanol o agua - etanol (50:50).

6.5. TRATAMIENTO TERMICO

La aplicación de tratamientos térmicos sobre muestras cerámicas influyen sobre la estructura cristalina de estos materiales, característica que determina las propiedades finales del cerámico. Además se pueden registrar variaciones de la masa del polvo en función del tiempo o de la temperatura.

Con el fin de determinar el efecto que este tipo de tratamiento tiene sobre la estructura cristalina de las muestras obtenidas, los polvos cerámicos son sometidos a rampas de temperatura. El tratamiento inicia a temperatura ambiente y se le aplica una rampa ascendente de 5°C por minuto hasta una temperatura final determinada, donde permanece por dos horas y luego desciende hasta temperatura ambiente a una velocidad de 5°C por minuto. Tanto al inicio como al final del tratamiento térmico las muestras son pesadas para registrar las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura. Las temperaturas finales de la rampa ascendente fueron fijadas a 250, 350, 400, 500, 600, 700, 800, 900, y 1000°C. Para cada tratamiento térmico se emplean polvos cerámicos que no han sido tratados térmicamente antes.

Se aplican tratamientos térmicos a muestras obtenidas al final de la precipitación, así como a muestras con procesos de redispersión y a muestras dopadas con óxido de itrio.

6.6. DOPAJE DE LOS POLVOS CERÁMICOS CON OXIDO DE ITRIO

Es posible estabilizar estructuras cristalinas de la circonia que solo se presentan a alta temperatura realizando un dopaje de los polvos cerámicos con algunos óxidos ($M^I O$ y $M_2^{II} O_3$). Dependiendo del óxido utilizado en el dopaje, y su cantidad, puede obtenerse una fase cristalina tetragonal o cúbica.

Con el fin de estabilizar la fase cúbica en los polvos cerámicos obtenidos se realiza un dopaje con óxido de itrio en proporciones de 8% y 9% molar ya que estas garantizan la estabilización de la estructura cúbica. Esta estructura es de importancia tecnológica ya que en esta se presentan vacancias de oxígeno en la red cristalina lo que determina propiedades eléctricas del

material, específicamente la conducción iónica y que puede ser utilizada para la fabricación de sensores de gas.

Para el dopaje de los polvos cerámicos obtenidos se llevan a cabo procesos mecánicos en el molino planetario por 5 horas, donde se mezclan el óxido de itrio comercial y los polvos cerámicos obtenidos en las proporciones indicadas.

6.7. CARACTERIZACION DE LOS POLVOS CERÁMICOS

Los parámetros que se tomaron como variables en el presente estudio fueron: concentración de precursor, pH final y tratamiento térmico del polvo cerámico. Las muestras obtenidas al final del proceso fueron caracterizadas con el fin de determinar su naturaleza química, morfología, tamaño de partícula y tipo de estructura cristalina que presentaban. Para esto se emplearon técnicas de caracterización tales como espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), análisis térmico y microscopía electrónica de transmisión (MET).

6.7.1 Espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica que utiliza la interacción de la radiación con la materia para determinar los grupos funcionales que existen en la muestra, con base en los modos vibracionales de los mismos. Los datos que se obtienen de la espectroscopia se representan en un espectro. 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. Un espectro 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. A menudo los espectros se utilizan para identificar los componentes de una

muestra (análisis cualitativo). Los espectros se pueden también utilizar para medir la cantidad de un compuesto presente en la muestra (análisis cuantitativo). Se dice que el espectro de una sustancia pura es su "huella dactilar". En los términos más simples, la espectroscopia requiere de una fuente de energía comúnmente un láser, y un dispositivo para medir el cambio que experimenta la radiación después de haber interactuado con la muestra (a menudo un espectrofotómetro o un interferómetro). Las aplicaciones de la espectroscopia son múltiples: análisis de polímeros y aditivos, estudios forenses, identificación de contaminantes ambientales, en la medicina, en diversas áreas de la química (organometálica, orgánica, inorgánica, agrícola, industrial), etc. Existen varios tipos de espectroscopia infrarroja, y entre ellas se destaca la que emplea la transformada rápida de Fourier. Esta es una familia de técnicas espectroscópicas en las que la muestra es irradiada por todas las longitudes de onda relevantes simultáneamente por un período de tiempo corto. El espectro de absorción es obtenido aplicando un análisis matemático al patrón de la energía que resulta.

La espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier se emplea en este trabajo con el fin de hacer un análisis cualitativo, es decir, determinar los grupos funcionales presentes en los polvos cerámicos obtenidos.

6.7.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X corresponden a una radiación electromagnética cuya longitud de onda va desde 10 nm hasta 0,001 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$); cuanto menor la longitud de onda de los rayos X mayor es su energía y poder de penetración. Cuando los rayos X atraviesan una cristal, los átomos dispuestos de una manera regular y periódica se comportan como una red de difracción, desviando los rayos en imágenes regulares. Los registros fotográficos de esta

difracción suministran a los científicos una base para deducir muchos datos relativos a la naturaleza del cristal. Por lo tanto la disposición de los átomos en el seno de un cristal puede determinarse utilizando difracción de los rayos X; esto permite determinar la estructura del cristal. La muestra a estudiar puede ser monocristalina (un solo cristal) o policristalina (muestra en polvo). La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas presentes en una muestra.

La difracción tiene como base las interferencias ópticas que ocurren cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. En 1923 Bragg observó que las condiciones para que ocurriera interferencia constructiva de los rayos X se podían deducir considerando lo que sucedía cuando un plano simple reflejaba los rayos X (reflexión especular): cada plano se rotula utilizando una tripleta de números denominada índices de Miller. Para que haya interferencia constructiva es necesario que las ondas que interfieren tengan la misma frecuencia y estén en fase, lo que lleva a la ley de Bragg ($n\lambda = 2d\text{Sen}\theta$). Gracias a esta ley es posible determinar la distancia de separación entre planos cristalinos de la misma familia.

En este trabajo se utiliza difracción de rayos X para caracterizar los polvos cerámicos obtenidos, con el fin de determinar la estructura cristalina del compuesto, o las fases cristalinas presentes en las muestras, debido a la estrecha relación que existe entre estructura cristalina y propiedades del compuesto.

6.7.3 Análisis térmico

El análisis térmico puede ser definido como la medida de las propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura. En la práctica, sin embargo, el término análisis térmico es usado para cubrir ciertas propiedades específicas. Estas son entalpía, capacidad calorífica, masa y coeficiente de expansión térmica. El uso del análisis térmico en la ciencia de estado sólido es variado e incluye el estudio de las reacciones en estado sólido, descomposición térmica y transiciones de fase y la determinación de los diagramas de fase. Varias clases de sólidos son "térmicamente activos" de una forma u otra y pueden ser estudiados por análisis térmico.

Las dos principales técnicas de análisis térmico son *análisis termogravimétrico* (TGA), que automáticamente registra el cambio de peso de una muestra en función de la temperatura o el tiempo, y *análisis térmico diferencial* (DTA), que mide la diferencia de la temperatura, ΔT , entre una muestra y un material inerte de referencia como función de la temperatura; por esto DTA detecta cambios en el contenido de calor. Una técnica estrechamente relacionada con el DTA es la *calorimetría por escaneo diferencial* (DSC). En DSC, el equipo está diseñado para permitir una medida cuantitativa de los cambios de entalpía que ocurren en una muestra en función de la temperatura o el tiempo.

La termogravimetría es una técnica para medir el cambio de peso de una muestra en función de la temperatura o el tiempo. El resultado usualmente aparece en una gráfica continua. La muestra, generalmente unos pocos miligramos en peso, es calentada a velocidad constante, generalmente en el rango de 1 a 20°Cmin⁻¹, tiene un peso constante W_i hasta que esta comienza a descomponerse a una temperatura T_i . Bajo estas condiciones de calentamiento dinámico, la descomposición tiene lugar usualmente sobre un

rango de temperaturas, T_i a T_f y una segunda meseta de peso constante es observada por encima de T_f el cual corresponde al peso residual W_f . Los pesos W_i y W_f y la diferencia de peso ΔW son propiedades fundamentales de la muestra y pueden ser usadas para cálculos cuantitativos de los cambios de composición, etc. En contraste, las temperaturas T_i y T_f dependen de variables tales como velocidad de calentamiento, naturaleza del sólido (Por ejemplo tamaño de partícula) y la atmósfera en la que se encuentra la muestra. El efecto de la atmósfera puede ser dramático. T_i y T_f dependen de condiciones particulares del experimento, por eso, no representan necesariamente la temperatura fija para la descomposición. El análisis térmico diferencial es una técnica en que la temperatura de una muestra es comparada con la de un material inerte de referencia durante un cambio de temperatura programado. La temperatura de la muestra y la de referencia debería ser la misma hasta que algún evento térmico suceda, tal como la fusión, descomposición o cambio de la estructura cristalina de la muestra, en caso de que la temperatura de la muestra se retrase con respecto a la de referencia es un cambio endotérmico y si se adelanta es exotérmico.

En este trabajo se realiza un tratamiento térmico con el fin de realizar una curva de pérdida de peso en función de la temperatura. Para esto se toma un gramo del polvo cerámico obtenido y se lleva a una temperatura determinada con una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto. Cuando la rampa de calentamiento finaliza, la temperatura final se mantiene por espacio de 2 horas, transcurrido este periodo se inicia el enfriamiento con una velocidad de descenso de la temperatura de 5°C por minuto. Luego de que el horno, y por supuesto el polvo, están a temperatura ambiente se retira la muestra de este y se pesa. El peso final del polvo cerámico es consignado. Esta operación se repite a diferente temperatura final, tomando en cada caso un gramo de polvo cerámico. Las temperaturas a las cuales fueron llevados los polvos cerámicos fueron: 250, 350, 400, 500, 600, 700, 800, 900, y 1000°C. Las

muestras que resultan de estos tratamientos térmicos son caracterizadas con las técnicas descritas.

6.7.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Esta técnica permite la observación de estructuras ultra finas gracias a la visualización de las desviaciones que sufren los electrones cuando atraviesan la muestra de interés, sobre una pantalla fosforescente, como se indica en la figura 6-2. Con un diseño similar a un microscopio óptico, permite estudiar la organización de tejidos y células, así como la microestructura de láminas delgadas o pequeñas partículas. Además, da una rápida información de la morfología que tienen los elementos que componen una muestra. Esta microscopia tiene como aplicación la determinación de ultra estructuras, de células, bacterias, etc., localización y diagnóstico de virus, control sobre el deterioro de los materiales, tratamientos experimentales, grado de cristalinidad y morfología, defectos en semiconductores, etc. La microscopía electrónica de transmisión (MET) tiene una resolución de cerca de 2nm.

Utilizamos MET en este trabajo para poder observar la morfología y el tamaño de las partículas de los polvos cerámicos sintetizados. El polvo cerámico final es molido y luego se suspende en etanol con el fin de introducir allí las rejillas del microscopio y atrapar las partículas que observamos y que posteriormente son fotografiadas.

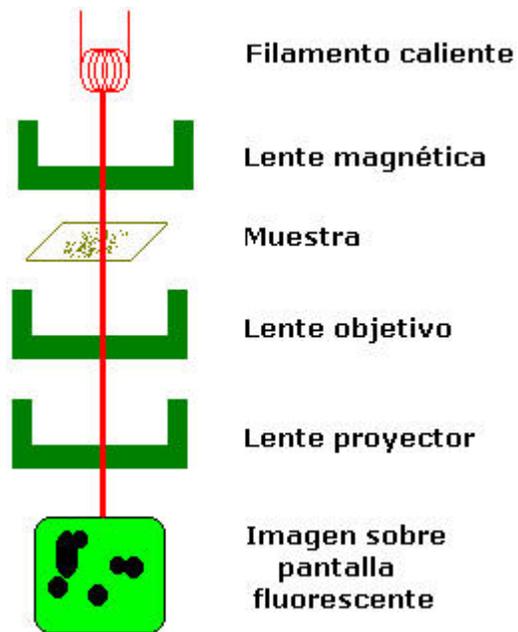


Figura 6-2 – Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. VALORACION POTENCIOMETRICA

Las curvas de valoración potenciométrica constituyen un medio de control del proceso de síntesis, además de dar información sobre el desarrollo de las diferentes etapas del proceso. El control que se tiene sobre el pH del sistema es una de las características del método de precipitación controlada (MPC), ésta es una variable que nos garantiza la reproducibilidad del proceso. Cuando disolvemos la sal metálica en agua en continua agitación esperamos a que el pH se estabilice para iniciar la adición del hidróxido de amonio. Durante la adición de la base se realiza el registro continuo de la evolución del pH del sistema y se implementó un despliegue gráfico en tiempo real del mismo a través del computador gracias al software que se desarrolló en este trabajo para este fin (en el anexo A se indican con detalle las características del software elaborado). Luego de realizar diferentes ensayos, para garantizar la formación de fase sólida en el seno de la disolución variando la concentración de precursor, se toma la decisión de trabajar con dos concentraciones diferentes, 0.1 y 0.3M para garantizar una cantidad suficiente de producto; además el pH final de trabajo se fijó en 9.0.

7.1.1 Concentración 0.1M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

Se emplearon 6.445g de oxiclورو de circonio, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ disueltos en 200mL de agua destilada y desionizada para obtener una concentración en el sistema de 0.1M. El pH inicial del sistema fue de 1.3 y la solución es

totalmente incolora y transparente; con la adición del hidróxido de amonio, a una velocidad de 0.02mL cada 15 segundos se lleva lentamente el sistema hasta el pH final pre-determinado. La adición del agente precipitante se realizó automática y periódicamente empleando el software desarrollado que se indica en el anexo B. La figura 7-1 ilustra la curva de valoración potenciométrica obtenida para una concentración de 0.1M de precursor. El proceso se realizó varias veces y las curvas que se obtuvieron son similares lo que garantiza la reproducibilidad del mismo.

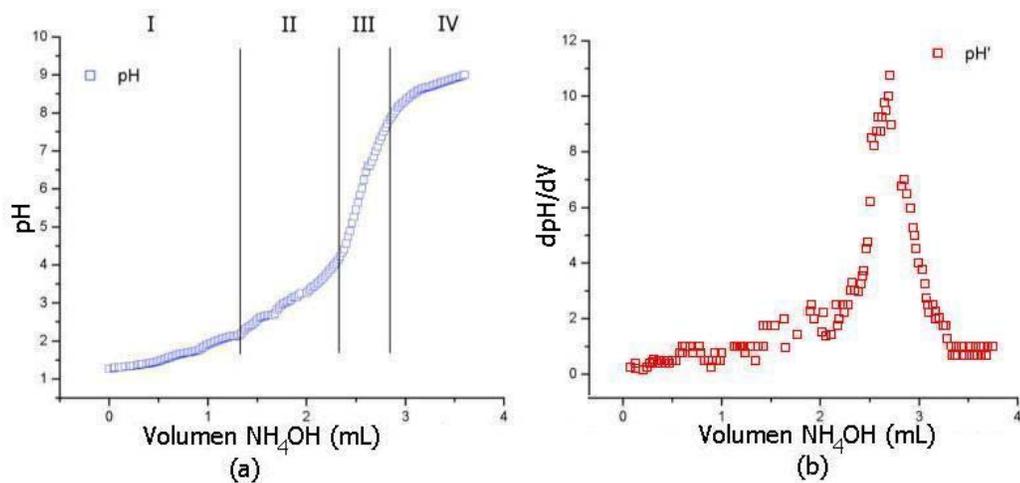


Figura 7-1 – (a) curva característica de valoración potenciométrica para una concentración de 0.1M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y las diferentes zonas definidas. (b) curva de la variación del pH con respecto al volumen.

Inicialmente la solución se deja alrededor de 5 minutos durante agitación hasta que el pH se estabilice y se pueda iniciar el proceso de precipitación. Posteriormente se inicia la precipitación adicionando el hidróxido de amonio, (NH_4OH). Se observa que inicialmente se forman pequeños grumos blancos en la solución transparente. A medida que se avanza en la adición del precipitante, la cantidad de estos pequeños grumos aumenta lo que debe favorecer la formación de "clusters". Al continuar con la adición del hidróxido de amonio, y cuando el pH ha aumentado hasta un valor de 2.3, los pequeños grumos se convierten en partículas más pequeñas y la solución toma un color opaco. La temperatura de la solución aumenta en un grado

centígrado. Cuando el valor de pH se encuentra entre de 3 y 3.2 la solución se torna más opaca, casi blanca, y la cantidad de partículas deba de aumentar considerablemente dado el aspecto turbulento de la suspensión coloidal obtenida; la temperatura continua aumentando de forma lineal.

Cuando el valor de pH llega a 4.5 la solución inicia un aumento brusco de pH alcanzando un valor promedio de 7.5 a medida que se adiciona el NH_4OH . En esta zona la solución se torna completamente blanca y se observa un aumento considerable de la fase sólida presente en el seno de la solución, se puede apreciar ya el gel conformado. Continuando con la adición del hidróxido, hasta alcanzar un valor de pH 9 en el sistema la suspensión continua siendo blanca. En este momento cesa la adición del NH_4OH y se deja durante 5 minutos para que estabilice el sistema. Si esto no ocurre, porque el pH disminuye, se adiciona precipitante para alcanzar un pH 9.0.

Cuando se deja de agitar, se aprecia en el sistema pequeñas partículas en suspensión las cuales comienzan a sedimentar en el fondo del vaso, lográndose apreciar la fase sólida en el fondo y líquida en la parte superior por separado. La fase sólida ocupa aproximadamente el 40% del volumen total.

Considerando el comportamiento de la curva de valoración potenciométrica de la figura 7.1, se pueden determinar cuatro zonas (los límites de las zonas se establecen de manera cualitativa y tratan de demarcar tendencias de la curva). En la primera zona la variación del pH del sistema ocurre muy lentamente, alto consumo de OH^- por el sistema, de manera lineal. La segunda zona presenta un mayor aumento del pH y en la tercera se presenta un abrupto cambio del pH. En la cuarta zona se alcanza la saturación del sistema. De acuerdo al comportamiento de la curva en cada zona se puede extraer alguna información de lo que ocurre en el sistema. Durante las dos

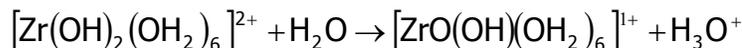
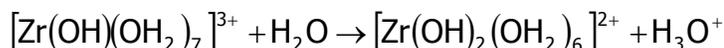
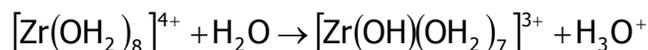
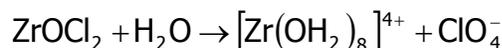
primeras zonas deben desarrollarse las reacciones de hidrólisis y condensación de las especies hidratadas de circonio dado el alto consumo de OH^- que deben neutralizar los H^+ que se generan de las reacciones (Ver la ecuación 5.2 y 5.4). En la tercera zona los "embriones", aglomeraciones de las especies polinucleares de circonio, alcanzan su tamaño crítico y nuclean; los núcleos comienzan a crecer. En la cuarta zona los núcleos comienzan a experimentar efectos de desgaste químico y disolución y empiezan a formar los aglomerados de estas partículas primarias; los flocúlos que se forman pueden sedimentarse ocasionando una separación de fases líquido – sólido.

Al disolverse la sal de circonio se puede formar, como principal especie presente en el sistema, iones hidratados de circonio $[\text{Zr}(\text{OH}_2)_8]^{4+}$, ya que el número de coordinación del circonio es 8⁽¹⁶⁾. Considerando la carga formal del Zr^{4+} , y refiriéndola a la gráfica de la figura 5.4, se deben esperar en el sistema complejos hidroxilo y oxo – hidroxilo de circonio más que el complejo octa – acuoso indicado anteriormente. En la tabla 7.1 se encuentran posibles complejos que el circonio puede formar durante la hidrólisis y el cálculo de la electronegatividad promedio del complejo y las cargas parciales de cada especie presente de acuerdo al modelo de carga parcial.

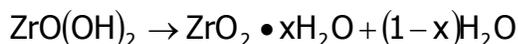
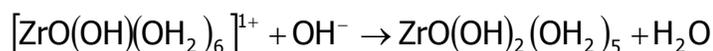
Tabla 7.1 – Posibles complejos formados por el circonio durante la hidrólisis.

Nº	Complejo	$\bar{\chi}$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\delta(\text{O})$	$\delta(\text{H})$	$\delta(\text{Zr})$	$\frac{\delta(\text{OH})}{\delta(\text{O}) + \delta(\text{H})}$	$z = \sum_i \delta_i$
1.	$[\text{Zr}(\text{OH}_2)_8]^{+4}$	2.76	0.12	-0.29	0.33	0.95		3.91
2.	$[\text{Zr}(\text{OH})(\text{OH}_2)_7]^{+3}$	2.70	0.097	-0.31	0.30	0.91	-0.01	2.93
3.	$[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{+2}$	2.64	0.69	-0.33	0.27	0.87	-0.06	2.01
4.	$[\text{Zr}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_5]^{+1}$	2.57	0.037	-0.36	0.23	0.82	-0.13	0.93

Conociendo este comportamiento del circonio y por el cálculo del número de ligandos hidroxilo presentes en un complejo acuo – hidroxilo según la ecuación (5.9) aplicada a nuestro sistema, se puede plantear los siguientes mecanismos de hidrólisis, ya que este toma un valor cercano a 2.



En la anterior reacción se puede observar la gran cantidad de liberación de iones H^+ por esta razón el valor del pH inicial de nuestro sistema es bajo. Cuando se adiciona la base se inicia un proceso para formar el óxido hidratado a partir de los complejos formados por la hidrólisis de acuerdo al siguiente mecanismo.



Entonces la formación del óxido hidratado esta precedida por la formación de un hidróxido. La transformación de este hidróxido a un hidruro óxido tiene lugar rápida e irreversiblemente, tanto que en la práctica el precipitado no es hidróxido⁽³²⁾. Una posible estructura final para el hidruro de óxido de circonio se representa en la figura 7-2.

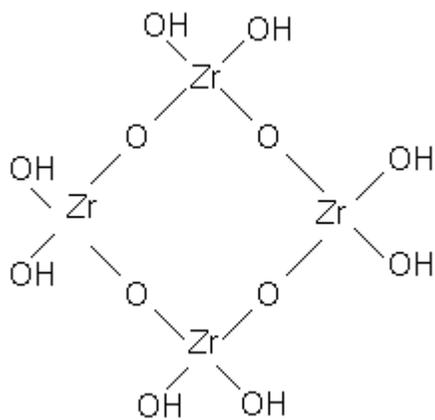


Figura 7-2 – Posible estructura para el hidruro de circonia.

7.1.2 Concentración 0.3M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

Para obtener la concentración de 0.3M, en 200mL de agua se empleó 19.335g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Este sistema presentó un pH inicial promedio de 1.0, un poco más bajo que el del sistema descrito anteriormente, con la misma velocidad de adición del hidróxido de amonio es llevado hasta pH 9.0. Este sistema, debido a su concentración de precursor mayor, requiere alrededor de un minuto más para que se establezca el pH inicial. La figura 7-3 ilustra la curva característica de valoración potenciométrica obtenida para la concentración 0.3M de precursor. El comportamiento general es similar al que se observó para la concentración de 0.1M, pero fue necesario adicionar más cantidad de agente precipitante, la velocidad de suministro es igual a la utilizada en el sistema anterior.

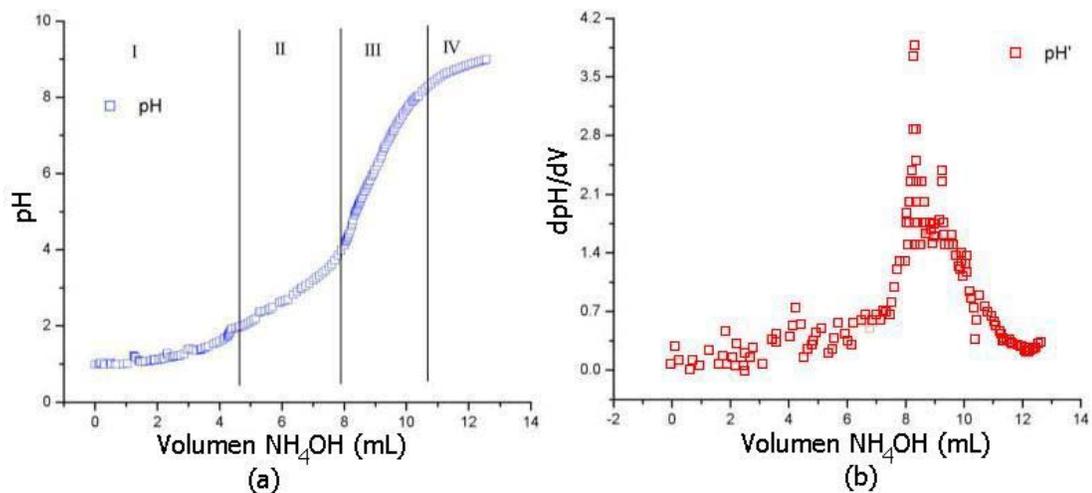


Figura 7-3 – (a) curva característica de valoración potenciométrica para una concentración de 0.3M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y las posibles zonas del proceso. (b) Curva de la variación del pH con respecto al volumen para determinar los puntos de equivalencia.

Cuando el oxiclورو de circonio se adicionó al agua éste se disuelve, pero no tan rápido como en una concentración 0.1M, a un pH de 1.3 y aun se observaba precursor en suspensión, sin embargo continuando con la agitación se permitió alcanzar el pH de 1.0 y en ocasiones hasta 0.85, donde se estabilizó, sin presencia de partículas de precursor en la solución.

Se adiciona el hidróxido de amonio a la misma velocidad 0.02mL cada 15 segundos y de manera inmediata se formaron pequeños grumos, en esta ocasión más grandes que para la concentración anterior. El aumento de pH es más lento.

Durante la precipitación fue necesario tener especial cuidado con el electrodo del pH metro y del conductímetro así como con la manguera del dosificador, ya que como la cantidad de precipitado en esta concentración es mucho mayor; este tiende a acumularse en estos elementos ocasionando que la solución, aún en agitación, no sea homogénea.

Cuando el pH alcanza el valor de 1.1 se pudo observar una cantidad de partículas en la solución similar a una tormenta de copos de nieve, aunque se mantuvo algo transparente. Cuando el pH alcanza el valor de 3.5 la solución se torna totalmente blanca y sobre toda la superficie de la suspensión se observa una pequeña película de fase sólida.

Se observa un rápido aumento de pH entre los valores 4 - 8, también se observa un aumento en la cantidad de fase sólida presente en el sistema y la capa de la superficie se torno más gruesa. Al alcanzar el valor de pH final el sistema parece estar sobresaturado por la gran cantidad de fase sólida presente.

Al detener la agitación y dejar el sistema en reposo durante un tiempo suficiente para que se separe la fase sólida de la líquida, la primera ocupó entre el 50 y 60% del volumen total.

Para los sistemas descritos anteriormente (0.1M y 0.3M) se registran diferentes curvas de valoración potenciométrica, con el fin de verificar la reproducibilidad del proceso. Al comparar las curvas, para cada concentración, se observa superposición de estas, lo cual garantiza que nuestro proceso es reproducible.

7.2. VALORACION CONDUCTIMETRICA

Al igual que las curvas de valoración potenciométrica, las curvas de valoración conductimétrica permiten garantizar la reproducibilidad del proceso, además también se pueden utilizar como un control sobre el proceso al llevar un registro continuo y graficado en tiempo real empleando el software desarrollado para esta tarea, tal como se indica en el anexo C. Estas

curvas de valoración conductimétrica se obtuvieron simultáneamente con las curvas potenciométricas.

En el anexo D se encuentra información acerca del software supervisor que se encarga de integrar todas las tareas de adquisición de las medidas de pH, conductividad y temperatura, así como el control sobre el dosificador de hidróxido de amonio y el despliegue gráfico en tiempo real de los datos adquiridos.

7.2.1. Valoración conductimétrica del sistema [0.1M]

Cuando se comienza el proceso de precipitación se inicia el registro de la conductividad específica, el valor inicial para esta concentración se encontró en el rango de 18 a 19 mS/cm. En la figura 7-4 se ilustra la curva característica de la conductividad específica para el sistema 0.1M. Se obtuvieron varias curvas de valoración potenciométrica, para cada concentración, que al compararlas permiten garantizar la reproducibilidad del proceso, ya que ellas se superponen; las pequeñas diferencias se deben a la variación de la concentración del NH_4OH y a fluctuaciones de la temperatura.

La curva de la figura 7-4 presenta tres zonas bien definidas. La primera, disminución de la conductividad específica al adicionar NH_4OH , tiene un comportamiento de valoración de un ácido fuerte con una base débil. Luego se presenta una región de transición para alcanzar la segunda zona; en esta zona representa la valoración de un ácido débil con una base débil. La última zona corresponde a la saturación del sistema.

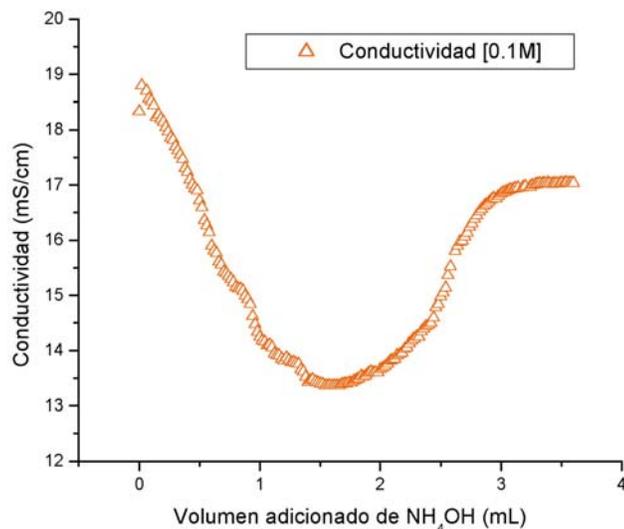


Figura 7-4 – Curva característica de valoración conductimétrica a para una concentración de 0.1M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

7.2.2 Valoración conductimétrica del sistema [0.3M]

Cuando se inicia la precipitación el sistema tiene como conductividad específica presentó un valor entre 49 y 51mS/cm. En la figura 7-5 se ilustra la curva característica de conductividad específica obtenida para un sistema de concentración 0.3M. Debido a la forma que tiene el electrodo que mide la conductividad y la gran cantidad de precipitado que se forma en el sistema, se suelen presentar ciertas zonas donde no ocurren variaciones de la conductividad generando una lectura errónea de este parámetro, sin embargo limpiando regularmente el electrodo durante el registro de datos, se pueden obtener curvas como la de la figura 7-5; repitiendo varias veces el proceso se obtuvieron curvas similares a las de la figura 7-5 lo que garantiza la reproducibilidad del proceso.

La curva de la figura 7-5 es similar a la de la figura 7-4 salvo las irregularidades que se presentan en la segunda zona; en la primera fase se

hace evidente la gran cantidad de precipitante y por lo tanto la alta policondensación del gel que sería la causa de las irregularidades de esta parte de la curva.

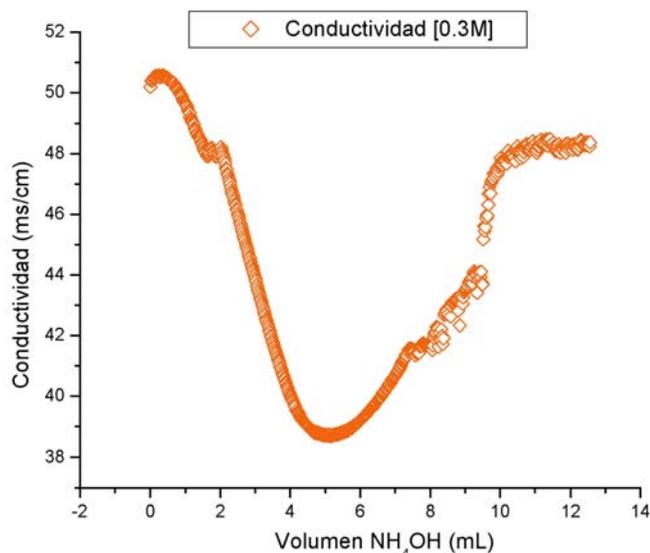


Figura 7-5 – Curva característica de valoración conductimétrica para una concentración de 0.3M de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Contando con las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica se procede a aplicar a las primeras el método de la primera derivada se encuentra el punto, o puntos, de equivalencia tanto para el sistema de 0.1M como para el de 0.3M y el método de las tangentes a las segundas para corroborar los valores de los puntos de equivalencia anteriores. En las figura 7-1(b) y 7-3(b) se ilustran las curvas de la primera deriva del pH con respecto al volumen para los sistema de 0.1M y 0.3M respectivamente.

Con la obtención de la curva que representa la primera derivada para los dos sistemas se pudo determinar la ubicación del pico intenso que representa el punto de inflexión de cada una de las curvas de valoración potenciométrica, el pico se encuentra ubicado en el punto de inflexión a un pH de 5,3 para el sistema 0.1M de

precursor y para el sistema 0.3M se encuentra alrededor de 4,5. Estos dos valores de pH corresponden al pH de equivalencia (pH_E). Empleando el método de las tangentes para las curvas 7-4 y 7-5 se determinaron otros valores de pH (pH_P), que nos permiten la determinación de las distintas regiones que se presentan en las curvas y que se ilustran en la figuras 7-1(a) y 7-3(a) para los dos sistemas. La tabla 7.2 muestra los valores más importantes del pH y la conductividad específica, K , para los sistemas estudiados.

Tabla 7.2 – Puntos característicos de la precipitación para los sistema 0.1M y 0.3M

Concentración (M)	pH_O	K_O (mS/cm)	pH_{P1}	pH_{P2}	pH_E	pH_F
0.1	1.3	19	1.5	3.2	5.3	9.0
0.3	1.0	49	1.2	2.6	4.5	9.0

Cuando se detiene el proceso al llegar a un valor de pH en el centro del Plateau (pH_P), correspondiente a cada una de las dos etapas iniciales del proceso, tanto como para el sistema 0.1M como 0.3M, la cantidad de precipitado es muy poca lo cual dificulta la obtención de material sólido para su caracterización. Por esta razón se tomó el pH de equivalencia y el pH final de ambos sistemas como puntos de detección del proceso como se indica en la tabla 7.3, para obtener la muestra sólida.

Tabla 7.3 – Puntos finales para muestras de trabajo

Concentración (M)	pH_E	pH_F
0.1	5.3	9.0
0.3	4.5	9.0

Al finalizar el proceso de precipitación, las muestras se dejaron en el "líquido madre" durante 24 horas; al final de este periodo de tiempo se midió el pH y no se nota un cambio significativo de este parámetro. La muestra obtenida se somete a un tratamiento para eliminar el solvente en el rota – evaporador. Utilizando este proceso se pudo extraer la mayor cantidad de líquido; el sólido húmedo residual se

llevo al horno y se somete a tratamiento térmico a 70°C para secarla; al final del proceso se obtuvo un polvo cerámico que se utiliza para realizar la caracterización de los mismos. Las muestras que se les realiza redispersión se desarrollaron simultáneamente, se hicieron tres muestras de una concentración determinada hasta un pH dado y a cada una se le realizó una redispersión diferente, luego de realizar la redispersión la muestra es secada y el polvo cerámico es caracterizado.

7.3. CARACTERIZACION DE LOS POLVOS CERÁMICOS

Luego de que se realiza la precipitación, y los distintos procesos de redispersión, la muestra se seca para obtener los polvos cerámicos correspondientes a los cuales se les realiza diferentes tipos de caracterización: con difracción de rayos X para obtener las fases cristalinas presentes, espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier para conocer los grupos funcionales existentes en las muestras, microscopía electrónica de transmisión para determinar el tamaño y morfología de las partículas, y análisis térmico.

7.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier

Los polvos cerámicos también se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y así se pudo comparar el espectro obtenido de los polvos sintetizados, con el espectro patrón del óxido de circonio que se ilustra mas adelante en la figura 7-8. En las figuras 7-6 y 7-7 se ilustran los espectros infrarrojo para las muestras de concentración 0.1M y 0.3M respectivamente a diferentes pH.

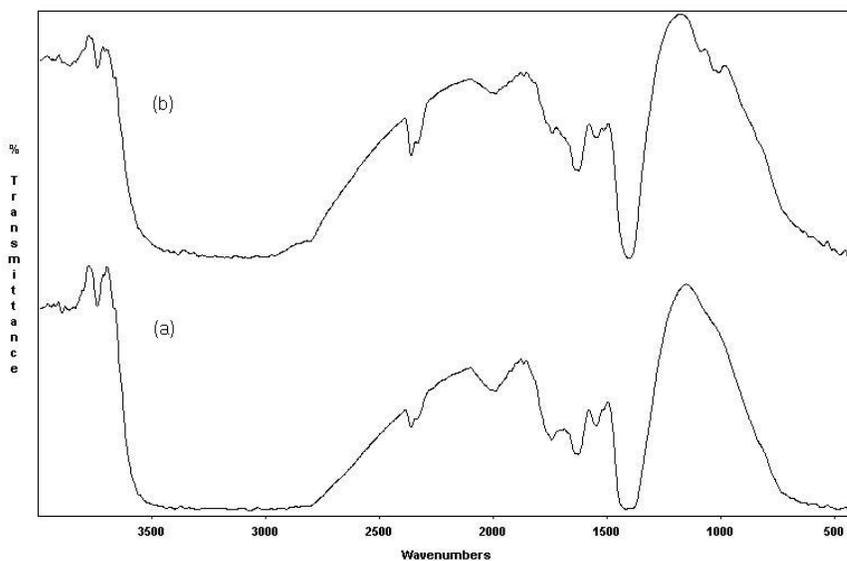


Figura 7-6 – Espectro infrarrojo para muestra de concentración 0.1M. (a) a pH 9.0 y (b) a pH de equivalencia 5.3.

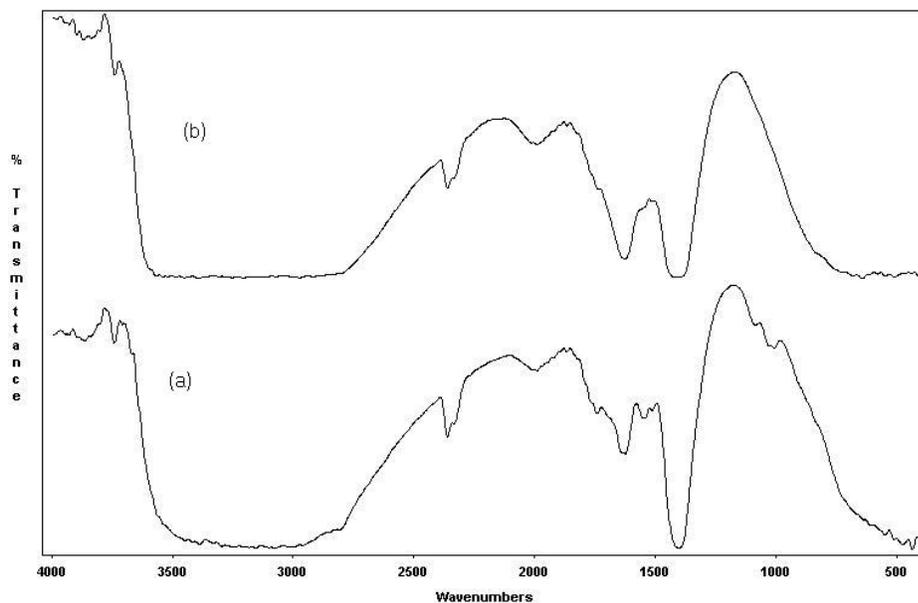


Figura 7-7 – Espectro infrarrojo para muestra de concentración 0.3M. (a) a pH 9.0 y (b) a pH de equivalencia 4.5.

Los espectros infrarrojos obtenidos de las cuatro muestras son similares y al igual que sucede con los difractogramas no se observan cambios muy notables al pasar de una concentración y pH a otro. Los modos de vibración de interés se encuentran a 832, 515 y 450 cm^{-1} que corresponden a

vibraciones Zr - O. Existe una banda alrededor de 1100cm^{-1} para grupos MO-H de forma muy general, la cual se puede apreciar en los espectros. En la tabla 7.4 se resume la ubicación de algunas vibraciones del ZrO_2 .

Tabla 7.4 – Vibraciones importantes para el ZrO_2

Tipo de vibración	Número de onda (cm^{-1})
O - Zr - O	832, 515, 450 – 480
ZrO - H	1100, 3700 – 3750
Zr – OH ₂	1600 – 1650, 600 – 1100
ZrN - H ₃	1600 – 1780, 1100 – 1330

En la figura 7-8 se puede apreciar la comparación de los espectros infrarrojos obtenidos de las muestras y un espectro infrarrojo tomado a óxido de circonio. En esta figura también se ilustran ciertas bandas que son de interés además, se puede observar que una banda alrededor de 1750cm^{-1} que pertenece a vibraciones ZrN - H₃⁽²³⁾ es mucho más evidente en las muestras preparadas que en la de óxido de circonio, asimismo una banda por encima de 3500cm^{-1} correspondiente a una vibración ZrO - H⁽²⁴⁾ es más evidente en las muestras preparadas que en el óxido de circonio ya que durante el proceso de síntesis realizado es posible la formación de grupo hidroxilo como complejos intermediarios para obtener circonia. Las bandas presentes a 1400 y 1550cm^{-1} han sido atribuidas a un segundos armónicos de vibraciones OH⁽²⁵⁾.

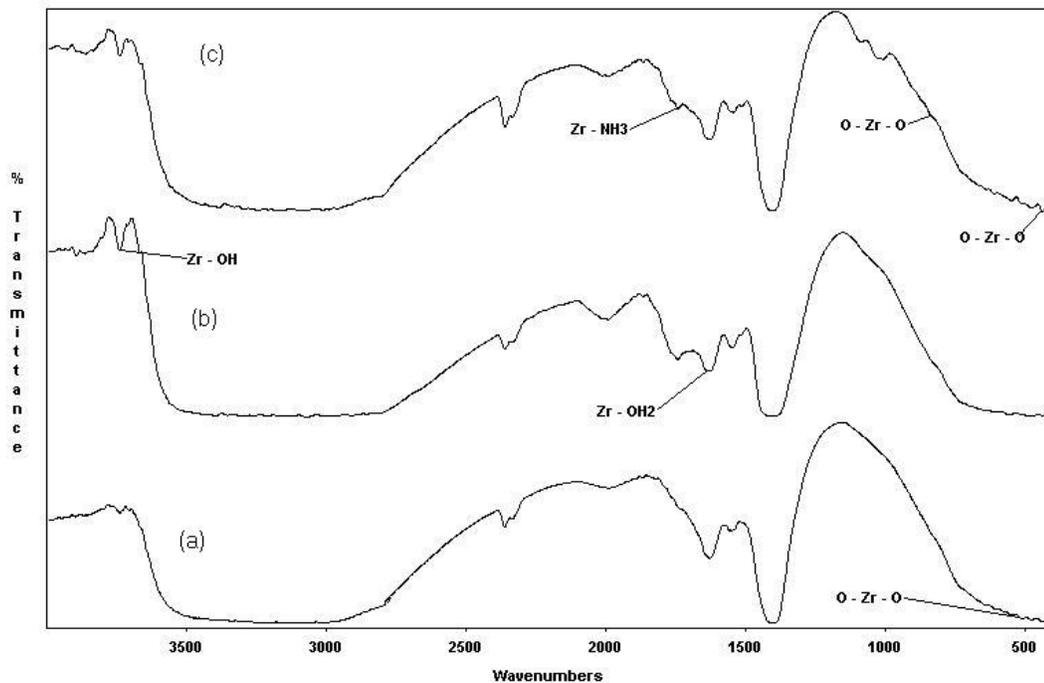


Figura 7-8 – Espectros infrarrojo. (a) óxido de circonio, (b) muestra 0.1M pH 9.0 y (c) muestra 0.3M pH 9.0.

7.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los polvos cerámicos fueron caracterizados utilizando difracción de rayos X con el fin de determinar las fases cristalinas presentes y su evolución con los tratamientos realizados, ya que dichas fases determinan la funcionalidad del dispositivo que se pueda conformar con ellos. También se empleó esta técnica de caracterización para observar la evolución de las fases cristalinas cuando se realizaron en tratamientos térmicos. Todos los difractogramas obtenidos en este trabajo se realizaron a temperatura ambiente. En la figura 7-9 se indican los difractogramas correspondientes a muestras de concentración 0.1M y 0.3M a pH de equivalencia y final.

En los difractogramas de la figura 7-9 se puede observar que tanto para la concentración 0.1M, como para la concentración 0.3M las principales fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos es la ortorrómbica⁽³⁹⁾ y la

monoclínica⁽⁴⁰⁾ del ZrO_2 . También aparecen picos de una fase que no se pudo identificar y que pueden pertenecer a la presencia de complejos formados entre el circonio y grupos amino durante la precipitación. También se observa que el pH de obtención de la muestra no influye sobre la fase cristalina que se forma en el polvo cerámico; esto es confirmado por los cuatro difractogramas de la figura en los que no se observan cambios significativos con respecto a la ubicación de los picos.

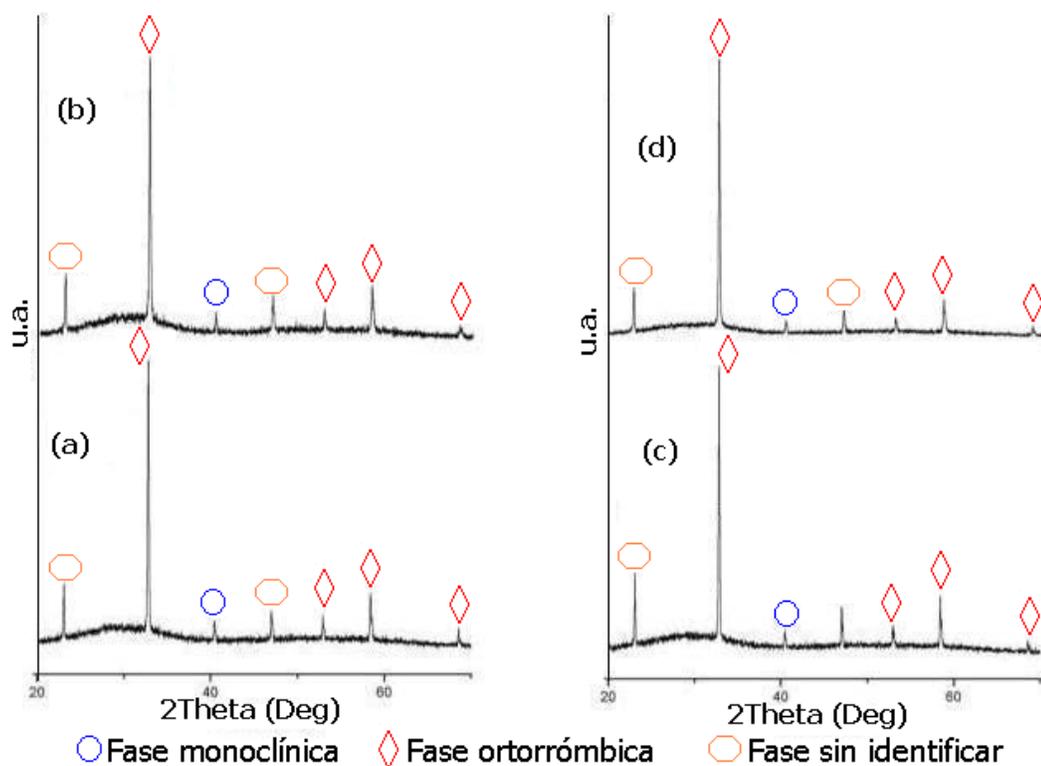


Figura 7-9 – Difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de polvos cerámicos, al final de la precipitación, para una concentración de: (a) [0.1M] hasta pH_E 5.3, (b) [0.1M] a pH_F 9.0, (c) [0.3M] a pH_E 4.5 y (d) [0.3M] a pH_F 9.0.

Esta fase ortorrómbica tampoco se ve alterada cuando la muestra es sometida a procesos de redispersión. En la figura 7-10 se indican los difractogramas para una muestra con concentración 0.1M de precursor, obtenida a pH 9.0 a la cual se le realizaron procesos de redispersión con una combinación 50:50 de agua – etanol y se secó.

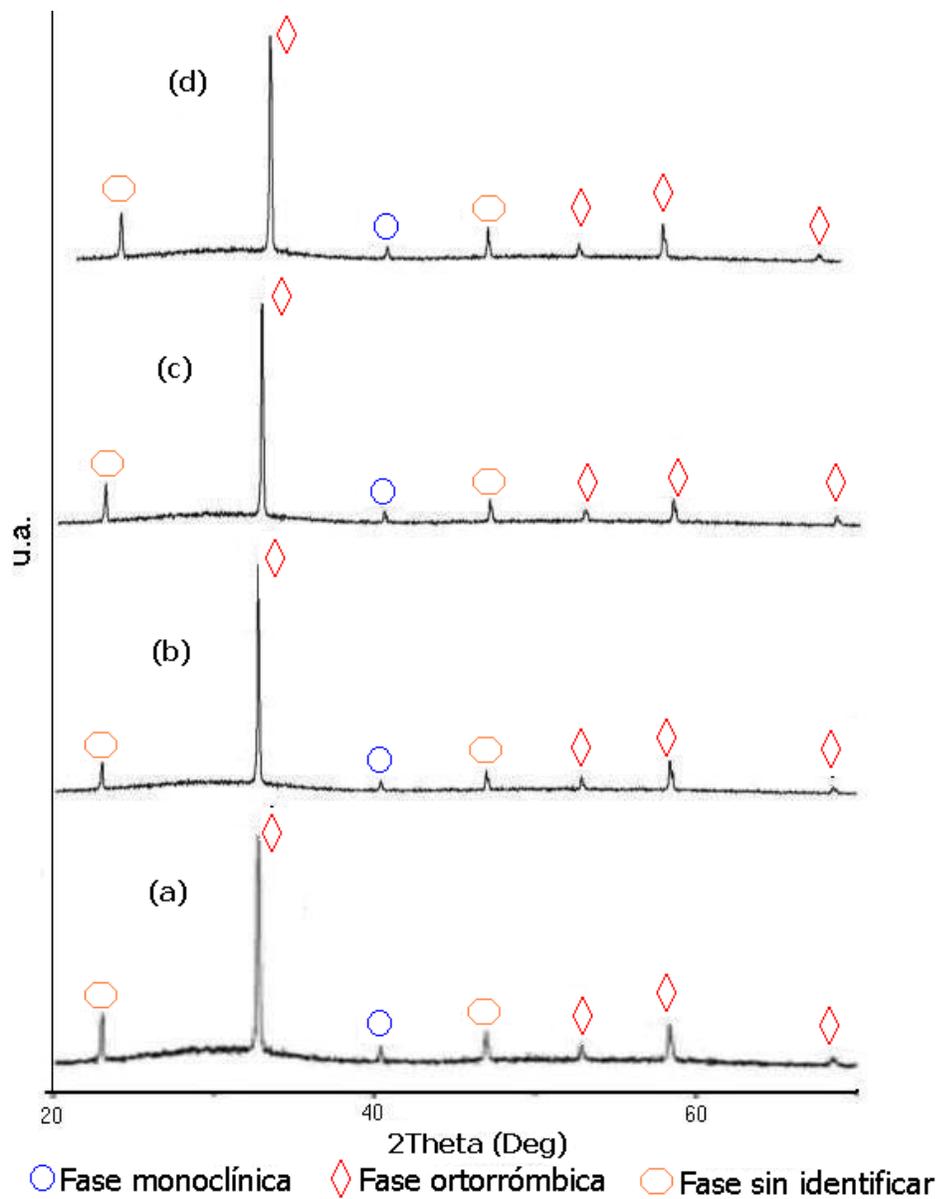


Figura 7-10 – Difractogramas a temperatura ambiente para polvos cerámicos de una muestra 0.1M a pH 9.0 con redispersión en una solución 50:50 de agua etanol. (a) sin redispersión, (b) 1 redispersión, (c) 2 redispersiones y (d) 3 redispersiones.

La secuencia de difractogramas de la figura 7-10 tomados durante cada etapa del proceso de redispersión, muestra que este no afecta la estructura cristalina del polvo cerámico final, como si se observa en otros sistemas⁽³¹⁾. En la figura 7-11 se ilustran los difractogramas para muestras sólidas obtenidas de un sistema con una concentración de 0.1M de precursor a pH

9.0. Los difractogramas corresponden a muestras a las cuales se les realiza el proceso de redispersión con los tres tipos de solventes empleados para tal fin en el presente trabajo, y posteriormente secadas.

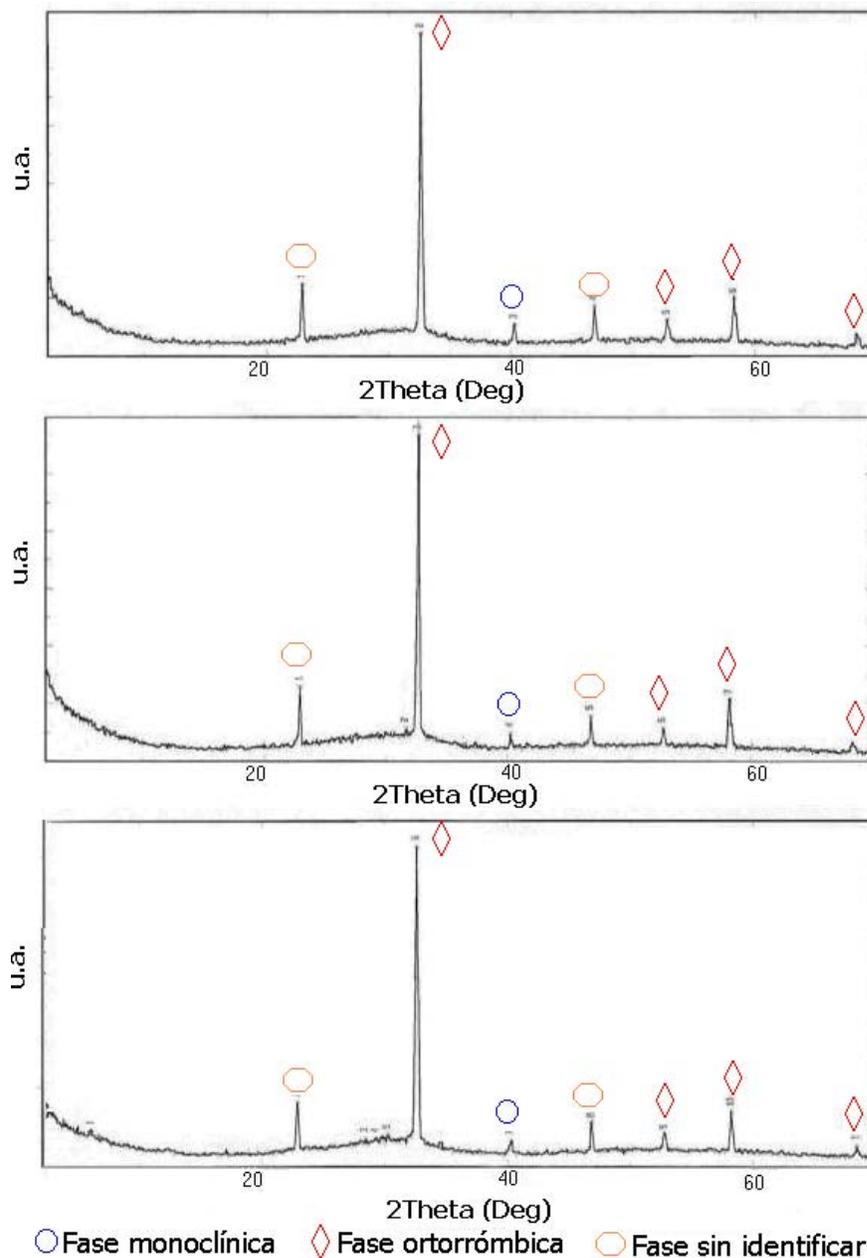


Figura 7-11 – Difractogramas para muestra 0.1M pH 9.0 con diferentes redispersión. (a) agua, (b) solución 50:50 de agua-etanol y (c) etanol.

Los difractogramas son similares, lo que lleva a la conclusión de que el solvente utilizado para el proceso de redispersión de la muestra no afecta la

estructura cristalina del polvo cerámico. Algo similar sucedió con los cuatro tipos de muestras que se estudiaron durante el desarrollo de este trabajo variando la concentración inicial de oxiclورو de circonio y el pH de obtención de la fase sólida.

Además de las redispersiones realizadas a las muestras también se hace tratamientos térmicos a los polvos cerámicos obtenidos y se les realiza difracción de rayos X. Como se observa en los difractogramas anteriores la fase cristalina predominante en los polvos cerámicos que no tienen tratamiento térmico es la ortorrómbica, sin embargo cuando los polvos cerámicos resultado de la precipitación y sin procesos de redispersión son tratados a 250°C por dos horas se puede apreciar que estos sufren una transformación de su estructura cristalina pasando a ser amorfo aunque conserva algunos rasgos de la estructura ortorrómbica. Cuando se realiza tratamiento térmico a 700°C por 2 horas se observa que estos polvos cerámicos nuevamente sufren una transición de fase presentando una combinación de estructura cúbica⁽⁴¹⁾ y tetragonal⁽⁴²⁾ con rastros de estructura monoclinica, pero al efectuar un tratamiento térmico a 1000°C los polvos cerámicos presentan una estructura monoclinica como fase predominante.

Este comportamiento se resume en la tabla 7.5 y los difractogramas se muestran en la figura 7-12 para un muestra de concentración 0.3M y pH 4.5.

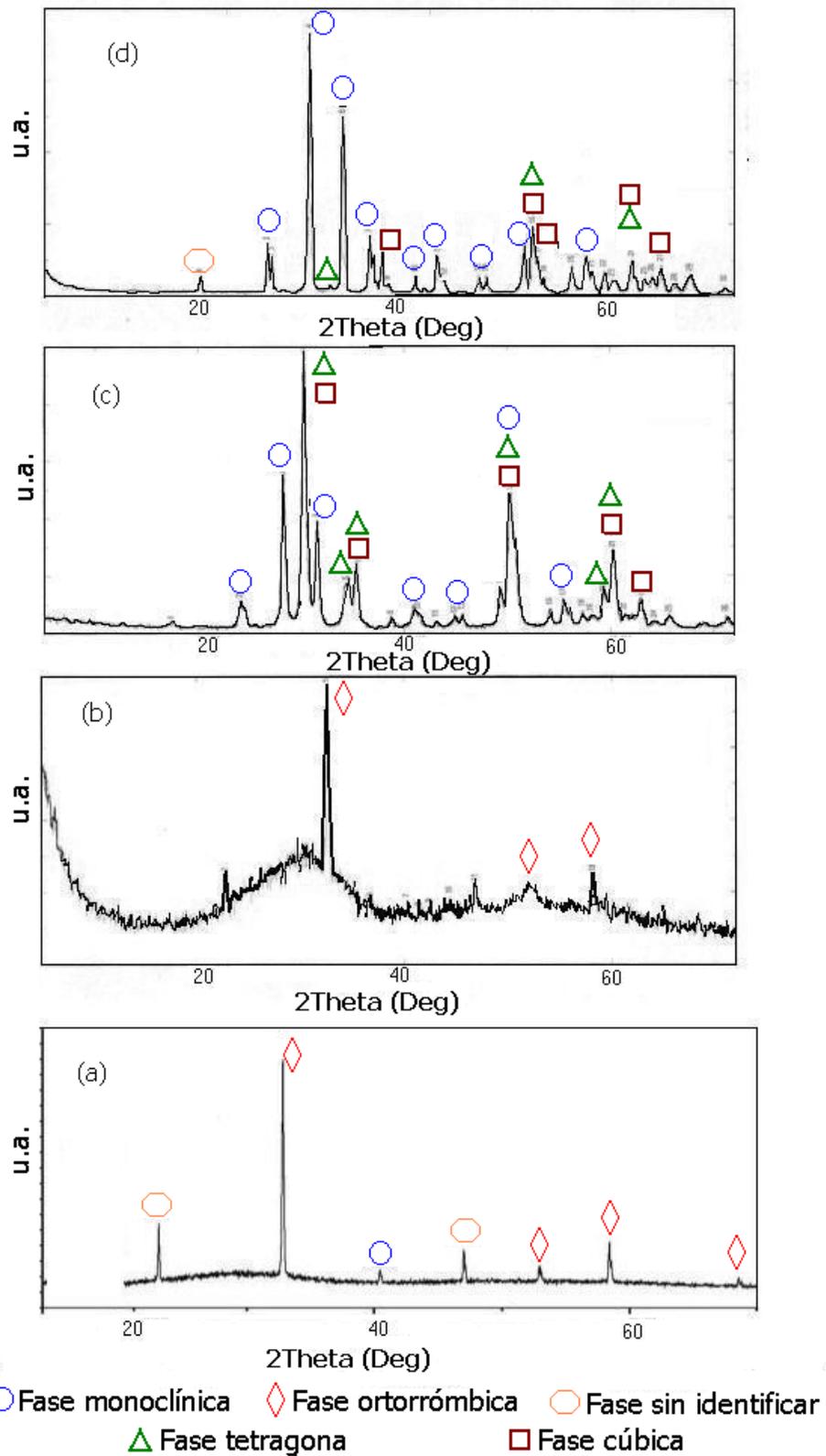


Figura 7-12 – Difractogramas para una muestra 0.3M pH 4.5 con tratamiento térmico por dos horas. (a) sin tratamiento, (b) 250°C, (c) 700°C y (d) 1000°C

Tabla 7.5 – Estructuras cristalinas de acuerdo al tratamiento térmico

Tratamiento térmico por 2 horas (°C)	Estructura cristalina Predominante
25	Ortorrómbica
250	Amorfa
700	Cúbica – Tetragonal
1000	Monoclínica

Los polvos cerámicos que se obtienen luego de adicionar el hidróxido de amonio y secar contienen moléculas de agua las cuales favorecen la estructura cristalina ortorrómbica a temperatura ambiente, como se observó en la figura 7-9, y que deja de ser estable al realizar un tratamiento térmico a 250°C debido a la pérdida de dichas moléculas. Los polvos cerámicos sufren de nuevo una transformación cristalina aplicando tratamientos térmicos a 700°C y 1000°C como se resumieron en la tabla 7.5. El estudio de la transformación de fase ortorrómbico – amorfo da lugar a trabajos futuros cuyo objetivo sea el estudiar con más detalle esta transición no esperada.

Las transformaciones cristalinas descritas en la tabla 7.5 se presentan de forma similar en las muestras de 0.1M y pH's 9 y 5.3, además para la muestra de 0.3M y pH 9 sucede lo mismo. Para todas las muestras con los tres tipos de redispersión este comportamiento también se repite, es decir, los polvos cerámicos a temperatura ambiente presentan una estructura cristalina ortorrómbica, a 250°C son amorfos, a 700°C presentan una combinación de estructuras cristalinas cúbica, tetragonal con rastros de monoclinica y a 1000°C tienen una estructura cristalina monoclinica predominante independientemente de la concentración, el pH final y del tipo de redispersión.

La muestra 0.3M y pH 4,5 con tratamiento térmico a 700°C presenta como fase predominante una estructura cristalina cúbica la cual favorece las propiedades eléctricas del material como conductor iónico para la fabricación de sensores de gas, por esta razón este sistema se utilizará para doparlo con el óxido de itrio (Y_2O_3) con el fin de estabilizar la estructura cúbica y lograr que esta sea la única fase presente en el polvo cerámico.

Con el fin de estabilizar la estructura cúbica de los polvos cerámicos se empleo el óxido de itrio comercial, el cual se adicionó en cantidades de 8% y 9% en peso. Se tomaron los polvos cerámicos y se mezclaron realizando durante 5 horas tratamiento mecánico con un molino planetario. Parte del polvo cerámico obtenido fue tratado térmicamente a 700°C por dos horas y analizado por difracción de rayos X el resultado se muestra en la figura 7-13.

Para esta parte del trabajo se tomaron dos muestras cuyas características se indican en la tabla 7.6. El objetivo de tomar dos muestras diferentes es observar el comportamiento de sus características particulares cuando son dopadas con óxido de itrio. La primera muestra se eligió por las propiedades morfológicas que presenta como se puede observar mas adelante en la figura 7-17 y la segunda muestra porque esta presentaba como fase predominante la estructura cristalina cúbica de la circonia.

Tabla 7.6 – Características de las muestras usadas para la adición de itria.

Muestra	Características
1	[0.1M] – pH 9.0 – Lavado 50:50
2	[0.3M] – pH 4.5

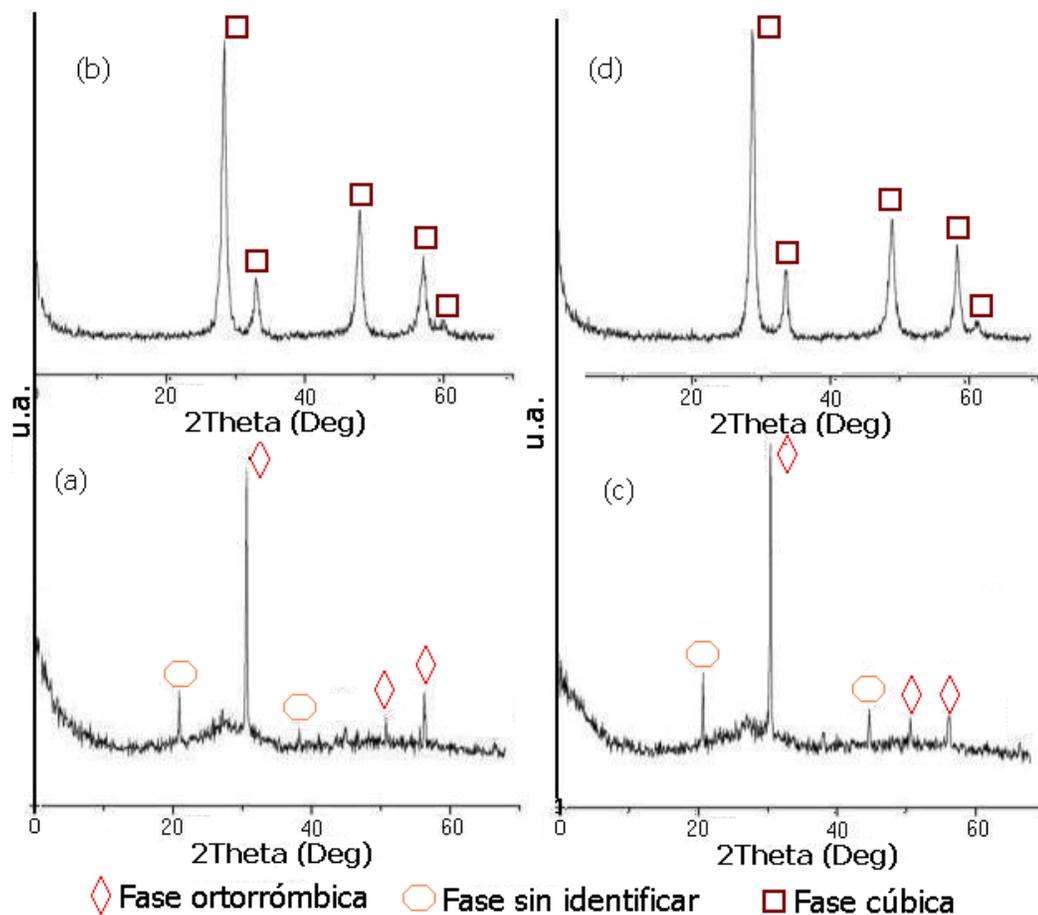


Figura 7-13 – Difractogramas de muestras con 8 % de itria tomados a temperatura ambiente. (a) 0.1M pH 9.0 redispersión 50:50, (b) 0.1M pH 9.0 redispersión 50:50 con tratamiento térmico a 700°C, (c) 0.3M a pH 4.5 y (d) 0.3M pH 4.5 con tratamiento térmico a 700°C.

De acuerdo a los difractogramas mostrados en la figura 7-13 se puede observar que para las dos muestras de interés la adición de 8% en peso de óxido de itrio no altera la estructura cristalina del polvo cerámico, sin embargo cuando se hace un tratamiento térmico a 700°C se observa una transición de fase de la estructura cristalina, pasando de una estructura ortorrómbica predominante a una estructura cúbica única en las dos muestras. Este cambio también se observa cuando la cantidad adicionada de óxido de itrio es 9% en peso. Nuevamente esta transición de fase cristalina es posible mediante tratamiento térmico, es decir eliminando las moléculas de agua que todavía se encuentran en los polvos cerámicos a

temperatura ambiente que favorecen la formación de una estructura ortorrómbica.

7.3.3. Análisis térmico

El tipo de análisis térmico realizado, consiste en la obtención de curvas termogravimétricas con el fin de conocer su comportamiento en cuanto a la pérdida de masa cuando son tratados térmicamente. En la figura 7-14 se ilustra la curva termogravimétrica obtenida de los polvos cerámicos sintetizados. Esta curva también se empleó para relacionar los cambios de estructura cristalina de los polvos cerámicos al ser tratados térmicamente así como para definir las diferentes temperaturas a las cuales se someterían los polvos cerámicos.

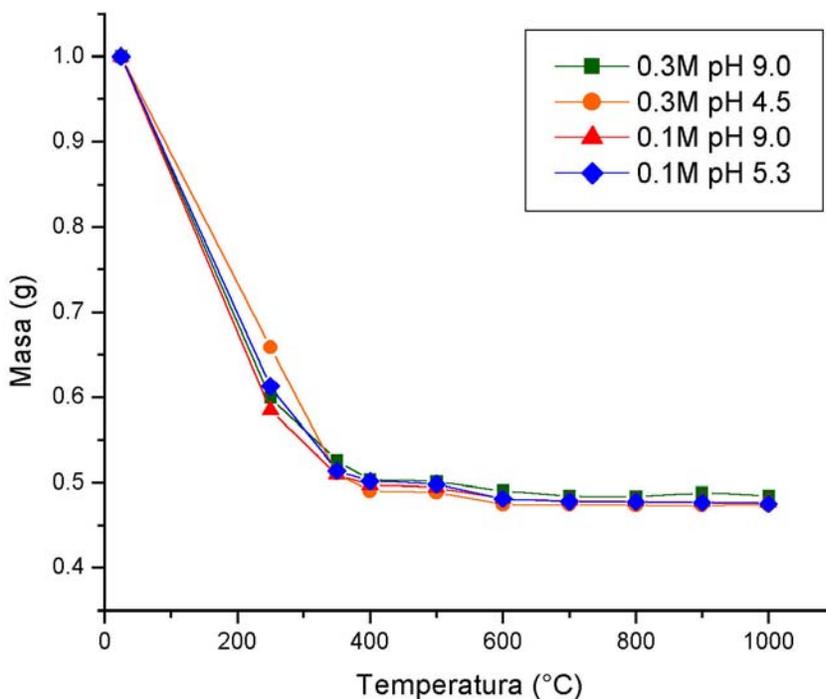


Figura 7-14 – Curva termogravimétrica del óxido de circonio sintetizado por MPC.

Cuando la muestra fue calentada a 250 y 350°C presentó gran pérdida de peso, alrededor de un 50% lo cual lo atribuimos a pérdida de agua. Pérdida de materia orgánica puede presentarse a este rango de temperatura pero en este caso no sucede ya que no se trabajó con ningún material de carácter orgánico. Este primer descenso en la curva de pérdida de peso evidencia que el polvo cerámico está sufriendo transformaciones, las cuales se comprobaron por medio de difracción de rayos X. En esta curva se observa una pequeña pérdida de peso alrededor de 500°C que está atribuida a una recristalización de la circonia y que es comprobada mediante la caracterización con difracción de rayos X⁽²⁶⁾. La elaboración de estas curvas sirvieron para elegir 700°C como una temperatura adecuada para el tratamiento térmico de la circonia sintetizada.

7.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Con el fin de determinar el tamaño y la morfología de las partículas de la circonia sintetizada por MPC se realizaron pruebas de microscopía electrónica de transmisión (MET). En la figura 7-15 se representan las fotografías MET de las muestras con concentración 0.1 y 0.3M a sus respectivos pH de equivalencia y final. En las cuatro fotografías se aprecian aglomerados a pesar de que se evidencian algunas diferencias en cuanto al tamaño de dichos aglomerados, principalmente en las muestras en que la concentración cambia.

Normalmente los cristales de óxido de circonio presentan un hábitat de crecimiento determinado por la estructura tipo fluorita que presenta. Lo anterior es válido para monocristales, pero debido a que las muestras obtenidas son policristalinas, a la naturaleza donde ellas crecen y a las

condiciones del medio (temperatura, pH, concentración, humedad) la forma como crece el cristal se puede modificar.

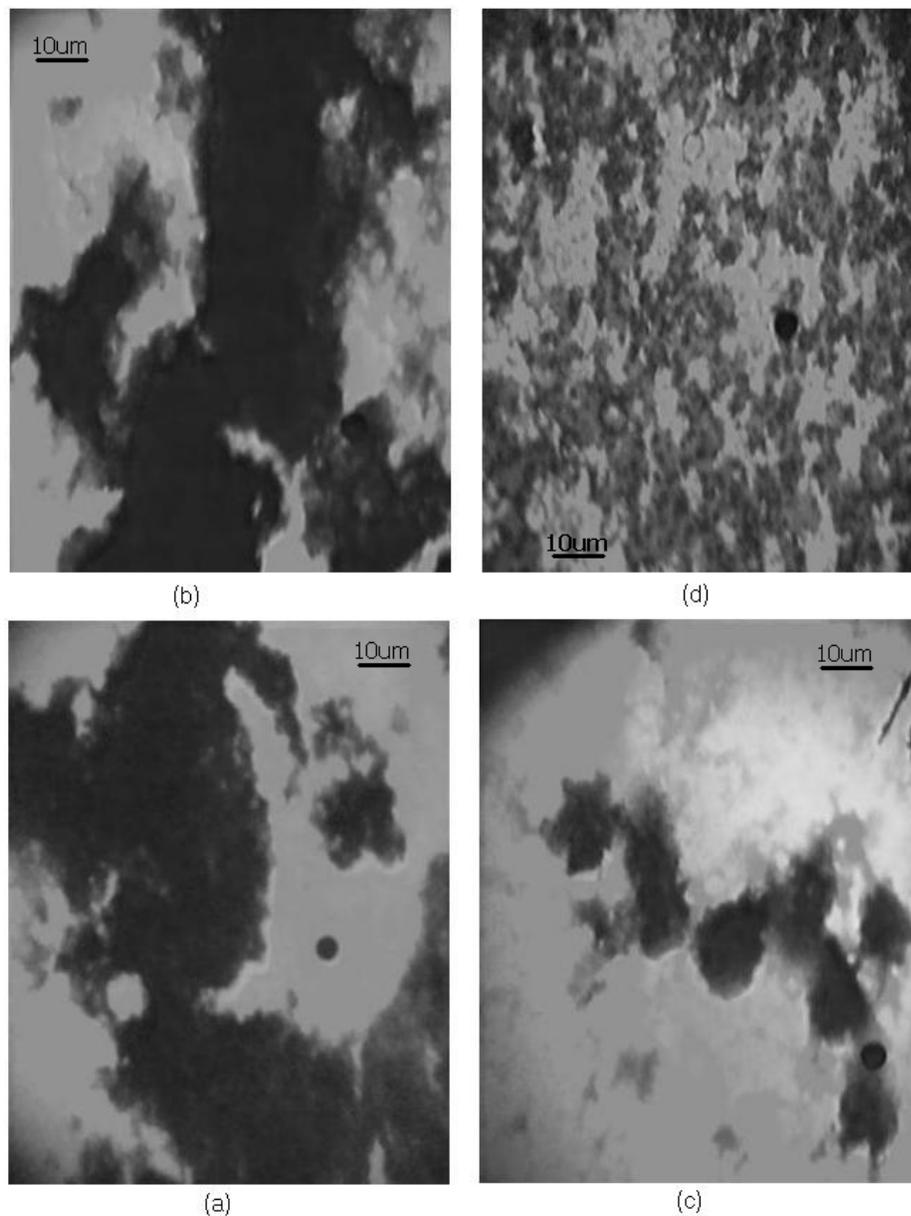


Figura 7-15 – Fotografías MET de las muestras de trabajo (a) 0.1M pH 5.3, (b) 0.1M pH 9.0, (c) 0.3M pH 4,5 y (d) 0.3M pH 9.0.

Bajo las condiciones de trabajo utilizadas, y concretamente considerando la naturaleza del solvente empleado para la redispersión, deben presentarse fenómenos de desgaste químico (debido a la interacción soluto – solvente)

que ocasiona procesos de disolución de las partículas coloidales y recristalización de los complejos que se desprenden de la superficie de las mismas. Estos procesos son los que afectan la morfología de las partículas, dado que el ataque del solvente puede ser preferencial en ciertas direcciones del cristal; la polaridad del solvente es un parámetro importante para este proceso. Esto justifica las variaciones morfológicas y disminución de tamaño que se observan en las figuras 7-16 y 7-17

Cuando a las muestras se les realizan procesos de redispersión con los tres distintos solventes empleados en este trabajo, el tamaño y la morfología de las partículas de la circonia sintetizada presentan notables cambios como se representa en las fotografías de la figura 7-16. La fotografía más destacable corresponde a la muestra de concentración 0.1M y pH 9.0, que fue lavada con una combinación de agua - etanol. En dicha fotografía se aprecia una morfología esférica y tamaño nanométrico, además la mayoría de las partículas se encuentran separadas y no forman grandes aglomerados. Los lavados con agua y con etanol individualmente afectan notablemente el tamaño de los aglomerados y se puede observar que estos se encuentran formados por pequeñas partículas esféricas. Un comportamiento similar se observa en las muestras con concentración 0.3M a pH de equivalencia y final, así como para la muestra de 0.1M y pH 5.3.

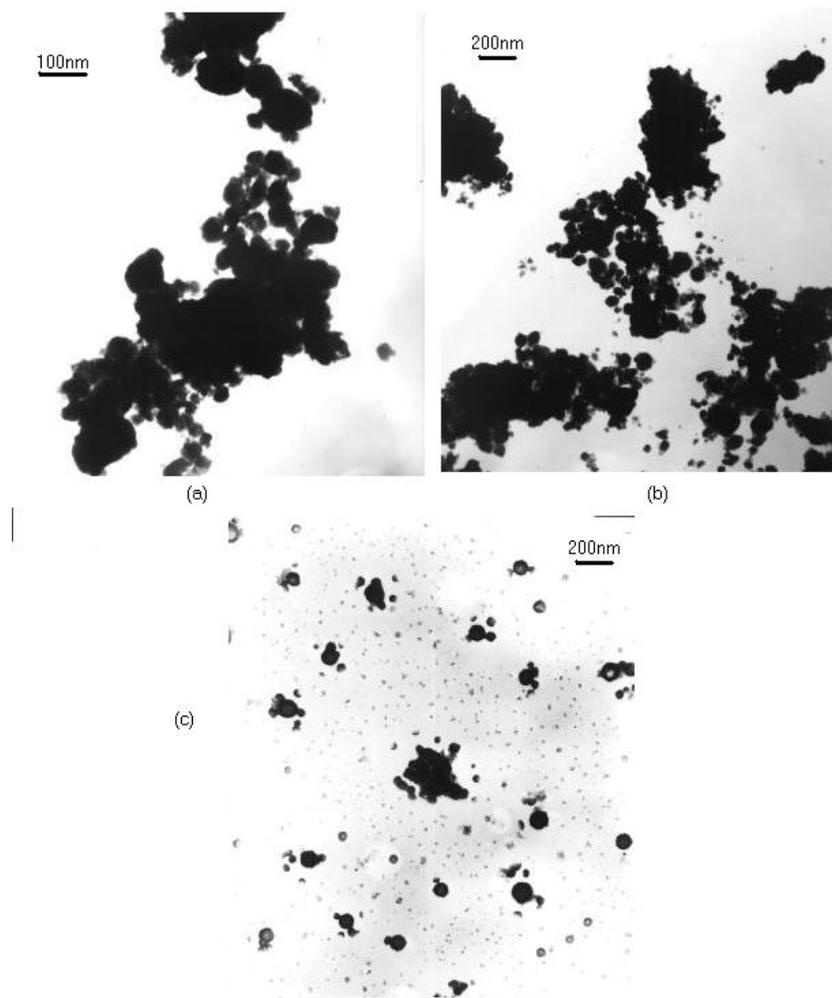


Figura 7-16 – Fotografías MET de muestras lavadas con (a) Agua destilada, (b) etanol y (c) combinación 50:50 agua – etanol.

El efecto de la polaridad del solvente es importante como se puede ver en la figura 7-16; la forma de las partículas es arbitraria cuando se utilizaron solventes con alta polaridad, agua, y baja polaridad, etanol, mientras que una polaridad intermedia favorece la obtención de partículas nanométricas con morfología esférica y sin apreciables variaciones en el tamaño, tal como se observan en las fotografías de la figura 7-17.

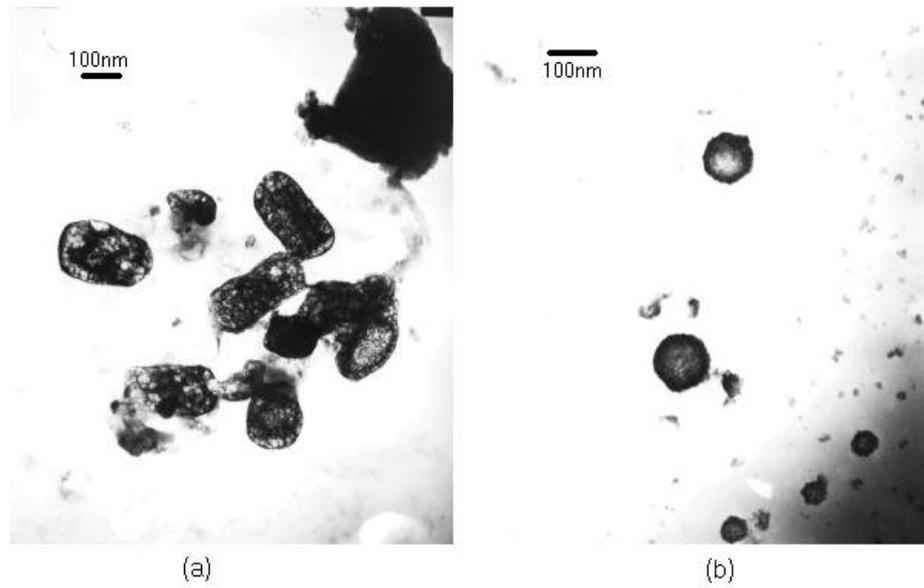


Figura 7-17 – Fotografía MET de circonia esférica y nanométrica sintetizada a diferentes pH lavadas con una combinación agua – etanol (a) pH 5.3 y (b) pH 9.0.

8. CONCLUSIONES

- En este trabajo investigativo se desarrolló un método reproducible para la síntesis de óxido de circonio con morfología esférica y tamaño nanométrico. Se determinaron las condiciones óptimas para el proceso de síntesis.
- La caracterización, mediante FTIR, de los polvos cerámicos obtenidos permitió confirmar que estos contenían las bandas asociadas a los grupos funcionales del óxido de circonio.
- La variación de la concentración del precursor del sistema no influye en el compuesto de circonio (ZrO_2), obtenido solo se presentan pequeños cambios en la morfología de las partículas al pasar de un sistema a otro. Prevalece la presencia de aglomerados de las partículas primarias.
- Para obtener polvos cerámicos de óxido de circonio con diferentes características morfológicas y de tamaño de partícula empleando el método de síntesis desarrollado en este trabajo, sólo es necesario modificar el pH final al que el sistema es llevado, dado que la concentración del precursor no afecta estas características en el producto final.
- Los polvos cerámicos de óxido de circonio obtenidos por el MPC, en este trabajo, son bastante estables química y estructuralmente ya que su composición y su fase cristalina no se ve modificada por los procesos de lavado y redispersión. Estos procesos modifican significativamente la morfología y el tamaño de partícula, en especial los lavados con una combinación 50:50 de agua – etanol que favorecen la formación de partículas con morfología esférica y tamaño nanométrico.

- La fase cristalina ortorrómbica, presente en los polvos cerámicos obtenidos, puede ser modificada aplicando un tratamiento térmico adecuado. Se obtiene una estructura amorfa si dicho tratamiento térmico se hace a 250°C por dos horas. De igual manera se obtiene un polvo cerámico con una combinación de fases cristalinas cúbica y tetragonal con pequeños trazos de estructura monoclinica con un tratamiento térmico a 700°C por dos horas. Al efectuar un tratamiento térmico a 1000°C el polvo cerámico presenta una estructura monoclinica como fase única. Se puede favorecer la formación de fase cristalina monoclinica si se hace un tratamiento térmico a 700°C por más tiempo.
- Se logró la estabilización de la fase cúbica de la circonia adicionándole a los polvos cerámicos obtenidos por el método de precipitación controlada, un porcentaje adecuado de óxido de itrio, 8 o 9% en moles. Esta fase cristalina es de gran importancia tecnológica como conductor iónico, sensor de gas o material refractario.
- La implementación de herramientas software para la automatización de los procesos de síntesis facilitaron la obtención de las diferentes curvas de valoración evitando procedimientos lentos, tediosos y vulnerables a errores de registro y digitación, permitiendo que el investigador pueda dedicar su atención a los fenómenos que ocurren en el proceso.
- Para el desarrollo de este trabajo se aplicó e integró el conocimiento recibido durante la carrera de Ingeniería Física. La mayoría de las investigaciones, desarrollos y aplicaciones elaborados se efectuaron con materiales existentes en el laboratorio de investigación CYTEMAC y el equipo necesario para las herramientas software se implementó en el laboratorio de I+D.

9. BIBLIOGRAFÍA

1. F. Capel del Aguila. *Procesado, Sinterización, Estabilidad y Propiedades de Materiales Cerámicos de Circonia Tetragonal en los Sistemas $ZrO_2 - TiO_2 - CeO_2$ y $ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3$* . Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas Universidad Complutense de Madrid, 1998.
2. Enciclopedia Microsoft Encarta 2003 CD-ROM.
3. www.goodfellow.com/csp/active/gfmaterialinfo.csp?MATID=ZR00&result=1. Goodfellows Cambridge Ltd. 2003
4. www.adi.uam.es/docencia/elementos/spv21/sinmarcos/elementos/zr.html. Antonio Jiménez. E-mail: ajimen23@almez.pntic.mes.es. 2003.
5. www.webelements.com/webelements/elements/text/zr/key.html. WebElements™, the periodic table on the WWW, URL: <http://www.webelements.com/> Copyright 1993-2003 Mark Winter [The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK].
6. www.inti.gov.ar/citei/cyted/o2.htm. Universidad de Chile y Laboratorio de Sensores del CITEI – INTI. 2002.
7. www.goodfellow.com/scripts/web.wl. Goodfellows Cambridge Ltd. 2003
8. www.circonio.net/circonio.htm. Representaciones Alfacircón, CA. 2003.
9. Vasylykiv O. y Sakka Y., "Synthesis and Colloidal Processing of Zirconia Nanopowder", J. Amer. Ceram. Soc., Vol 84 N°11, 2489-94, 2001.
10. Bondioli F., Ferrari A. M., Leonelli C., Siligardi C., Pellacani G. C., "Microwave – Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Powders", J. Amer. Ceram. Soc., Vol 84 N°11, 2728-30, 2001.
11. Igawa N. and Ishii Y., "Crystal structure of metastable tetragonal zirconia up to 1473 K", J. Amer. Ceram. Soc., Vol 84 N°5, 1169-71, 2001.

12. Van De Graaf M. and Burggraaf A. J., "Wet-Chemical Preparation of Zirconia Powders: Their Microstructure and Behavior", Twente University of Technology, Department of chemical Engineering.
13. Tezak B. and Dept. of Physical Chemistry, Institute "Ruder Bosković". "Coulombic and Stereochemical Factors of Colloid Stability of Precipitating Systems". 1966.
14. Pierre Alain C., *Introduction to sol – gel processing*. Kluwer academic publishers. 1998.
15. Livage J., Henry M. and Sanchez C., "sol – gel chemistry of transition metal oxides", Prog. Solid St. Chem. Vol. 18, pp 259-341. Gran Bretaña. 1988.
16. Jolivet J. P., Henry M., Livage J., *Metal Oxide Chemistry and Synthesis*. John Wiley & Sons Ltd, New York, 2000.
17. S. Chandra. *Superionics Solids. Principles and Applications*, North – Holland. 1981.
18. J. Herenguel. *Metalurgia especial tomo II El Circonio y sus Aplicaciones*. Urmo S. A., Bilbao. 1976.
19. Y. Murase, E. Kato., "Preparation of Zirconia Whiskers from Zirconium Hydroxide in Sulfuric Acid Solutions under Hydrothermal Conditions at 200°C", J. Amer. Ceram. Soc., Vol 84 N°11, 2705-06, 2001.
20. Y. J. Lin and Y. C. Chen., "Cyclic Infiltration of Porous Zirconia Preforms With a Liquid Solution of Mullite Precursor", J. Amer. Ceram. Soc., Vol 84 N°1, 71-78, 2001.
21. R. N. Basu, C. A. Randall and M. J. Mayo., "Fabrication of Dense Zirconia Electrolyte Films for Tubular Solid Oxide Fuel Cell by Electrophoretic Deposition", J. Amer. Ceram. Soc., Vol 84 N°1, 33 – 40, 2001.
22. www.saludmiami.org/article_view.asp
23. Kytökiivi, A., *Growth of ZrO₂ and CrO_x on high Surface Area Oxide Supports by Atomic Layer Epitaxy*, PhD Diss., Helsinki University of Technology, 1997.
24. Z. Michael, C. Hu, R.D. Hunt, E. Payzant and C.R. Hubbard., "Nanocrystallization and phase transformation in monodispersed ultrafine

- zirconio particles from various homogeneous precipitation methods”, J. Am. Ceram. Soc, 82, 2313 – 20, 1999.
25. Metrohm SA. Manual Para el Uso del Conductímetro 712. Suiza.
 26. Metrohm SA. Manual Para el Uso de pH Meter 744. Suiza.
 27. National Instruments Corporation. LabVIEW Básico I y II Manual Básico. 1998.
 28. González y Woods. *Tratamiento Digital de Imágenes*. Editorial Addison-Wesley/Díaz de Santos. E.U.A. 1996.
 29. Castleman. “Digital Image Processing”. Editorial Prentice Hall. USA. 1996.
 30. J. F. Kennedy. “Transition – metal oxide Chelates of Carbohydrate – directed Macromolecules”. Adv. Carbohyd. Chem. Biochem., **29**, 221-257, 1976
 31. Vidal K. A., *Determinación de complejos intermedios en el sistema $Zn(CH_3COO)_2 - NH_4OH - H_2O$ durante la síntesis de óxido de cinc por el método de precipitación controlada*. Tesis de pregrado. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Universidad del Cauca. 2003.
 32. A. P. Malvino. *Principios de electrónica*. Editorial McGraw-Hill. Colombia 5ta edición 1998.
 33. www.dnpm.gov.br/suma2001/zircônio_revisado.doc. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2001.
 34. www.webmineral.com/data/zircon.shtml. Webmineral™, Inc.
 35. www.jela.com.mx/espanol/secantes_zirconio.htm. Productos Químico Jela. jela@jela.com.mx. 1999
 36. http://www.foxindustries.com/spanish/zirconium_oxide.html. Fox Industries, Inc. 2002.
 37. Hunter, R. J. *Introduction to modern colloid science*. Oxford science publication. 1993.
 38. <http://www.cin.edu.uy/qba/laboratorios/lab6.doc>. Centro de Investigaciones Nucleares, Facultad de Ciencias, Universidad de la República. Montevideo, Uruguay. 2001
 39. International Centre for Diffraction Data (JCPDC-ICDD). JCPDC# 83-0810.

40. International Centre for Diffraction Data (JCPDC-ICDD). JCPDC# 37-1484.
41. International Centre for Diffraction Data (JCPDC-ICDD). JCPDC# 27-997.
42. International Centre for Diffraction Data (JCPDC-ICDD). JCPDC# 37-17-923.

10. ANEXO A – CORE 744

Durante los procesos de síntesis por el método de precipitación controlada (MPC) es necesario llevar un control y registro del pH de la solución. Este registro se debe llevar a cabo periódicamente y en largas sesiones de trabajo, generalmente la toma de datos es manual y luego se requiere llevar estos a un computador para observar gráficamente cual es el comportamiento del sistema.

En el laboratorio de ciencia y tecnología de materiales cerámicos CYTEMAC de la Universidad del Cauca se cuenta con un pH metro Metrohm 744 que es utilizado para medir pH durante los diferentes procesos de síntesis. Este equipo no cuenta con ninguna clase de interfaz para un computador⁽²⁶⁾, por esto el registro de medidas se debe hacer manualmente.

Durante el proceso de síntesis de óxido de circonio por el MPC se tomaban datos de pH cada 15 segundos durante sesiones de 2 a 4 horas de trabajo con el fin de llevar un registro y control de la evolución del sistema arrojando como resultado alrededor de 500 a 1000 datos por sesión de trabajo que luego debían ser digitadas en un computador para observar gráficamente el comportamiento del sistema. Estas tareas de registro y digitalización de datos se tornaban arduas y monótonas surgiendo la necesidad de desarrollar una herramienta software que realizara estas tareas por medio del uso computador.

Inicialmente se pensó en digitalizar la señal analógica que el pH metro recibe desde su electrodo, pero esto implicaba la manipulación de señales muy propensas a ruido y destapar el equipo o sacar la señal desde el cable del electrodo lo cual rompe las condiciones de garantía dadas por el fabricante del pH metro. Ante este

problema se optó por hacer un reconocimiento numérico de imágenes captadas a través de una cámara web convencional desde la pantalla LCD del pH metro con la ayuda de técnicas de procesamiento digital de imágenes ⁽²⁸⁾.

Para el desarrollo del software se utiliza la librería *IMAQ Vision* de LabVIEW. En la figura A-1 se ilustra la interfaz de usuario implementada para esta herramienta que se llamo Core 744. Dado que LabVIEW no cuenta con librerías para el manejo de señales que se reciben por el puerto USB del computador fue necesario implementar un software que se encargue de tomar la imagen que envía la cámara web, para esto se empleo la librería *AVICAP* mediante un programa realizado en Visual C++. Este programa es llamado Capttest, el cual almacena en un buffer la imagen adquirida desde la cámara. La cámara se enfoca sobre la pantalla LCD del pH metro debidamente iluminada, de esta manera se guarda la matriz numérica que representa la imagen para su posterior procesamiento. Como la iluminación puede generar brillos no deseados sobre la pantalla, creando zonas donde la información es difícil de extraer, para eliminar este efecto se coloca un filtro polarizador apropiadamente orientado a la entrada del sensor de imagen ⁽²⁹⁾ o se fabrica un sistema de iluminación cerrado que fue como finalmente se trabajo.

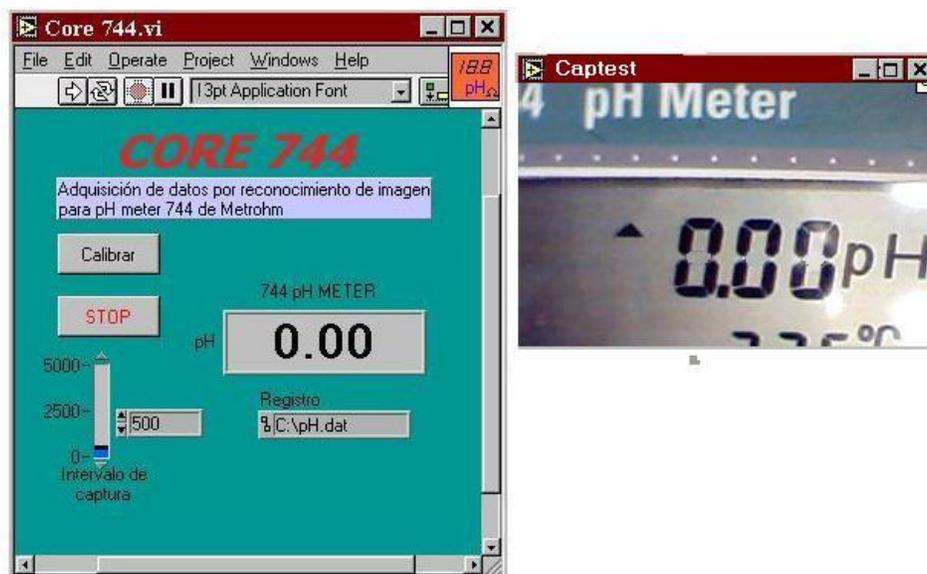


Figura A1 – Interfaz de usuario de Core 744 y Capttest.

Las características de la imagen están ligadas a factores como la iluminación, la reflectancia de las superficies de la escena y el tipo de operación de los sensores. Esto puede dar como resultado una imagen en la que las distribuciones de intensidad estén repartidas de manera no uniforme, lo que se traduce, por ejemplo, en el bajo contraste entre los niveles de gris. La dificultad que desencadena esto es que la información de interés puede estar contenida en un rango dinámico muy estrecho y difícil de diferenciar del ruido o de información que no es importante en el análisis. Para corregir esto se aplica un filtro denominado *ecualización del histograma* que se encarga de hacer una distribución más o menos equitativa de los niveles de gris a través de todo el rango del histograma. Si es necesario se puede aplicar un filtro pasabajas para eliminar el ruido que por lo general es de alta frecuencia espacial. Ahora, gracias a *CAPTEST*, se tiene la imagen en el buffer del computador podemos tomarla con LabVIEW y realizar un mejoramiento de la misma. En la aplicación se extraen parámetros que no tienen significado directo para el análisis, por lo que se deben realizar algunas operaciones de calibración con el fin de establecer la región de interés (ROI) con el VI *IMAQ Get LCD ROI*. Los parámetros que arroja este VI son fundamentales debido a que proporcionan las coordenadas que necesita el VI *IMAQ Read LCD* para realizar finalmente el reconocimiento de la información numérica. Para establecer la región de interés es indispensable que se ingresen imágenes que presenten los números en formato de siete segmentos completamente activos como en la figura A2. La región se indica mediante el arrastre del ratón⁽²⁷⁾.



Figura A2 – Imagen para calibración de CORE 744.
Despliegue en siete segmentos completamente activos.

En la figura A3 se ilustra el diagrama de Core 744 que se encarga de hacer esta calibración. En un primer paso el usuario debe especificar el área donde se encuentran los números que serán reconocidos digitalmente y luego el software compara esta región con la imagen adquirida y arroja gráficamente las coordenadas calculadas.

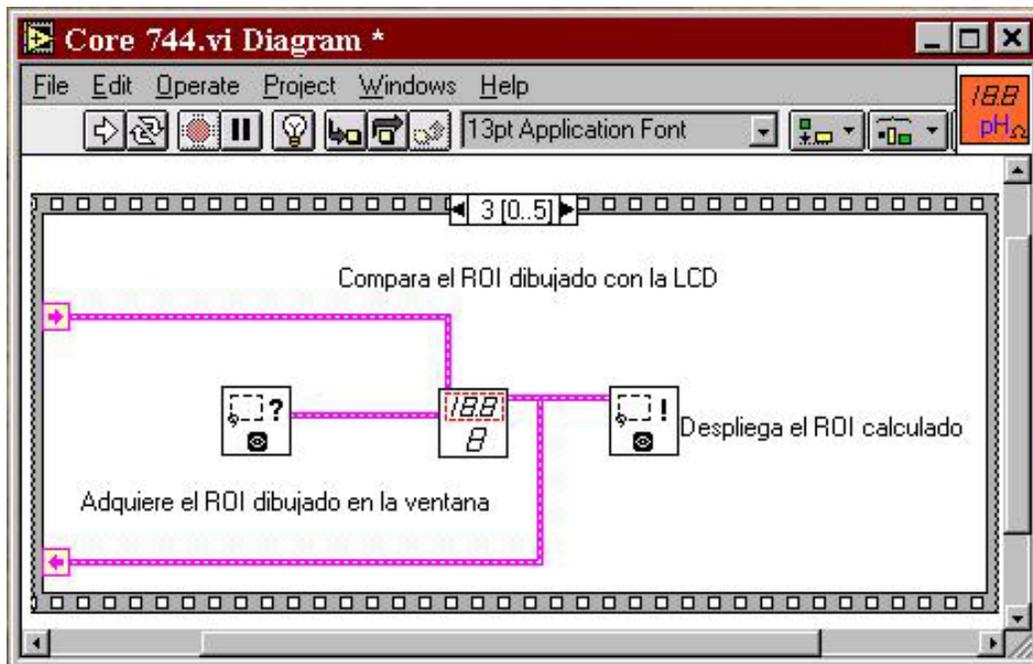


Figura A3 – Diagrama de Core744. Calibración de las coordenadas de reconocimiento numérico.

Con estas coordenadas el VI realiza el reconocimiento numérico de los datos desplegados en la pantalla LCD del pH metro por medio de la librería *IMAQ Read LCD* y Los datos numéricos de pH registrados son presentados en pantalla. En la figura A4 se ilustra un diagrama de flujo para Core 744.

Durante el desarrollo de este trabajo se creó la necesidad de esta herramienta software la cual se desarrolló con la colaboración de los grupos I + D, óptica y láser de la Universidad del Cauca. Core 744 permite configurar el periodo de adquisición de datos y el despliegue gráfico en tiempo real de estos. Los datos pueden ser almacenados en una base de datos texto para su posterior análisis.

Con esta herramienta no es necesario tomar datos manualmente ni digitalizarlos posteriormente, ahora el operario puede observar la evolución del proceso y realizar otro tipo de anotaciones y controles. Los datos también pueden ser entregados a un VI general o supervisor que adquiera varias medidas como lo hace el Core Integrado mencionado en el anexo D.

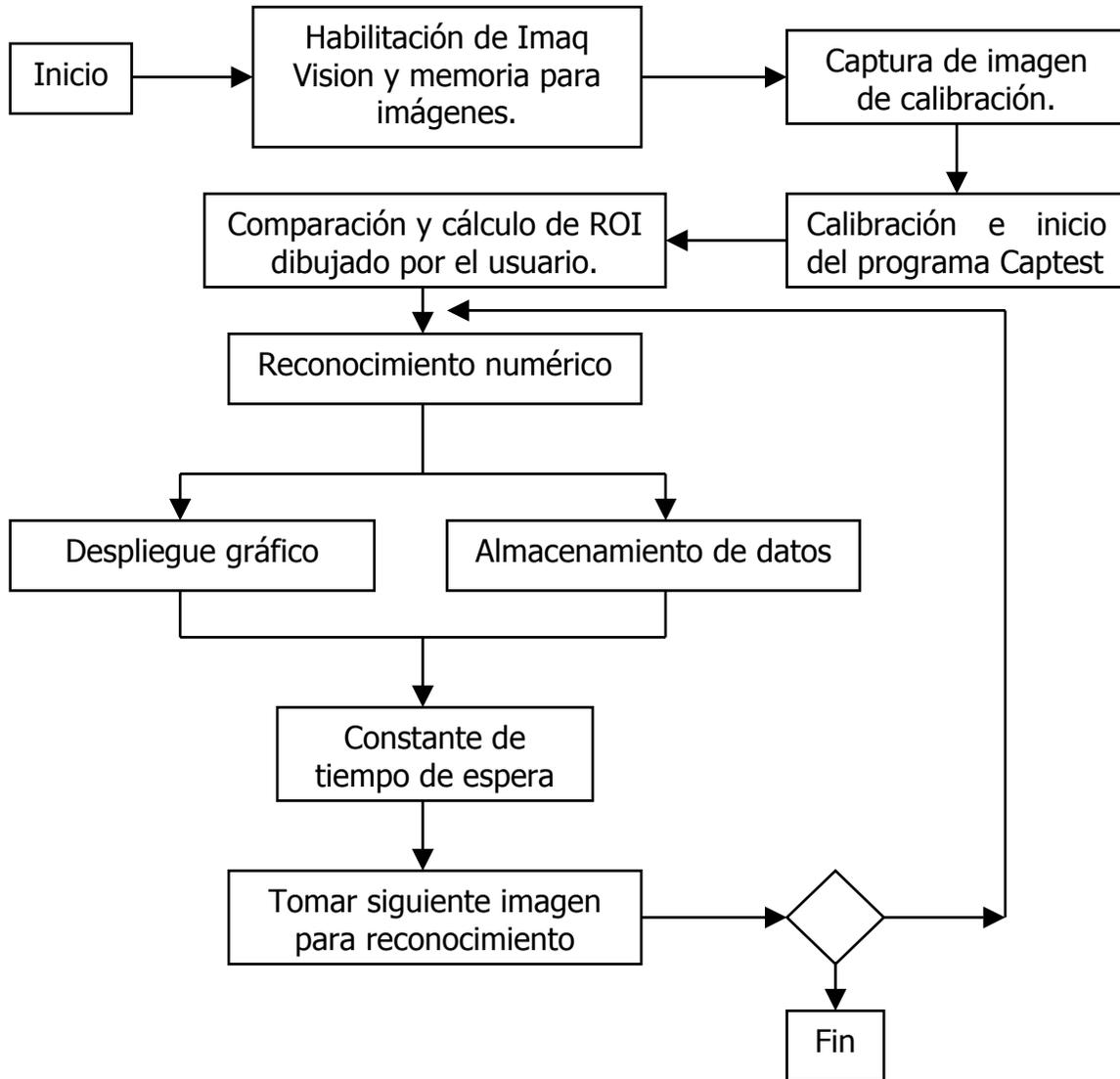


Figura A4 – Diagrama de flujo de Core744.

11. ANEXO B - CORE 775

Para la síntesis de óxido de circonio se empleo el MPC en este trabajo así como en la síntesis de otros materiales cerámicos en laboratorio de ciencia y tecnología de materiales de la Universidad del Cauca. En el MPC se hace adición generalmente de una base fuerte como el hidróxido de amonio, a un sistema acuoso de una sal metálica para precipitar el óxido del catión metálico. La adición del agente precipitante debe ser regulada y periódica con el fin de realizar un control sobre el proceso de síntesis y tomar este parámetro como un factor para garantizar la reproducibilidad del mismo. La tarea de adición del agente precipitante se realiza por medio de un dosificador (Docimat 775 Metrohm), el cual por la acción manual de un interruptor adiciona volumen del líquido, en cantidades que dependen del tiempo que se mantenga presionado dicho interruptor y a la posición de un potenciómetro que regula la velocidad de salida del líquido desde el docimat.

Durante el proceso de síntesis se realizaron adiciones de 0.02mL de hidróxido de amonio cada 15 segundos. Inicialmente se debía contar con un reloj y cierta destreza del operario para hacer esta tarea. Durante las sesiones de 2 – 4 horas de trabajo por síntesis esta labor se convertía bastante monótona y molesta, pues además de la adición, se debían registrar manualmente medidas de pH, conductividad, temperatura, y hacer anotaciones de lo que sucedía durante el proceso, convirtiendo el procedimiento muy propenso a errores.

Como una solución inicial se pensó en sustituir el interruptor con un dispositivo similar pero que realizara su labor automáticamente, entonces se ajusto un relé como interruptor a tierra el cual era activado y desactivado por una señal de alto y

bajo digital generada por un temporizador NE555 configurado en su modo aestado⁽³²⁾ (oscilación libre), oscilando con un periodo cercano a 15 segundos y manteniendo una señal cuadrada casi invariable. Sin embargo con el desarrollo de Core 744 y Core 712 la constante de tiempo (15 segundos) y los cambios de la señal cuadrada generada por el temporizador durante el trabajo no permitían llevar un control riguroso, puesto que las herramientas software y hardware operaban con constantes de tiempo desfasadas y distintas.

Aunque ya se contaba con una herramienta hardware que aliviaba un poco las tareas del proceso se pensó en un desarrollo software que trabajará más eficazmente y fuera más flexible para otras tareas con el docimat. Así se creó Core 775 un programa desarrollado en LabVIEW que por medio de una comunicación por el puerto paralelo de un computador envía una señal digital que reemplaza la señal cuadrada creada por el temporizador NE555. En la figura B1 se ilustra un diagrama con las posibilidades software y hardware que se desarrollaron para la dosificación de hidróxido de amonio.

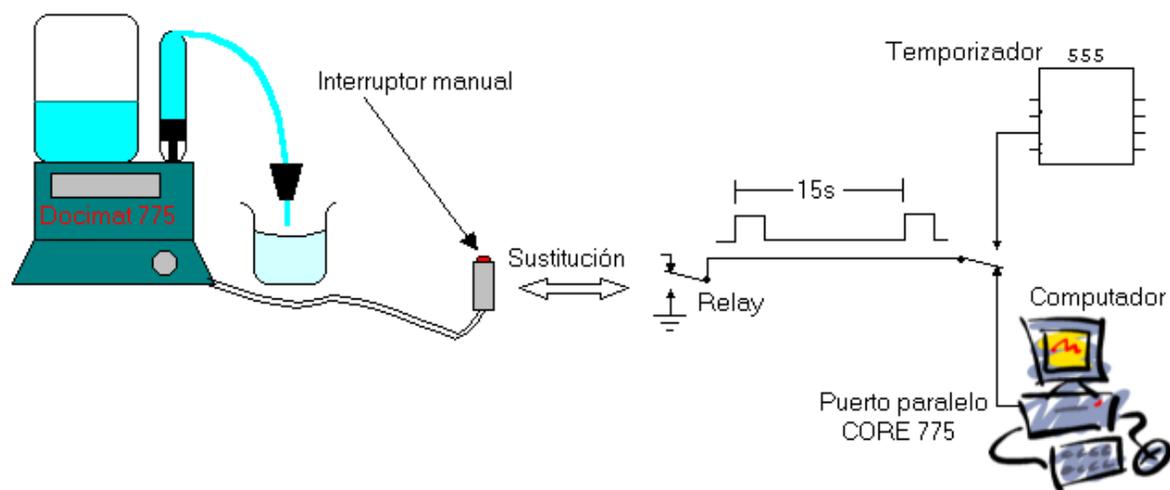


Figura B1 – Diagrama esquemático de la función de CORE 775.

En la figura B2 se ilustra la interfaz de usuario de este programa. Core 775 cuenta básicamente con dos perillas de control por medio de las cuales es posible regular

el periodo al cual se desea hacer adición de un líquido desde el docimat. Una segunda perilla permite graduar el tiempo en que la señal digital permanecerá en estado alto para que simule el interruptor en estado cerrado y el líquido sea dosificado, esta perilla se ajusta de acuerdo al potenciómetro que tiene el docimat pues el volumen suministrado es proporcional a la velocidad de salida del líquido y al tiempo que se mantenga cerrado el interruptor.

Con el desarrollo de Core 775 ahora se puede coordinar la adquisición de medidas de pH con Core 744, conductividad y temperatura con Core 712, el cual es explicado en el anexo C, empleando un programa supervisor "Core Integrado" el cual realiza todas las tareas de adquisición y control de los equipos involucrados en el proceso de síntesis.

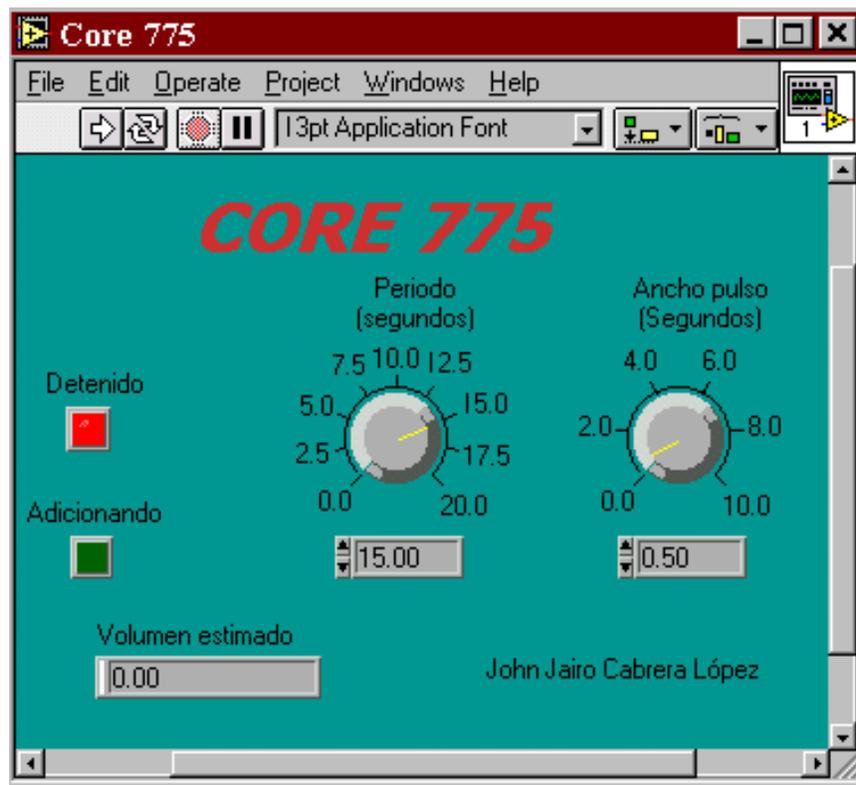


Figura B2 – Interfaz de usuario Core 775.

12. ANEXO C – CORE 712

En el laboratorio de ciencia y tecnología de materiales cerámicos se realizan medidas de pH, conductividad y temperatura de soluciones líquidas durante su preparación y diferentes procesos de síntesis. Estas medidas son realizadas periódicamente, con el fin de llevar un registro del proceso. Cuando la síntesis lleva mucho tiempo, tomar estas medidas manualmente es una tarea monótona y, posteriormente, los datos deben ser digitados en un computador para ser analizados volviendo esta labor aun más larga. Esto hace que el proceso sea lento, tedioso y vulnerable a errores de registro y digitación. Hasta el momento se ha logrado automatizar la adquisición de la medida de pH y el control de la dosificación de hidróxido de amonio al proceso con los programas desarrollados Core 744 y Core 775 respectivamente.

Las medidas de conductividad y temperatura son realizadas con un conductímetro 712 de Metrohm. Al comienzo de este trabajo estas dos medidas también eran tomadas manualmente y luego debían de ser digitadas en un computador para poder observar gráficamente la evolución del proceso y hacer análisis de datos posteriormente. Esta tarea se sumaba a las ya mencionaba por lo cual convertía el trabajo de síntesis en una labor monótona, tediosa y pesada.

Gracias a que el conductímetro cuenta con una interfase RS232, la cual hace posible la comunicación serial con el computador, se inicio el desarrollo de Core 712. El primer paso fue la construcción de un cable serial universal, posteriormente se inicio el desarrollo de una interfaz visual en LabVIEW que logra adquirir datos de temperatura, conductividad y que además puede almacenar y desplegar dichas medidas en gráficas de manera que se lleva un control del proceso en tiempo real.

Los datos se almacenan en bases de datos con el fin analizarlos posteriormente. En la figura C1 se ilustra el diagrama de flujo de este programa.

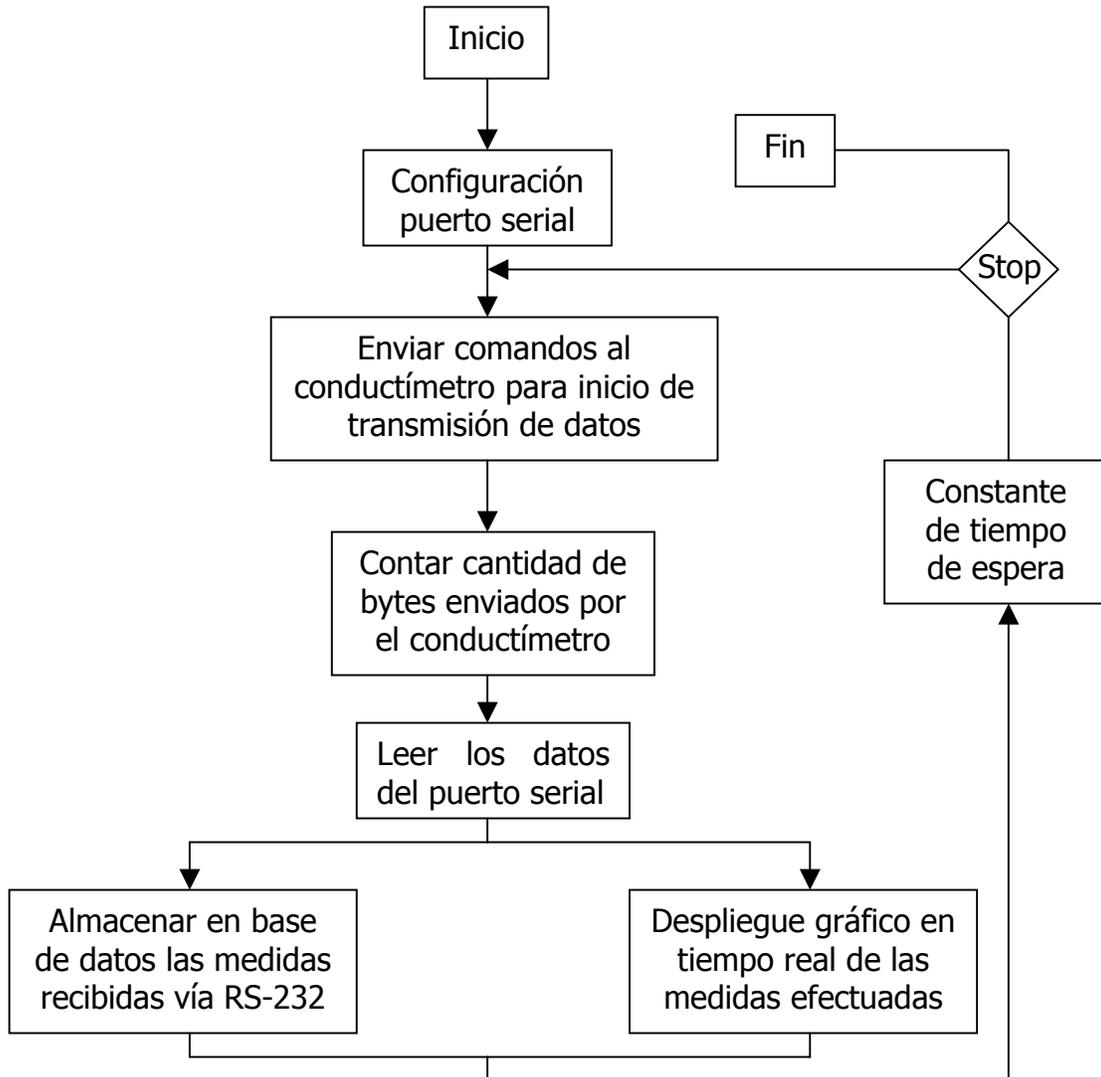


Figura C1 – Diagrama de flujo de Core 712.

En el caso de la adquisición con la ayuda del protocolo RS-232 se emplean las librerías *serialwrite* y *serialread* de LabVIEW⁽²⁷⁾. El conductímetro cuenta con ciertos comandos de control, los cuales deben ser dispuestos de forma adecuada con el fin de establecer una comunicación PC – conductímetro⁽²⁵⁾. Por las características de la comunicación serial bidireccional se debe tener especial

cuidado con las constantes de sincronismo y estado presentes tanto en el equipo como en el PC. La figura C2 ilustra el módulo de lectura y registro del instrumento virtual (VI) implementado en lenguaje G de LabVIEW.

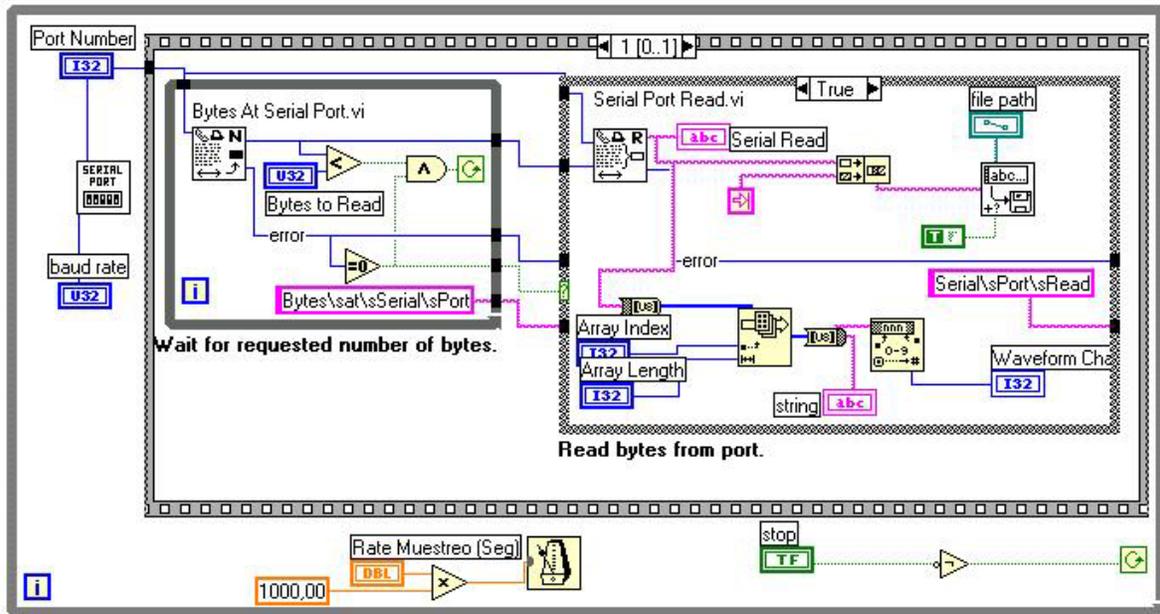


Figura C2 – Módulo de lectura y registro de Core 712.

El programa inicialmente requiere de una configuración del puerto que empleará para comunicación serial (Com1, COM2, etc), la velocidad de transferencia de datos, etc. Posteriormente el programa establece comunicación con el conductímetro y le envía el comando de control deseado por el usuario sin olvidar el fin de línea (Carrier return), seguidamente espera una respuesta del equipo la cual es procesada para almacenarla adecuadamente en una base de datos y también poder desplegarla gráficamente a medida que esta es adquirida; el software se completa en un ciclo que consta de cierta constante de tiempo la cual se convierte en el periodo de adquisición de datos. En la figura C3 se ilustra la interfaz de usuario de Core 712.

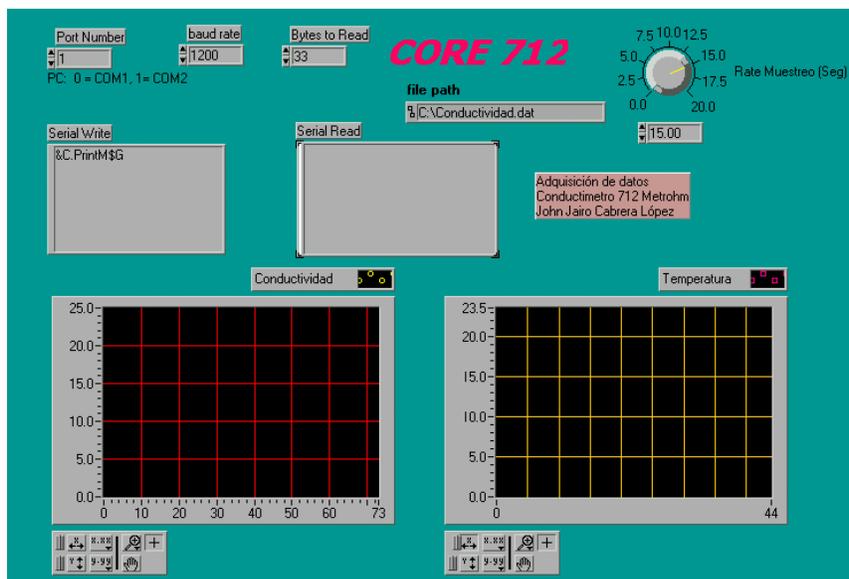


Figura C3 – Interfaz de usuario de Core 712.

En la interfaz de usuario de Core 712 se permite configurar el periodo de adquisición de datos, el puerto y la velocidad de comunicación, es posible modificar los comandos de control para configurar los parámetros del conductímetro desde el computador y escoger la dirección en la que se almacenarán los datos obtenidos. Cuenta con dos gráficas las cuales despliegan en tiempo real los datos de conductividad y temperatura enviados por el conductímetro.

13. ANEXO D – CORE INTEGRADO

Durante diferentes procesos de síntesis de materiales cerámicos que se realizan en el laboratorio CYTEMAC de la Universidad del Cauca, se realizan medidas de pH, conductividad, temperatura y se controlan ciertos parámetros tales como el volumen de adición de reactivos y agitación del sistema. La idea central de este proyecto es utilizar el concepto de instrumento virtual (VI) supervisor de LabVIEW⁽²⁷⁾, con el cual se controlarán los diferentes subVIs, en este caso Core 744, Core 775, Core 712 y se registrarán los diferentes valores medidos de pH, Conductividad, temperatura y volumen estimado adicionado. Como en los anteriores programas este permite desplegar continuamente los datos registrados en graficas individuales y almacenarlos en bases de datos o en formato de texto para luego poder ser analizados. En la figura D1 se expone un diagrama ilustrativo de este programa. De esta manera se emplea Core 744 con el fin de llevar un registro automático del pH del sistema, así mismo Core 712 lo hace con las medidas de conductividad y temperatura, además estos dos programas permiten el despliegue gráfico en tiempo real de los parámetros medidos. El control sobre el volumen de adición de hidróxido de amonio se lleva a cabo con Core 775. En la figura D2 se puede apreciar la interfaz de usuario de Core Integrado, el cual permite configurar los parámetros de comunicación serial del conductímetro como sucedía en Core 712, también se permite configurar el tiempo de adquisición de datos de todas las medidas y el ancho del pulso en segundos que simulará el interruptor cerrado para el docimat como se hacia en Core 775. Para el reconocimiento digital de imágenes que se hacia en Core 744 es necesario contar nuevamente con el programa de apoyo Capttest que se mencionó en el anexo A, pero ahora no es necesario realizar una calibración de la región de interés, es decir dibujar con el ratón las coordenadas donde se encuentran los caracteres

numéricos a reconocer puesto que se cuenta con una cámara web convencional empotrada en una caja iluminada que evita las variaciones de intensidad lumínica durante el proceso de síntesis y de esta manera dichas coordenadas son constantes.

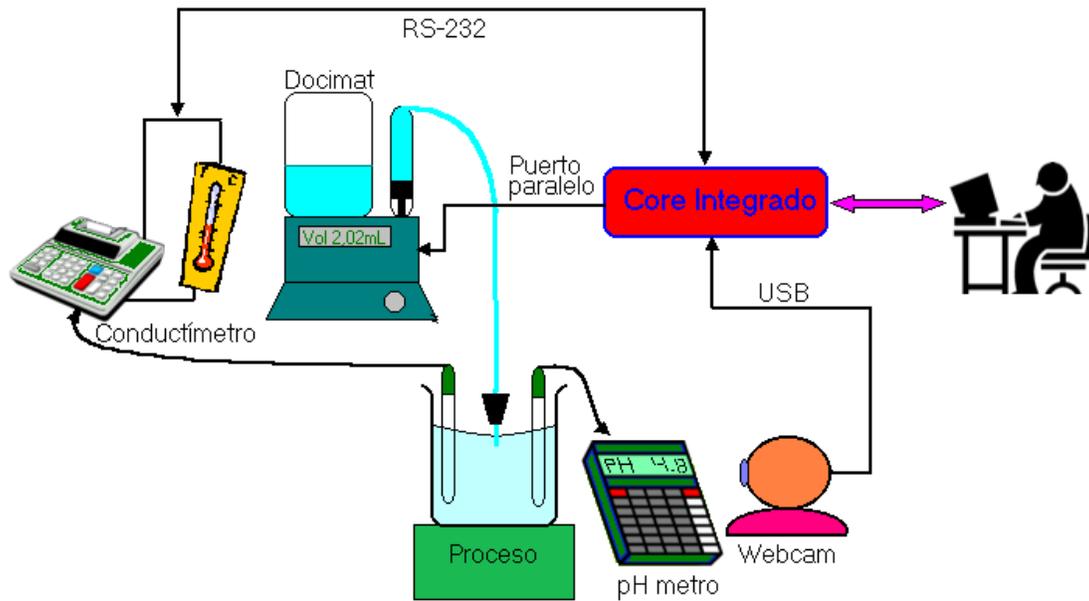


Figura D1 – Esquema de montaje para adquisición y control mediante Core integrado.

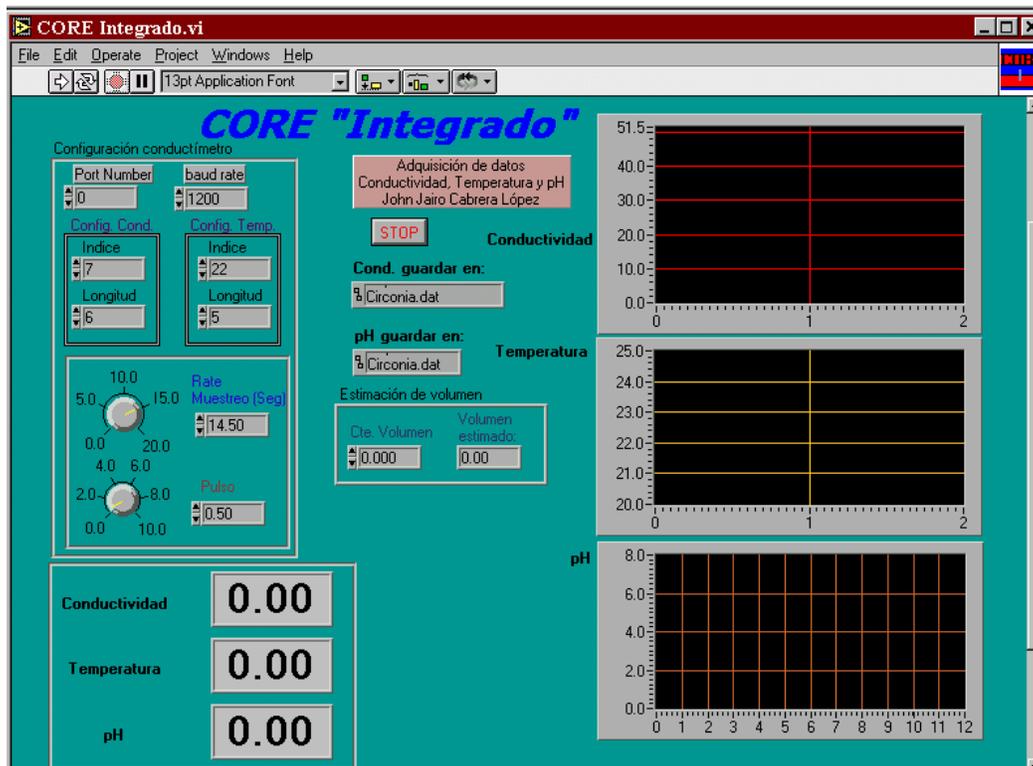


Figura D2 – Interfaz de usuario de Core Integrado.

En la figura D3 se pueden observar algunas fotografías del sistema de reconocimiento de imágenes, los equipos involucrados en la síntesis y el aspecto de la interfaz de usuario durante el proceso.

Este software fue empleado durante el desarrollo de este trabajo y brinda la posibilidad de poder observar y registrar fenómenos que suceden durante la síntesis, así como llevar un control más riguroso sobre el mismo ya que en tiempo real se podía observar la evolución del proceso en cada uno de los parámetros medidos. De igual manera el software fue una gran ayuda en la elaboración de curvas potenciométricas y conductimétricas para garantizar la reproducibilidad del proceso.

Gracias a las ventajas de esta herramienta que desarrolló durante el transcurso de este trabajo, los integrantes del grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca también se han visto beneficiados con su uso actualmente en los diferentes proyectos de investigación que llevan a cabo.



Figura D3 – imágenes de los equipos empleados para la síntesis, el sistema de iluminación y la cámara web, y aspecto de Core Integrado durante un proceso de síntesis en CYTEMAC.