

**CONFORMADO DE PIEZAS CERÁMICAS DE ZnO POR EL MÉTODO
COLOIDAL UTILIZANDO MATERIA PRIMA SINTETIZADA POR
PRECIPITACIÓN CONTROLADA**



IVÁN HERNÁN CORTÉS PARUMA

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

POPAYÁN

2013

**CONFORMADO DE PIEZAS CERÁMICAS DE ZnO POR EL MÉTODO
COLOIDAL UTILIZANDO MATERIA PRIMA SINTETIZADA POR
PRECIPITACIÓN CONTROLADA**

IVÁN HERNÁN CORTÉS PARUMA

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial

Para optar por el título de Ingeniero Físico

Director

Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ

Grupo CYTEMAC – Departamento de Física

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
LABORATORIO CYTEMAC
POPAYÁN
2013**

Nota de Aceptación

Director _____

Ph. D. Jorge Enrique Rodríguez Páez

Jurado _____

Dra. Sonia Gaona Jurado

Jurado _____

Ing. Yasser Hallil Ochoa

Fecha de sustentación: Popayán, 2 de mayo de 2012

TABLA DE CONTENIDO

	Página
INDICE	1
LISTA DE FIGURAS	4
LISTA DE TABLAS	9
AGRADECIMIENTOS	10
RESUMEN	11
PROLOGO	13
<u>CAPITULO UNO</u>	
1 ASPECTOS GENERALES DEL PROYECTO	15
1.1 Justificación	16
1.2 Planteamiento del problema	16
1.3 Aspectos generales del Óxido de cinc	17
1.3.1 Estructura cristalina y propiedades fisicoquímicas del óxido de cinc.	18
1.3.2 Usos del ZnO	20
1.3.2.1 Varistores	20
1.3.2.2 Dispositivos piezoeléctricos	21
1.3.2.3 Semiconductores magnéticamente diluidos	21
1.3.2.4 Sensores de gas	21
1.3.2.5 Celdas solares	22
Referencias	23
<u>CAPITULO DOS</u>	
2 SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS DE ÓXIDO DE CINC	24
2.1 Métodos de obtención del ZnO	25
2.1.1 Métodos convencionales	25
2.1.2 Métodos no convencionales	26
2.1.2.1 Método sol-gel	26
2.1.2.2 Método del precursor polimérico (pechini)	27

2.1.2.3	Método hidrotermal	27
2.2	Aspectos generales del método de precipitación controlada	28
2.3	Análisis de los diferentes parámetros que se consideran en el método de precipitación controlada	29
2.3.1	Efecto del tratamiento con micro-ondas durante la síntesis	31
2.3.2	Caracterización de la fase sólida obtenida antes de los lavados	32
2.3.2.1	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	33
2.3.2.2	Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	37
2.3.2.3	Caracterización de la fase sólida con Difracción de Rayos X (DRX)	41
2.3.3	Efecto del lavado con agua del precipitado obtenido	43
2.3.3.1	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	43
2.3.3.2	Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	46
2.3.3.3	Caracterización de la fase sólida con Difracción de Rayos X (DRX)	47
2.3.3.4	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	48
2.3.3.5	Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	50
2.3.4	Efecto de los tratamientos térmicos	53
2.3.4.1	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	53
2.3.4.2	Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	56
2.3.4.3	Caracterización de la fase sólida con Difracción de Rayos X (DRX)	57
2.3.4.4	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	59
2.3.4.5	Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	59
2.4	Conclusiones	61
	Referencias	62

CAPITULO TRES

3	CONFORMADO DE PIEZAS CERÁMICAS DE ZnO POR EL MÉTODO COLOIDAL	64
3.1	Conformado de piezas cerámicas	65
3.1.1	Prensado uniaxial de pastas cerámicas	65
3.1.2	El método coloidal	67

3.1.2.1	El colado de la barbotina (“slip casting”)	69
3.2	Conformado de barbotinas estables de ZnO comercial	69
3.2.1	Curva de viscosidad y pH en función del contenido de defloculante	70
3.3	Conformado de barbotinas estables usando ZnO sintetizado	71
3.4	Curvas de flujo y viscosidad de suspensiones que contienen ZnO comercial y sintetizado	72
3.4.1	Reología	72
3.4.1.1	Tixotropía	75
3.4.1.2	Reopexia	76
3.5	Conformado de las piezas de ZnO utilizando barbotina estable	83
3.6	Sinterización de las piezas cerámicas de ZnO conformadas	86
3.7	Análisis microestructural de las piezas sinterizadas	90
3.7.1	Tamaño de grano	93
3.8	Conclusiones	98
	Referencias	100

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1.1	Estructura cristalina del óxido de cinc.	19
Figura 2.1	Diferentes etapas del método de precipitación controlada.	28
Figura 2.2	Fotografías de las diferentes etapas del método de precipitación controlada utilizado para sintetizar el ZnO: (a) adición del hidróxido de amonio; (b) muestra envejecida 1 día; (c) redispersión de la suspensión envejecida; (d) Eliminación de la fase líquida; (e) Tratamiento térmico y (f) polvo cerámico obtenido después del tratamiento térmico.	30
Figura 2.3	Esquema del método de precipitación controlada ilustrando las dos metodologías empleadas para realizar el tratamiento con microondas.	32
Figura 2.4	(a) Espectrofotómetro Termo Electrón Nicolet IR200 utilizado en este trabajo y (b) equipo que almacena el software EZ OMNIC que permite la obtención de los espectros de infrarrojo.	33
Figura 2.5	Proceso para conformar la muestra de los polvos sintetizados para obtener su espectro IR: (a) mezcla de la muestra y el KBr en el mortero de ágata; (b) Colocación de la muestra en el troquel; (c) Conformación de la pastilla y (d) Ubicación de la muestra en el espectrofotómetro para tomarle su espectro.	34
Figura 2.6	Efecto del tratamiento con micro-ondas sobre la solución inicial (método 1) y sobre la suspensión obtenida a pH7 (método 2).	35
Figura 2.7	Deconvolución de la zona 1 del espectro IR correspondiente a muestras (a) sin tratamiento de micro-ondas y a muestras tratadas durante: (b) 5 min (método 1), (c) 5 min (método 2), (d) 8 min (método 1) y (e) 8 min (método 2).	36
Figura 2.8	Microscopio Electrónico de Transmisión, ubicado en la Unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca, utilizado para analizar muestras sólidas sintetizadas en este trabajo.	38

Figura 2.9	Fotografías obtenidas con MET de muestras: (a) sin tratamiento con micro-ondas y las tratadas con microondas durante (b) 5 min (método 1), (c) 5 min (método 2), (d) 8 min (método 1) y (e) 8 min (método 2).	39
Figura 2.10	Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas en este trabajo: (a) Muestra sin tratamiento de micro-ondas y muestra tratadas con micro-ondas (b) 5 min (método 1), (c) 5 min (método 2), (d) 8 min (método 1) y (e) 8 min (método 2).	42
Figura 2.11	Espectros IR correspondientes a muestras sólidas (a) sin lavar, (b) primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado en agua.	44
Figura 2.12	Deconvolución de los espectros IR, rango entre 400 y 1100 cm ⁻¹ de muestras sólidas correspondientes al:(a) Primer lavado, (b) segundo y (c) tercer lavado	45
Figura 2.13	Fotografías obtenidas con MET a muestras sólidas correspondientes (a) segundo lavado y (b) tercer lavado.	46
Figura 2.14	Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas a las que se le realizaron diferentes lavados: (a) primer lavado, (b) segundo lavado y (c) tercer lavado.	47
Figura 2.15	Fotografías obtenidas con MEB de muestras sintetizadas sometidas a lavados con agua: (a) sin lavado, (b) primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado	49
Figura 2.16	Información composicional obtenida con EDS de muestras sólidas, (a) sin lavado, y sometidas a (b) un primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado.	51
Figura 2.17	Espectros IR correspondientes a sólidos tratados térmicamente, obtenidos por el método 2 (5 minutos en microondas) y lavados con agua destilada, a: (a) 200 °C, (b) 250°C y (c) 300°C.	53
Figura 2.18	Deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1100 cm ⁻¹ , correspondientes muestras sintetizadas por el método 2, lavados con agua destilada, y tratadas a: (a) 200 °C, (b) 250°C y (c) 300°C.	54

Figura 2.19	Fotografías obtenidas con Microscopia electrónica de Transmisión de muestras tratadas térmicamente a: (a) 200°C, (b) 250°C y (c) 300°C.	56
Figura 2.20	Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas lavadas con agua: (a) lavado 1 (b) lavado2 y (c) lavado 3, tratadas térmicamente a 300°C	58
Figura 2.21	Fotografía obtenida con MEB de la muestra sinterizada a 300 °C después de realizar 3 los lavados.	59
Figura 2.22	EDS obtenido de la muestra sinterizada a 300 °C después de realizar 3 los lavados	60
Figura 3.1	Prensado uniaxial: (a) esquema del proceso y (b) troquel utilizado para conformar las piezas	66
Figura 3.2	Viscosímetro Brookfield-LVIII con sus respectivas agujas	70
Figura 3.3	Curvas de variación de la viscosidad y pH de la suspensión conformada al adicionarle PAA utilizando el ZnO comercial.	71
Figura 3.4	Curvas del flujo correspondientes a distintos tipos de comportamiento reológico	74
Figura 3.5	Curvas de viscosidad correspondientes a distintos tipos de comportamiento reológico	74
Figura 3.6	Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido con comportamiento tixotrópico (hay histéresis)	76
Figura 3.7	Reograma de una material reopéxico	77
Figura 3.8	Curva de flujo correspondiente a la suspensión estable, con PAA, que contenía el correspondiente ZnO comercial	78
Figura 3.9	Curva de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla correspondiente a la suspensión estable de ZnO comercial	79
Figura 3.10	Curva de flujo correspondiente a la suspensión estable que contiene el ZnO sinterizado por el método 2 y tratado a 300°C	80
Figura 3.11	Curva de viscosidad correspondiente a la suspensión estable de ZnO sinterizado por el método 2 y tratado a 300°C	81

Figura 3.12	Curva de flujo correspondiente a la suspensión estable que contiene el ZnO sinterizado por método 2, con lavados, y tratado a 300°C	82
Figura 3.13	Curva de viscosidad correspondiente a la suspensión estable del ZnO sinterizado por el método 2, con tres lavados y tratado a 300°C.	83
Figura 3.14	Material utilizado para el conformado de las piezas cerámicas	84
Figura 3.15	Efectos de la viscosidad sobre la formación de las piezas de ZnO comercial	84
Figura 3.16	Piezas cerámicas del ZnO comercial conformadas usando una barbotina con un valor de viscosidad correspondiente al punto mínimo de la figura 3.3	85
Figura 3.17	Piezas cerámicas de ZnOMO5	86
Figura 3.18	Piezas cerámicas de ZnOMO5LAV3	86
Figura 3.19	Horno para alta temperatura con su respectiva rampa de calentamiento utilizada para la sinterización de las piezas	87
Figura 3.20	Piezas cerámicas sinterizadas utilizando muestras coladas de ZnO comercial	88
Figura 3.21	Piezas cerámicas sinterizadas utilizando muestras coladas del ZnO sintetizado por el método 2, sin lavado	89
Figura 3.22	Piezas cerámicas sinterizadas de muestras coladas del ZnO sintetizado por el método 2, sometido a 3 lavados	89
Figura 3.23	Curvas de absorción de agua	90
Figura 3.24.	Fotografía del equipo de «Sputtering»: (a) antes de electrodar la muestra y (b) durante la disposición del recubrimiento con oro	91
Figura 3.25	Fotografía del equipo JEOL JSM-6490LV MEB utilizado para la caracterización microestructural de las piezas conformadas en este trabajo	91
Figura 3.26.	Fotografías obtenidas con MEB de la superficie fracturada, fresca, de piezas conformadas por “slip casting”, utilizando: (a) y (b) ZnO comercial, (c) y (d) ZnOMO5, y (e) (f) ZnOMO5LAV3	92
Figura 3.27	Microestructura del ZnO comercial sinterizado indicando algunos	94

	tamaños de los granos	
Figura 3.28	Microestructura del ZnOMO5sinterizado donde se indican valores del tamaño de grano	94
Figura 3.29	Microestructura del ZnOMO5LAV3 donde se indican valores del tamaño de algunos granos	95
Figura 3.30	Resultados del Análisis con EDS de las piezas sinterizadas a 1000°C y fracturadas: (a) ZnO comercial, (b) ZnOMO5 y (c) ZnOMO5LAV3	97

LISTA DE TABLAS

		Página
Tabla 2.1	Bandas representativas de la deconvolución de los espectros IR, en el rango entre 400 y 1000 cm ⁻¹ , correspondientes a sólidos obtenidos del sistema sometido a tratamiento con microondas (métodos 1 y 2)	36
Tabla 2.2	Grupos funcionales asignados a las bandas más representativas de la deconvolución de los espectros IR, entre 400 y 1000 cm ⁻¹ correspondientes a muestras sólidas lavadas con agua	46
Tabla 2.3	Bandas representativas de las deconvoluciones realizadas a los espectros IR, zona entre 400 y 1100 cm ⁻¹ , de muestras tratadas térmicamente a 200, 250 y 300 °C	55
Tabla 3.1	Tamaño promedio de grano de las muestras sinterizadas a 1000°C	95

AGRADECIMIENTOS

A mi Dios y al señor de los milagros que siempre me acompañaron y colocaron en mi camino todo lo necesario para llegar a cumplir esta meta tan importante.

A mis padres que siempre han estado conmigo apoyándome y me han dado la oportunidad de formarme como persona y como profesional. Les agradezco tantas cosas que me han enseñado para la vida, a mis hermanos todo el apoyo que me han brindado durante toda mi vida, familia ustedes saben que los quiero mucho así no se los viva recordando.

A mi hija por ser una niña tan especial, respetuosa, responsable y cariñosa, quiero que sepas que siempre camino a tu lado, por mucho que parezca que a veces estoy lejos de ti, ten en cuenta que siempre estaré a tu lado, apoyándote en todo.

A mi novia, por siempre estar hay en los momentos alegres y tristes brindándome su apoyo incondicional, te quiero mucho.

A la familia López Tobar, en especial a Nohemí López.

Grupo de investigación en ciencia y tecnología de materiales cerámicos (CYTEMAC).
Departamento de Física. Universidad del Cauca.

Unidad de microscopia electrónica de la Universidad del Cauca. Bióloga Patricia Mosquera.

Laboratorio de Reología de la Universidad del Cauca. Alci René Cerón

A la unidad de microcopia de barrido de la Universidad del Valle. Irvin Castro.

A las jurados, quienes comedidamente me brindaron su colaboración. Les agradezco los aportes que hicieron, fueron muy importantes.

A mis amigos de la carrera y a los del grupo CYTEMAC.

A la Universidad del Cauca

Resumen

En este trabajo de grado modalidad investigación se obtuvieron polvos de ZnO por medio de la técnica de síntesis precipitación controlada a partir acetato de cinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$) disuelto en agua destilada y sometido a un tratamiento con microondas, antes o después de haber alcanzado un valor de pH 7. Al precipitado obtenido se le realizó una secuencia de lavados con agua destilada eliminando este solvente haciendo uso de un rotaevaporador. El polvo cerámico también fue sometido a tratamientos térmicos a relativamente bajas temperaturas. Las muestras que se trataron a 300°C , y que presentaron como fase única el ZnO, se utilizaron para conformar piezas cerámicas mediante el método coloidal denominado slip casting. Estas piezas, posteriormente, se sometieron a tratamientos térmicos, a temperaturas mayores de 900°C , para sinterizarlas y obtener así muestras densas. Para determinar las diferentes características de los polvos cerámicos sintetizados, se realizó un seguimiento a la evolución de los grupos funcionales y fases cristalinas presentes en ellas, empleando diferentes técnicas de caracterización, entre ellas espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier y difracción de rayos X que, además, permitieron confirmar la existencia como única fase, en las muestras tratadas, del ZnO. Para complementar la caracterización de los polvos cerámicos sintetizados se usó microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (MEB), encontrándose que estos polvos contenían aglomerados micrométricos y partículas primarias de tamaño nanométrico ($<200\text{ nm}$), con morfología irregular. Posteriormente, empleando el método de colado, se obtuvo una barbotina estable utilizando como fase sólida en la suspensión el óxido de cinc sintetizado en el trabajo. Las condiciones para obtener la barbotina estable se determinaron de la curva que indicaba la variación de la viscosidad del sistema al adicionarle cantidades controladas de poliacrilato de amonio PAA, utilizado como dispersante. Esta barbotina estable se usó para conformar piezas en verde. A las piezas sinterizadas a temperaturas mayores de 900°C se les determinó su porosidad y el

tamaño de grano que presentaban, información microestructural muy importante en el momento de considerar los potenciales usos del ZnO en la cerámica tradicional, como varistor, y sensor de gases, entre otras.

PROLOGO

En este documento se reportan los resultados más importantes obtenidos al desarrollar actividades relacionadas con el proceso de síntesis, caracterización de materia prima y conformado de piezas cerámicas usando los polvos de ZnO, materia prima que se obtuvo por el método de síntesis denominado precipitación controlada.

La distribución de este documento donde se indican los resultados más relevantes de las actividades que llevaron a la obtención del ZnO, polvo cerámico que se utilizo para conformar piezas cerámicas empleando el método coloidal, se organizo con base en el desarrollo de la investigación.

En el **capítulo I** se indican los aspectos generales del proyecto: justificación, planteamiento del problema y los aspectos generales del óxido de cinc, tales como características fisicoquímicas, estructurales y sus usos.

El **capítulo 2** trata sobre diferentes métodos de síntesis del ZnO, principalmente del método usado en este trabajo y como se procedió experimentalmente, destacando los parámetros de síntesis más importantes, el efecto del tratamiento con microondas y de los lavados en rotaevaporador en la obtención de los polvos cerámicos, materia prima que se utilizo en el conformado de piezas cerámicas y se presentan los resultados obtenidos por el método de precipitación controlada: la síntesis, el procesamiento y la caracterización hechas a los polvos obtenidos (espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier, difracción de rayos X, microscopía electrónica de trasmisión y microscopia electrónica de barrido).

En el **capítulo 3** se presentan los métodos de obtención de piezas cerámicas, el conformado de barbotinas estables con sus respectivas curvas de viscosidad en función del defloculante y los resultados obtenidos al conformar piezas cerámicas

de ZnO, utilizando materia prima sintetizada por el método de precipitación controlada.

Capítulo 1

Aspectos generales
del proyecto.

1. Aspectos generales del proyecto.

1.1 Justificación

Es importante el desarrollo de métodos para obtener nano o micro-estructuras en piezas cerámicas de ZnO, esto con el fin de mejorar la funcionalidad de las mismas, como sensores de gases, varistores, celdas solares, entre otras aplicaciones, aún más si se consideran nuevas las tecnologías: nanotecnología y tecnología plana.

Actualmente es de gran interés la realización de investigaciones alrededor de las condiciones más adecuadas para conformar piezas cerámicas de ZnO por el método coloidal (Slip Casting); en Colombia concretamente en nuestra región, es necesario incentivar y desarrollar trabajos en esta temática. La realización de esta propuesta de Trabajo de Grado, considerando tanto el proceso de síntesis como el método de conformado, permitió adquirir conocimiento y estructurar una información importante para futuros trabajos en estos campos de investigación. Por lo expuesto anteriormente y el gran potencial de uso tecnológico del ZnO, el desarrollo de este trabajo de grado permitió determinar las condiciones de síntesis colado y sinterización más adecuadas para obtener piezas cerámicas con el grado de densificación requerido, considerando los potenciales usos de este óxido.

1.2 Planteamiento del problema

En los últimos años se ha generado un creciente interés en la síntesis de polvos cerámicos con características predeterminadas. Con el fin de obtener las micro y nano-estructuras que exigen las nuevas tecnologías, nanotecnología y tecnología plana por ejemplo, es importante contar con procesos de síntesis que permitan controlar el tamaño, distribución de tamaño y morfología de las partículas, y por otro lado procesos de

conformado de piezas que permitan obtener las nano y micro-estructuras requeridas.

Este trabajo de investigación tuvo como objetivos estudiar el proceso de síntesis del óxido de cinc, ZnO, así como la conformación de piezas cerámicas de este óxido por el método coloidal (Slip Casting), para obtener nano o micro-estructuras que permitan mejorar la funcionalidad de estas piezas cerámicas, cuando son utilizadas como: sensores de gases, varistores, diodos, celdas solares, entre otros. Como se conoce ampliamente las propiedades de estos dispositivos cerámicos dependen de su microestructura, la cual a su vez depende de las características de los polvos cerámicos usados para su conformación y del procesamiento cerámico empleado. Teniendo en cuenta lo anterior, esta propuesta de trabajo de grado buscaba determinar las condiciones de síntesis más adecuadas para obtener ZnO por el método de precipitación controlada (MPC), considerando cual es el efecto de tratamiento del sistema con microondas y el lavado del mismo con agua, eliminando el solvente con rotaevaporador, sobre las características de la materia prima obtenida (fase presente, tamaño y morfología de la partícula).

Esta materia prima, ZnO se utilizó para obtener una barbotina estable con la que se conformaron piezas en verde. Para estas piezas, se determinaron las condiciones más adecuadas de secado y sinterización con el fin de obtener muestras bien densificadas con nano y micro-estructuras determinadas por las características de los polvos sintetizados y las condiciones del método de conformado empleado.

1.3 Aspectos generales del Óxido de cinc

El óxido de cinc es un compuesto químico de color blanco y se conoce como “cinc blanco”. Su fórmula es ZnO y es poco soluble en agua pero muy soluble

en ácidos. En su estado puro se le denomina cincita. Dentro de sus múltiples usos es empleado como pigmento e inhibidor del crecimiento de hongos en pinturas, como material de relleno en llantas de goma y como pomada antiséptica en medicina. Entre sus características se encuentran las siguientes: alta capacidad calorífica, acelerador y activador para la vulcanización del caucho, pigmento protector de la radiación ultravioleta, entre otras. Una observación importante es que el óxido actúa como una capa protectora para que el cinc sólido no se oxide fácilmente, esto debido a su alto potencial de oxidación [1]. Dada la gran importancia del ZnO en la tecnología actual, se requiere obtener polvos de este óxido con características predeterminadas, controlando de manera confiable y reproducible el tamaño, la distribución de tamaño y la morfología de las nanopartículas [2]. Para dar cumplimiento a este objetivo es necesario obtener más información sobre los mecanismos de formación de las partículas durante el proceso de síntesis.

1.3.1 Estructura cristalina y propiedades fisicoquímicas del óxido de cinc.

El óxido de cinc, ZnO, tiene una masa molecular de 81,40 g, parcialmente soluble y ligeramente alcalino en agua. Forma cristales hexagonales y se vuelve amarillo al calentarlo a 500°C recobrando su color blanco al enfriarse. Por calentamiento, el color del ZnO cambia debido a la evaporación de oxígeno de la red cristalina dando origen a un compuesto no estequiométrico $Zn_{1+x}O$ ($x \leq 70$ ppm) [3]; los átomos adicionales de Zn producen defectos reticulares que actúan como trampa para los electrones, los cuales son excitados por la absorción de luz visible produciendo un amplio rango de colores, desde el amarillo pasando por el verde, marrón y rojo. El ZnO es un material semiconductor de la familia II-VI con un ancho de banda prohibida de 3.4 eV y una energía de enlace de excitación de 60 meV, lo que lo hace importante para los dispositivos ópticos en el azul y el ultra-violeta. La

diferencia de electronegatividades, entre el cinc y el oxígeno, produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia. Esto hace que el ZnO se encuentre en el borde de línea, entre ser clasificado como compuesto iónico o compuesto con una ionicidad de $f_i=0.616$ en la escala de ionicidad Philips. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes electrónicas, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo wurzita. En dicha estructura, los átomos se encuentran lo suficientemente alejados para compensar dichas repulsiones. Por lo tanto, cada átomo de cinc está rodeado por un tetraedro de 4 oxígenos y viceversa, esta característica se puede apreciar con claridad en la figura 1.

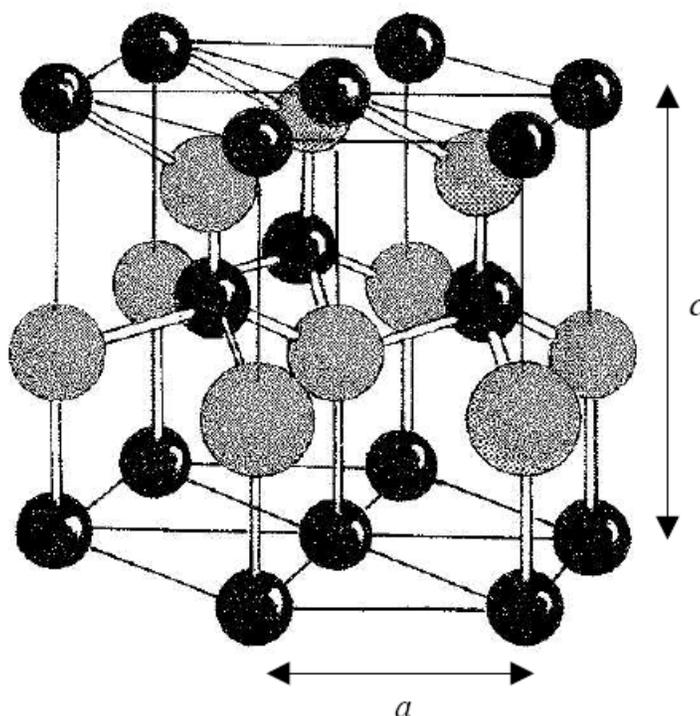


Figura 1.1 Estructura cristalina del ZnO:  oxígeno y  zinc

Su estructura cristalina pertenece al grupo espacial $P6_3mc$ (C_{6v}^4) y se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de

planos de átomos de cinc apilados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo “ c ” el parámetro de red en la dirección vertical, los valores de los parámetros de red, para dicho material en condiciones normales de presión y temperatura, son: $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$ y su densidad es de 5.065 g/cm^3 [3]. Adicionalmente a la estructura wurtzita mencionada anteriormente, el ZnO también puede cristalizar en una estructura tipo blenda de cinc cúbica o en una tipo sal de roca; la primera es estable cuando el ZnO se crece sobre una estructura cúbica, mientras que la estructura tipo sal de roca es la fase meta-estable a alta presión ($\sim 10 \text{ GPa}$).

1.3.2 Usos del ZnO

El ZnO es un material que tiene un gran potencial tecnológico, como se ha venido mencionando, debido a las características fisicoquímicas y estructuras que este presenta. A continuación se indican algunos usos del ZnO en campos en que éste se ha ido consolidando y en otros que se considera una gran promesa; el interés es ilustrar la funcionalidad del ZnO en estos campos.

1.3.2.1 Varistores

Un varistor es un dispositivo cuya resistencia varía con el voltaje y presenta un comportamiento I-V no lineal que le permite pasar de un estado altamente resistivo a otro conductor, al superar cierto valor de voltaje (voltaje de ruptura), y que lo hace útil como elemento activo para suprimir sobrevoltajes, convirtiéndolo en un dispositivo de protección para otros equipos. Para la fabricación de varistores comerciales generalmente se emplea la técnica tradicional de mezcla de óxidos a partir de ZnO dopado con Bi_2O_3 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , MnO , Sb_2O_3 , etc. [4]. Actualmente se trabaja en el desarrollo de varistores con bajo voltaje de ruptura que se pueda utilizar para proteger

dispositivos que funcionan con bajos voltajes y que sean muy sensibles a las variaciones de voltaje y/o corriente, además de ser dispositivos de pequeño tamaño

1.3.2.2 Dispositivos piezoeléctricos

Un material piezoeléctrico es aquel que, debido a poseer una polarización espontánea, genera un voltaje cuando se le aplica presión o, inversamente, se deforma bajo la acción de un campo eléctrico. Cuando el campo eléctrico aplicado es alterno, este produce una vibración del piezoeléctrico. Estos materiales encuentran un rango amplio de aplicaciones, principalmente como sensores para convertir un movimiento en una señal eléctrica o viceversa. Están presentes en micrófonos, generadores de ultrasonido y medidores de presión. Todos los ferroeléctricos son piezoeléctricos, pero hay muchos piezoeléctricos cuya polarización espontánea puede variar pero no es invertible y, en consecuencia, no son ferroeléctricos.

1.3.2.3 Semiconductores magnéticamente diluidos

Hay cierto número de cerámicas que son semiconductoras. La mayoría de ellas son óxidos de metales de transición que son semiconductores de tipos II-IV, como el óxido de zinc. La cerámica semiconductora es empleada como sensor de gas y como semiconductor magnéticamente diluido. Cuando los gases son pasados a través de una cerámica policristalina, o se absorben sobre su superficie, su resistencia eléctrica cambia [5].

1.3.2.4 Sensores de gas

Los sensores de gases más utilizados se basan en óxidos semiconductores cuya conductividad eléctrica se ve modulada como consecuencia de la reacción producida entre el semiconductor y los gases presentes en la atmósfera. El óxido de zinc es uno de los semiconductores que presenta

interés tecnológico como material activo en sensores de gases. Las propiedades de sensado del ZnO (sensibilidad, selectividad y reproducibilidad) dependen de varios factores, siendo los más relevantes el tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula y área superficial específica. La utilización de ZnO nanocristalino beneficia sustancialmente el sensado de gases, debido a la magnificación de los efectos superficiales [6].

1.3.2.5 Celdas solares

Las celdas solares son dispositivos que convierten energía solar en electricidad, ya sea directamente vía el efecto fotovoltaico, o indirectamente mediante la previa conversión de energía solar a calor o a energía química. La forma más común de las celdas solares se basa en el efecto fotovoltaico, en el cual la luz que incide sobre un dispositivo semiconductor de dos capas produce una diferencia del fotovoltaje o del potencial entre las capas. Este voltaje es capaz de conducir una corriente a través de un circuito externo de modo de producir trabajo útil. La capa de óxido de cinc hace el papel de un electrodo (además, no es reflectiva, permitiendo que la luz pase fácilmente) mientras que el otro electrodo lo constituye el substrato metálico [6].

REFERENCIAS

[1] ANDRADE CAMPO. E., Síntesis de óxido de cinc (ZnO) con morfología acicular para ser utilizado como refuerzo de elastómeros. Tesis de grado. Universidad del Cauca. 2005.

[2] MONTERO M. Marly, ANACONA O. Gentil, Determinación del efecto fotodegradante de los sistemas ZnO Y ZnO/SnO_x. Tesis de grado. Universidad del Cauca. 2010.

[3] TENA Z. R. El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas. Tesis doctoral. Universidad de Valencia. 2004.

[4] ALVAREZ FREGOSO, J. A. CHÁVEZ, H. AGUILAR M. y DÍAZ H. Elaboración y caracterización de Varistores Cerámicos, Superficies y Vacío 3, 73-77 (1991).

[5] CAJAS D. PAOLA CRISTINA, Síntesis y caracterización de semiconductores magnéticamente diluidos con base en óxido de estaño. Tesis de grado. Universidad del Cauca. 2010.

[6] MORKOC, Hadis and ÖZGÜR, Ümit. Zinc Oxide: fundamentals, materials and device technology. Willey-vch. 2009.

Capítulo 2

*Síntesis de polvos
cerámicos de óxido
de cinc.*

2.1 Métodos de obtención del ZnO.

2.1.1 Métodos convencionales

Industrialmente, los métodos que se utilizan tradicionalmente para la obtención del ZnO son los denominados proceso americano y método francés. En el proceso americano, también conocido como método directo, el cinc en mineral que contiene el sulfuro de cinc concentrado se oxida quemándolo. Para ello se mezcla este mineral con carbón de antracita y “smelted” (sulfuro fundido) y se trata en un horno de lecho plano. El carbón y los productos de la combustión parcial, particularmente monóxido de carbono, reducen el material a cinc metálico el cual, en forma de vapor y bajo condiciones controladas, es tratado térmicamente utilizando los gases que provienen del carbón. El producto resultante es llevado a una cámara donde el óxido de cinc es almacenado.

El proceso Francés, método indirecto, es aquel en el cual el cinc metálico es inicialmente evaporado en un gran depósito y el vapor conducido a una cámara de combustión donde se oxida, al aire, formándose un número grande de partículas finas de óxido de cinc. El cinc metálico se funde en un crisol de grafito y se evapora a temperaturas superiores a 907°C (por lo general alrededor de 1000°C). El vapor de cinc obtenido se hace reaccionar instantáneamente con el oxígeno del aire para producir ZnO, proceso que considera un descenso en la temperatura. Las partículas de óxido de cinc son transportadas por un conducto de refrigeración y se recogen en un recipiente. Este método indirecto fue popularizado por LeClaire (Francia) en 1844, por lo que se conoce comúnmente como el proceso francés [1].

2.1.2 Métodos no convencionales

Dentro de los nuevos métodos de síntesis de polvos cerámicos utilizados para obtener el ZnO se destacan los procesos sol-gel, pechini e hidrotermal,

entre otros, también se usa el método de precipitación que presenta una gran ventaja a nivel tecnológico.

2.1.2.1. Método sol-gel

El proceso de sol-gel es una ruta usada para sintetizar cerámicos amorfos y policristalinos, así como mezclas de óxidos. En general, el proceso sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido, “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño manométrico que les permite suspenderse gracias al movimiento Browniano), a una fase sólida, “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, donde la fase líquida se encuentra atrapada e inmovilizada por la fase sólida [2]). Los precursores usados en la preparación del “sol” son generalmente sales metálicas inorgánicas o metal-orgánicos (alcóxidos). En el proceso típico sol-gel, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación que favorecen la formación de una suspensión coloidal o “sol”; estas reacciones pueden ser catalizadas utilizando sustancias ácidas o básicas que posibilitan la formación de una red de grandes cadenas polinucleares o cadenas de partículas sólidas pequeñas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas sólidas, o las cadenas de partículas, que se forman son tan pequeñas, entre 1 y 1000 nm, que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones entre ellas son dominadas por las fuerzas de tipo Van der Waals, coulómbianas y estérica; el “sol” es estabilizado por la repulsión estérica o por una adecuada combinación de las interacciones mencionadas anteriormente. La transformación posterior, de sol a gel, permite obtener polvos cerámicos con diversas formas (esferas, fibras etc.) o conformar películas finas sobre un sustrato. Cuando el “sol” se coloca en un recipiente de vidrio, y se forma el “gel húmedo”, al secar el sistema y tratarlo térmicamente, a una temperatura adecuada, se puede obtener un polvo cerámico [3,4].

2.1.2.2. Método del precursor polimérico (pechini)

Este método requiere de la formación de una resina polimérica a través de la poli esterificación de un quelato metálico partiendo de ácidos α -hidroxicarboxílicos, como el ácido cítrico, y alcoholes polihidroxicos como el etilenglicol. En general, se obtiene una resina tipo poliéster constituida por cadenas macromoleculares, enrolladas al azar, en las cuales varios iones se incorporan de manera más o menos uniforme. Este proceso permite distribuir adecuadamente los precursores en el sistema garantizando la estequiometría del mismo [5].

La estabilidad térmica del complejo ácido cítrico-metal hace que el catión metálico permanezca sin ningún problema en la red polimérica, lo cual es de gran importancia en la síntesis de óxidos multicomponentes donde es necesario evitar la segregación de los cationes y la pérdida de la estequiometría generalizada del sistema.

2.1.2.3. Método hidrotermal

El proceso hidrotermal es muy usado en la síntesis de polvos cerámicos ya que este permite controlar la morfología de las partículas, ajustando la concentración del solvente y la de los precursores utilizados [6]. Además, se puede controlar la homogeneidad de las fases porque se puede regular la presencia de las especies involucradas en la formación de núcleos, obviamente contando con un conocimiento pleno de la reacción, o reacciones, que ocurren en el sistema y llevan a la obtención del compuesto del interés. El método consiste en incorporar diferentes precipitantes, KOH ó NH₄OH, a una solución acuosa de la sal metálica que contiene el catión de interés. Esta solución se coloca en una autoclave que permite el control tanto de la temperatura como de la presión. Posteriormente el producto es secado a una temperatura cercana a los 100°C.

2.2 Aspectos generales del método de precipitación controlada.

En este método, inicialmente se disuelve una sal soluble en un medio acuoso, acidificado o no para conformar una solución homogénea totalmente transparente. Posteriormente se procede a la adición controlada del agente precipitante manteniendo el sistema en continua agitación. Durante la adición del agente precipitante se registran, simultáneamente, los cambios del pH, conductividad y temperatura del sistema [7]. A ciertos valores de pH, definidos previamente de las curvas de valoración obtenidas, del sistema se toma el precipitado y se le realiza un proceso de lavado, filtrado y redispersión con el objeto de afectar favorablemente las características de tamaño, forma y pureza química de las partículas coloidales presentes en la suspensión.

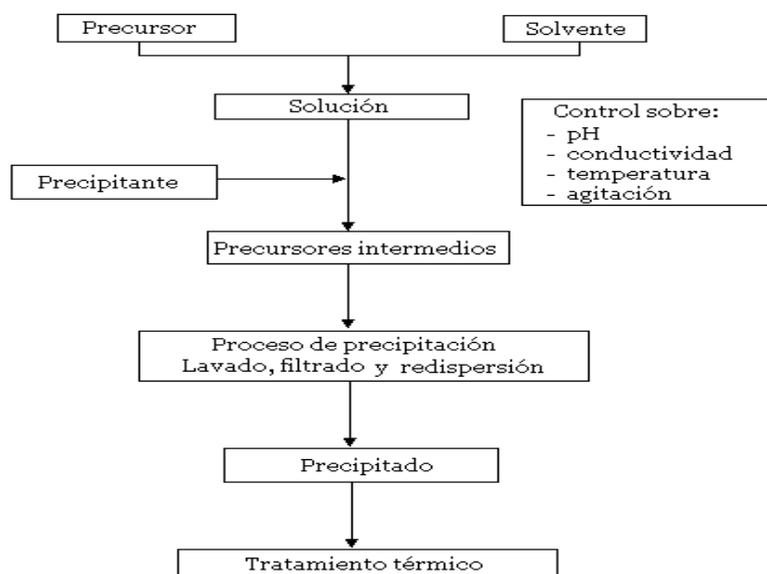


Figura 2.1 Diferentes etapas del método de precipitación controlada [8].

El proceso de lavado se realiza utilizando un solvente determinado, y se determina el efecto del mismo sobre las características del producto final. Al precipitado obtenido, al finalizar el procedimiento global, se le realiza un

tratamiento térmico adecuado para obtener así el óxido de interés. Las principales etapas de este método se indican en la figura 2.1.

2.3 Análisis de los diferentes parámetros que se consideran en el método de precipitación controlada.

En este trabajo se considero el efecto de diferentes parámetros sobre las características finales del ZnO sintetizado: El pH, los tratamientos con microondas y lavados del sistema principalmente. Para sintetizar el óxido de cinc se empleó como precursor acetato de cinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ marca Merck) que se disolvió en agua destilada usando la cantidad adecuada para obtener una solución con una concentración 0.3 molar. Esta solución fue la que sometió al tratamiento con microondas utilizando una de las dos metodologías que se indican en el numeral 2.3.1, figuras 2.2(a) y 2.2(b), por ejemplo. La suspensión resultante, después de adicionar el agente precipitante y realizar el tratamiento con microondas, se dejó envejecer durante 24 horas, figura 2.2(b). Pasado este tiempo; la suspensión obtenida se redispersó en agua utilizando un dispersor de alta cizalla (ultraturrax T50), figura 2.2(c). Para eliminar el solvente, la suspensión se deposito en el balón del rotaevaporador Buchi B-169 y se puso en funcionamiento para eliminar el solvente a una temperatura de 100°C (en baño de aceite), figura 2.2(d). A este tratamiento químico se le denomina lavado del precipitado y se realizo en tres ocasiones, cada 24 horas; el objetivo de este tratamiento era afectar tanto la morfología como el tamaño de las partículas, así como las fases presentes en el sólido [7,9]. Una vez terminado el proceso de lavado se procedió a secar el sólido en una estufa a una temperatura de 100°C, por 12 horas, y se determino el efecto de la eliminación del solvente utilizando el rotaevaporador. Para ello el producto resultante se maceró en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino que fue sometido a tratamientos térmicos a 200 y 300 °C, durante 4 horas, en un horno marca Termolyne, (figura 2.2(e)), Después de todo este

proceso se obtuvo un sólido blanco (figura 3(f)), el cual se caracterizo utilizando diferentes técnicas.



Figura 2.2 Fotografías de las diferentes etapas del método de precipitación controlada utilizado para sintetizar el ZnO: (a) adición del hidróxido de amonio; (b) muestra envejecida 1 día; (c) redispersión de la suspensión envejecida; (d) Eliminación de la fase líquida; (e) Tratamiento térmico y (f) polvo cerámico obtenido después del tratamiento térmico.

2.3.1 Efecto del tratamiento con micro-ondas durante la síntesis

Para realizar este tratamiento se consideraron dos metodologías.

Método 1: Tratamiento de la solución inicial.

Se conformo la solución acuosa de Acetato de cinc disuelto en 200 ml de agua destilada, en una concentración 0.3 molar, que se mantuvo en continua agitación hasta obtener un sistema transparente. Esta solución se colocó en un horno de microondas “casero” y se sometió a un tratamiento durante 5 y 8 minutos. Posteriormente se le adiciono el hidróxido de amonio (NH_4OH marca Mallincrodt), por goteo a una velocidad de 0.5 ml/min en agitación continua de la solución, hasta que la suspensión alcanzo un valor de pH de 7 que fue determinado previamente de las curvas de valoración del sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El equipo utilizado para medir el pH fue el pH metro 744 (marca METROHM) y para adicionar NH_4OH un dosificador (775 Dosimat–metrohm). La suspensión obtenida se sometió a los diferentes lavados con agua. Utilizando el rotaevaporador para eliminar el solvente presente en el sistema; cada veinticuatro horas, y se continuo con este sistema la realización de las otras etapas del proceso de síntesis ya indicadas previamente hasta obtener el polvo cerámico blanco (figura 2.2 (f)).

Método 2: Tratamiento de la suspensión a pH 7.

Se conformó la solución acuosa de Acetato de cinc, 0.3 M, que se mantuvo en agitación continuamente hasta obtener un sistema transparente. Posteriormente, se procedió a adicionarle el NH_4OH por goteo, a una velocidad de 0.5 ml/min agitando continuamente la solución, hasta que se alcanzó un valor de pH de 7; luego la suspensión obtenida se sometió a un tratamiento con microondas durante 5 minutos en el horno “casero marca Haceb” dispuesto para ello. Posteriormente el sistema obtenido se sometió a los 3 lavados con agua, cada veinticuatro horas, y se continuo con el proceso

ya descrito hasta obtener el polvo cerámico blanco (figura 2.2 (f)). En la figura 2.3 se muestra un esquema del proceso ilustrando las dos metodologías empleadas para realizar el tratamiento con microondas de la solución inicial (método 1) o de la suspensión obtenida a PH7 (método 2).

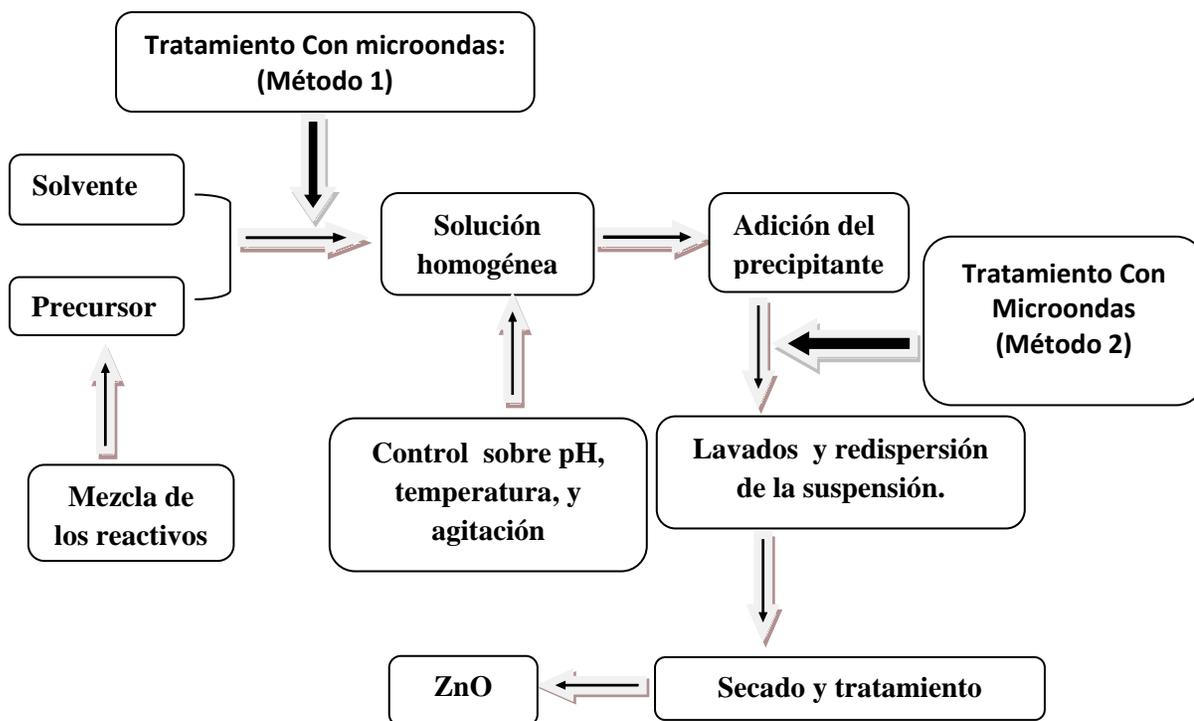


Figura 2.3. Esquema del método de precipitación controlada ilustrando las dos metodologías empleadas para realizar el tratamiento con microondas.

2.3.2 Caracterización de la fase sólida obtenida antes de los lavados.

El óxido de cinc sintetizado, utilizando ambos métodos, se caracterizó empleando espectroscopia IR para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras, usando para ello un espectrofotómetro Nicolet 200. Se utilizó Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) (microscopio JEOL 1200 EX a 80 Kev), para observar el tamaño y morfología de las partículas. Por último, se usó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes en el sólido blanco sintetizado.

2.3.2.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Los enlaces moleculares vibran a diferentes frecuencias dependiendo de los elementos y tipo de enlace presente en el material. Para un enlace dado, existen varias frecuencias específicas a las cuales éste puede vibrar, frecuencias que corresponden al estado base (frecuencias bajas) y a varios estados excitados (frecuencias altas); el enlace se excita a medida que absorbe la energía de la radiación incidente [10]. En la espectroscopia infrarroja, la radiación IR que incide sobre la muestra la atraviesa: parte de ella es absorbida y otra es transmitida, tal que el espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular. Esta técnica analítica permite determinar los principales grupos funcionales presentes en la estructura molecular del compuesto en estudio, información contenida en el espectro de absorción o transmisión de dicho compuesto. La región del espectro IR normal, está entre $2.5 \mu\text{m}$ a $15 \mu\text{m}$, en unidades de longitud de onda, o entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} si se expresa en número de onda.

Para realizar este análisis se utilizó el espectrofotómetro Termo Electrón Nicolet-IR200 (figura 2.4).



(a)

(b)

Figura 2.4 (a) Espectrofotómetro Termo Electrón Nicolet IR200 utilizado en este trabajo y (b) equipo que almacena el software EZ OMNIC que permite la obtención de los espectros de infrarrojo.

Para obtener los espectros infrarrojos de las muestras de interés, primero se mezcló el polvo sintetizado con bromuro de potasio (KBr, Ficher 99.9%), en un mortero de ágata, en una concentración de 1:99 de muestra KBr. Después de macerar la mezcla, esta se depositó en un troquel para compactarla, por medio de los tornillos micrométricos, y formar una pastilla que se colocó en el espectrofotómetro para obtener su espectro. En la figura 2.5 se indican todos los pasos para conformar la muestra a analizar.



(a)



(b)



(d)



(e)

Figura 2.5. Proceso para conformar la muestra de los polvos sintetizados para obtener su espectro IR: (a) mezcla de la muestra y el KBr en el mortero de ágata; (b) Colocación de la muestra en el troquel; (c) Conformación de la pastilla y (d) Ubicación de la muestra en el espectrofotómetro para tomarle su espectro.

En la figura 2.6 se muestran los espectros IR correspondientes a las muestras solidas obtenidas después del tratamiento con microondas. Estos espectros IR se analizaron con el software Fityk 0.9.2, dividiendo el espectro en tres zonas: zona 1, región entre 400 y 1000 cm^{-1} , zona 2, región entre 1100 y 2000 cm^{-1} y zona 3, región entre 1100 y 4000 cm^{-1} .

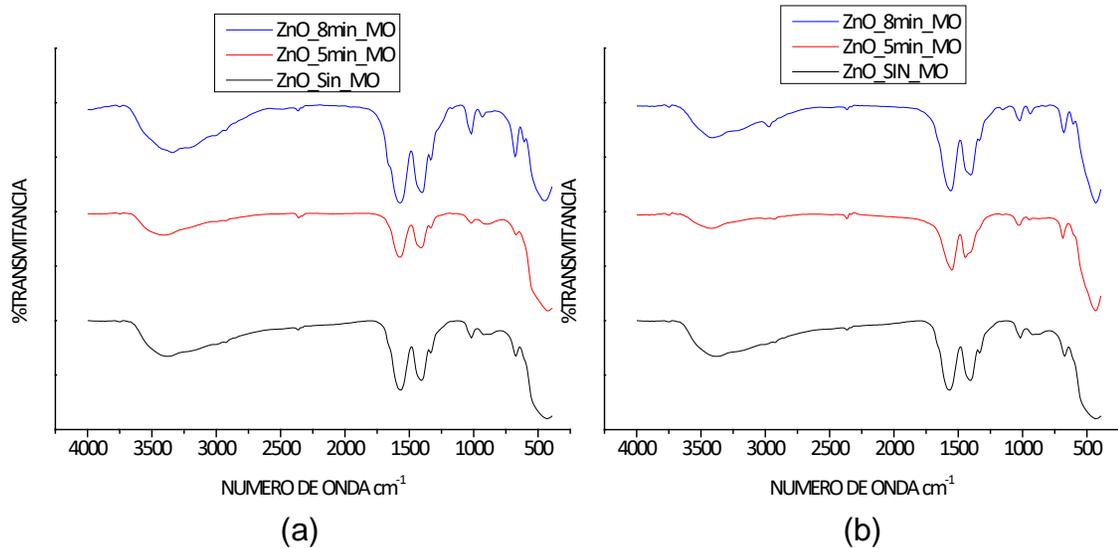
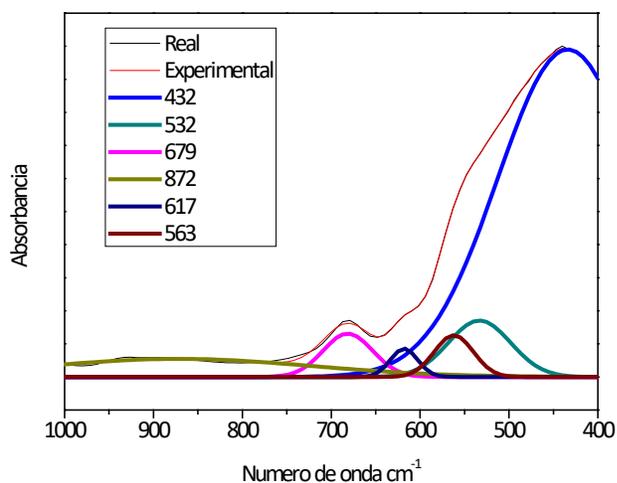


Figura 2.6 Espectros IR obtenidos de la fase sólida del sistema al tratarlo con micro-ondas usándolo: (a) en la etapa de la solución inicial (método 1) y (b) en la etapa de la suspensión obtenida a pH7 (método 2).

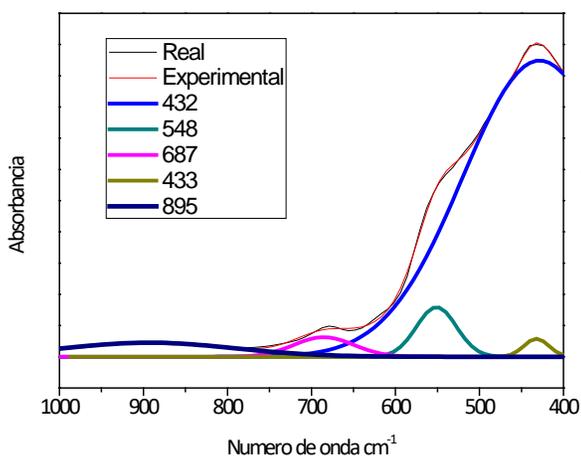
En la zona 2 se observan bandas alrededor de 1400cm^{-1} , 1572cm^{-1} y 1338cm^{-1} , que se pueden asociar a modos vibracionales de tensión, asimétrico y simétrico, del COO^- [7]; estas bandas se encuentran en los espectros de las muestras obtenidas por los dos métodos, excepto la banda a 1338cm^{-1} que no aparece en las muestras sintetizadas por el método 2. En la zona 3 se ubican las bandas de absorción correspondientes a los modos vibracionales de tensión de los grupos funcionales hidroxilos (OH^-) [7]. Dada la importancia de las bandas de la zona 1, bandas asociadas al ZnO, se deconvolucionó esta región ($400\text{-}1000\text{cm}^{-1}$).

El proceso de deconvolución permite descomponer las bandas anchas del espectro IR obtenidas y determinar la ubicación de las bandas fundamentales que la componen. El programa utilizado para realizar esta deconvolución fityk, considera funciones matemáticas de diferente perfil para realizar el ajuste al espectro original; en el presente caso se utilizaron funciones gaussianas para el ajuste.

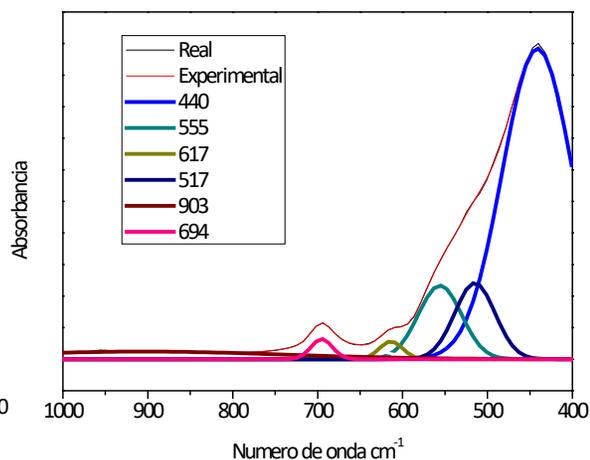
En la figura 2.7 se muestran los resultados de la deconvolución de la zona 1 de los espectros IR de las muestras que fueron tratadas con micro-ondas utilizando el método 1 (solución inicial) y el método 2 (suspensión a pH7); en la zona 1 ($400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$), se ubican, principalmente, las bandas que corresponden a los grupos funcionales Zn-O y Zn-OH, tal como se indica en la tabla 2.1.



(a)



(b)



(c)

Continúa figura 2.7.

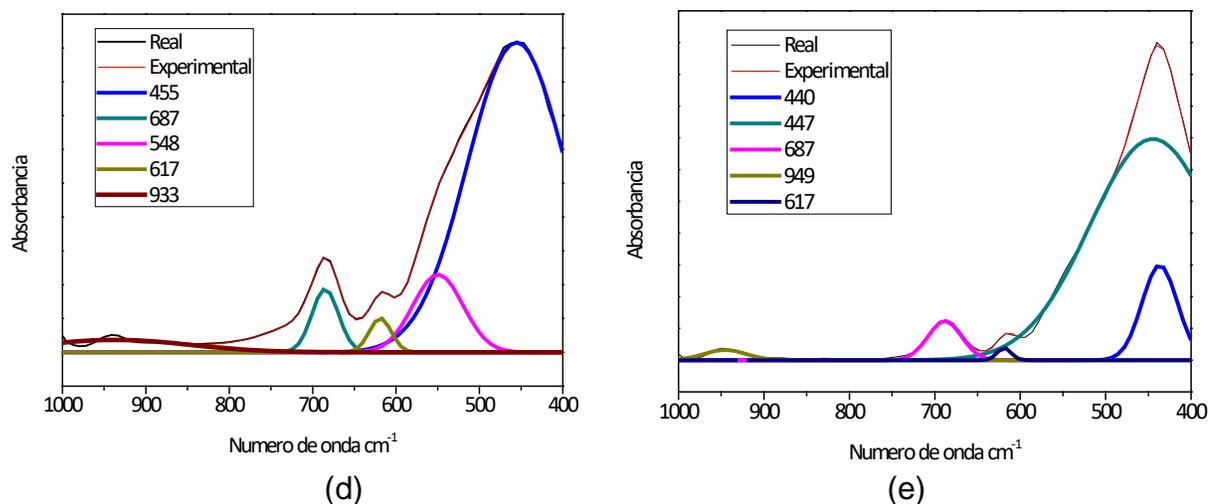


Figura 2.7 Deconvolución de la zona 1 del espectro IR correspondiente a muestras (a) sin tratamiento de micro-ondas y a muestras tratadas durante: (b) 5 min (método 1), (c) 5 min (método 2), (d) 8 min (método 1) y (e) 8 min (método 2).

Tabla 2.1 Bandas representativas de la deconvolución de los espectros IR, en el rango entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondientes a sólidos obtenidos del sistema sometido a tratamiento con microondas (métodos 1 y 2) [11].

Método 1			Asignación de grupos funcionales a las bandas.	Método 2		
Sin MO	M.O. 5	M.O. 8		Sin MO	M.O. 5	M.O. 8
432	432	455	Enlace Zn-O	432	440	440
532	433		Enlace Zn-O	532	517	447
563	548	548	$\nu(\text{Zn-O})$	563	555	----
617	----	617	$\pi(\text{COO}) - \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	617	617	617
-----	-----	625		-----	-----	-----
679	687	687	$\delta(\text{OO})$ bandas características del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	679	679	687
872	895	933	???	872	903	818

2.3.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión

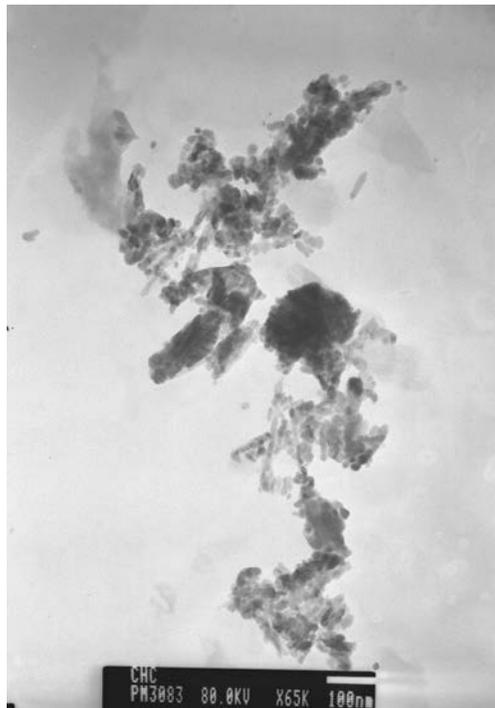
En este tipo de microscopia se utilizan electrones en lugar de fotones para formar la imagen de un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud

de onda mucho menor que la de la luz visible, se pueden observar estructuras que tengan un tamaño menor a la longitud de onda de la luz visible; la longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es aproximadamente de $0,5 \text{ \AA}$ [12]. Los microscopios electrónicos disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan con la muestra: una parte rebotan, otra es absorbida y otra atraviesan el objeto formando una imagen aumentada del mismo. Para enfocar los electrones se utilizan lentes magnéticas y como ellos pueden ser desviados por las moléculas del aire. Es necesario hacer uso de un alto vacío en el interior del microscopio.

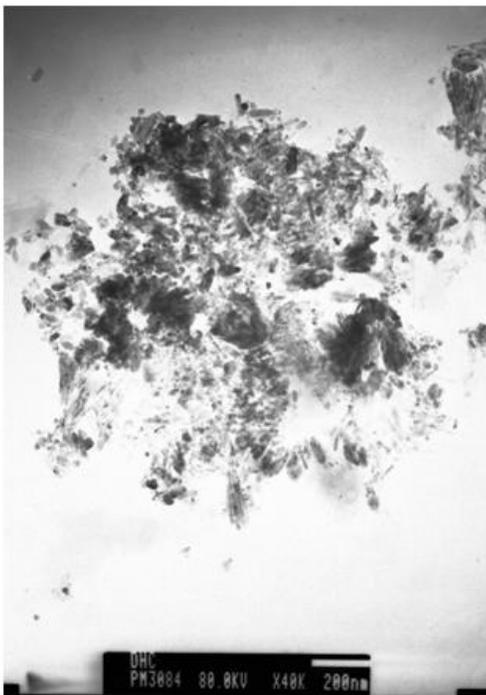
La microscopía electrónica permite estudiar la microestructura de láminas o partículas pequeñas, además de brindar una rápida información de la morfología de los elementos que componen la muestra [12]. En la figura 2.8 se muestra el MET usado en este trabajo.



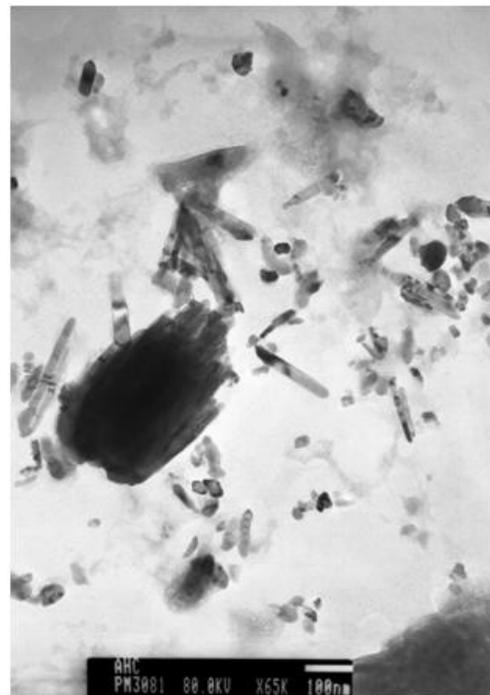
Figura 2.8. Microscopio Electrónico de Transmisión, ubicado en la Unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca, utilizado para analizar muestras solidas sintetizadas en este trabajo.



(a)



(b)

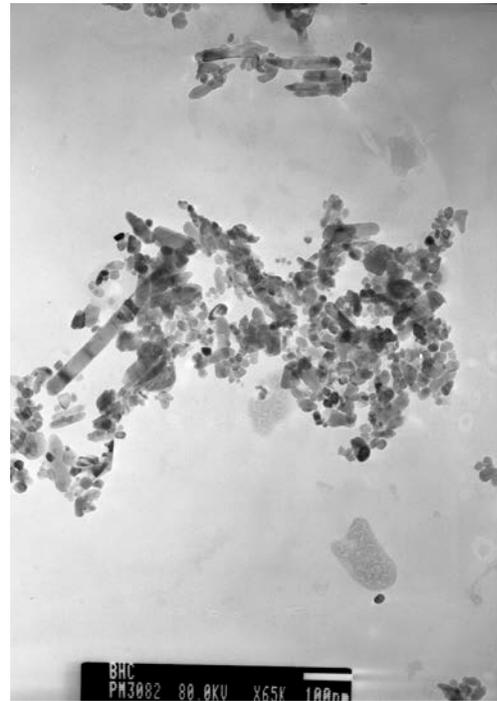


(c)

Continúa figura 2.9.



(d)



(e)

Figura 2.9. Fotografías obtenidas con MET de muestras: (a) sin tratamiento con micro-ondas y las tratadas con microondas durante (b) 5 min (método 1), (c) 5 min (método 2), (d) 8 min (método 1) y (e) 8 min (método 2).

En la figura 2.9 se muestran las micrografías correspondientes a los polvos cerámicos obtenidos utilizando los métodos 1 y 2. Se observa que el tratamiento con micro-ondas afecta significativamente la morfología y el tamaño de partícula. La figura 2.9 (b), correspondiente a la muestra tratada 5 min con microondas (método 1), muestra una gran cantidad de aglomerados con un tamaño de ~ 200 nm mientras que la figura 2.9 (c), presenta los polvos obtenidos, después de un tratamiento de 5 min (método 2), con una morfología tipo aguja, menor cantidad de aglomerados y un tamaño de partícula de ~ 100 nm.

2.3.2.3 Caracterización de la fase sólida con Difracción de Rayos X (DRX).

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espaciamientos entre los planos atómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide sobre un sólido, parte de éste es dispersado en todas las direcciones, y el resto del haz puede experimentar difracción si existe una disposición ordenada, regular y periódica, de los átomos. La condición para que ocurra el fenómeno de difracción está dada por la ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X (λ) y la distancia entre los planos atómicos (d), con el ángulo de incidencia del haz difractado (θ), a través de la siguiente relación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Donde “n” es un número entero. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza destructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

La técnica de Difracción de rayos X (DRX) permite determinar las fases presentes en el material y los parámetros de red de la estructura. Sin embargo, en el análisis cuantitativo de fases por DRX pueden ocurrir algunos problemas:

- La poca penetración del haz en la muestra puede hacer que los análisis sean representativos solamente de la superficie del material.
- La molienda usada para la preparación de la muestra puede originar transformaciones de fase.
- La superposición de picos puede causar problemas en el análisis del difractograma [13].

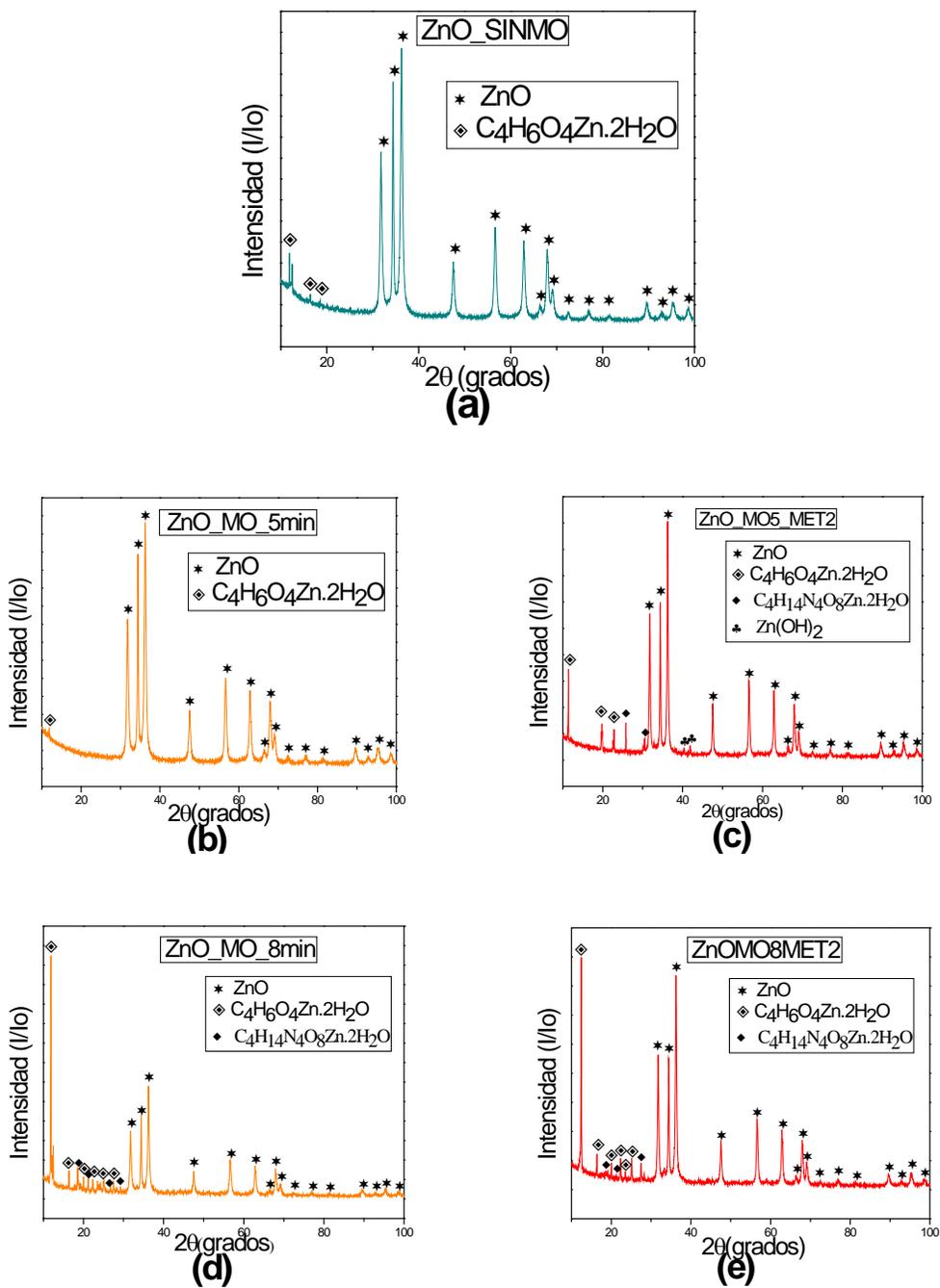


Figura 2.10 Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas en este trabajo: (a) Muestra sin tratamiento de micro-ondas y muestra tratadas con micro-ondas (b) 5 min (método 1), (c) 5 min (método 2), (d) 8 min (método 1) y (e) 8 min (método 2).

En la figura 2.10 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos obtenidos y tratados con microondas antes de comenzar a aplicar los lavados. Se observa que, tanto para la muestra obtenida por el método 1 como para la muestra sintetizada por el método 2, los cambios respecto a la muestra sin tratamiento con micro-ondas son muy pocos: la fase cristalina principal, independiente del método utilizado, es la cincita (ZnO) (PDF 36-1451), y existen otras fases secundarias como el acetato de cinc dihidrato ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$, PDF 33-1464), la formamida de cinc ($C_4H_{14}N_4O_8Zn \cdot 2H_2O$ PDF 51-606) y el $Zn(OH)_2$ (PDF 48-1066). Estos difractogramas muestran que el tratamiento con microondas durante 5 minutos es más favorable, en general, que el tratamiento durante 8 minutos: al disminuir el tiempo del tratamiento con micro-ondas se reduce la formación de otras fases cristalinas, y predomina como fase principal el ZnO.

2.3.3 Efecto del lavado con agua del precipitado obtenido

Para determinar el efecto del lavado y de los tratamientos térmicos sobre el sólido precipitado, se selecciono el sólido obtenido por el método 2 dadas las características fisicoquímicas del mismo: fases cristalinas presentes en el mismo, principalmente ZnO (figura 2.10), tamaño y morfología de las partículas (figura 2.9), y grupos funcionales presentes (figura 2.7). Para determinar el efecto del lavado con agua de la suspensión obtenida, después ser tratada con microondas, se utilizaron varias técnicas de caracterización cuyos resultados se indican a continuación.

2.3.3.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Después de 1 día de envejecimiento el sistema se sometió a tres lavados utilizando como solvente agua destilada. En la figura 2.11 se muestran los espectros IR obtenidos de muestras sólidas y sometidas a 1, 2 y 3 lavados, respectivamente.

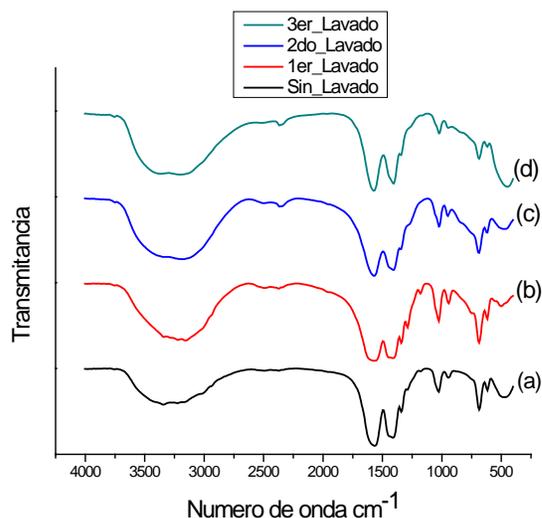
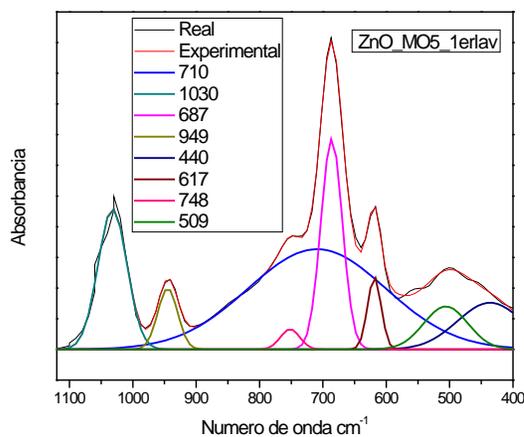


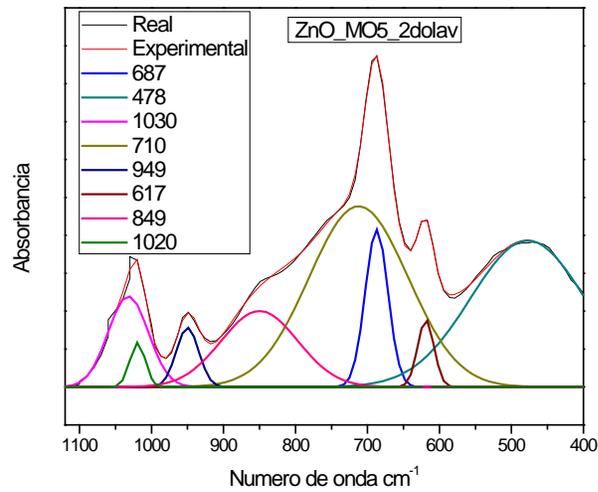
Figura 2.11 Espectros IR correspondientes a muestras sólidas (a) sin lavar, (b) primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado en agua.

Se observa que al lavar con agua la muestra sintetizada se favorece la consolidación de los enlaces Zn-O, condición que se hace muy evidente observando las deconvoluciones de los espectros IR en la zona comprendida entre 1000 cm⁻¹ y 400 cm⁻¹. (Figura 2.12). En la tabla 2.2 se indica la asignación de grupos funcionales a las bandas más importantes de los espectros de la figura 2.12.

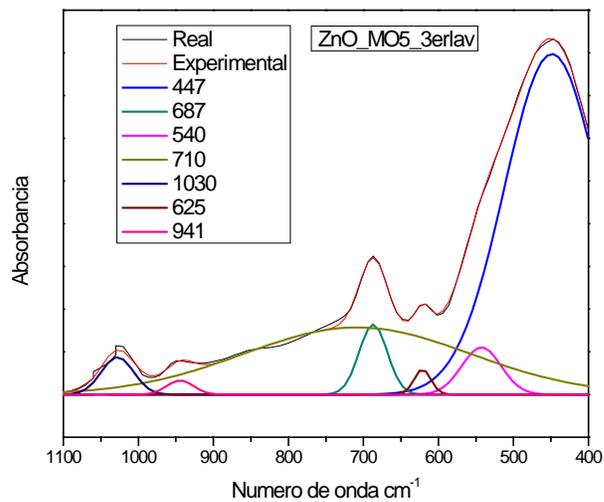


(a)

Continúa figura 2.12.



(b)



(c)

Figura 2.12. Deconvolución de los espectros IR, rango entre 400 y 1100 cm^{-1} de muestras sólidas correspondientes al:(a) Primer lavado, (b) segundo y (c) tercer lavado.

Tabla 2.2. Grupos funcionales asignados a las bandas más representativas de la deconvolución de los espectros IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} correspondientes a muestras sólidas lavadas con agua.

Asignación de grupos funcionales a las bandas.	Método 2		
	Primer lavado	Segundo lavado	Tercer lavado
Enlace Zn-O	440	478	447
Enlace Zn-O	----	----	540
$\pi(\text{COO}) - \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	617	617	625
$\delta(\text{OO})$ bandas características del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	-----	-----	-----
	687	687	687
$\pi(\text{COO})$	709	710	710
	710	----	----
$\gamma(\text{OH})$	748	849	----
V(CC) bandas características del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	949	949	941
$\delta(\text{OH})$	1030	1020 1030	1030

2.3.3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión

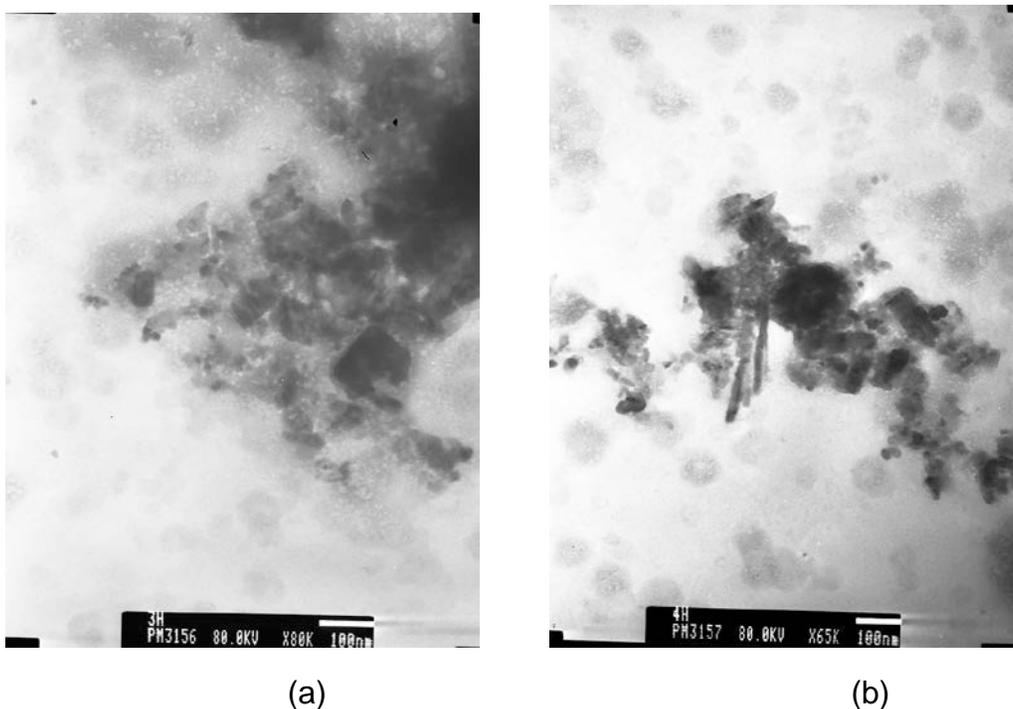
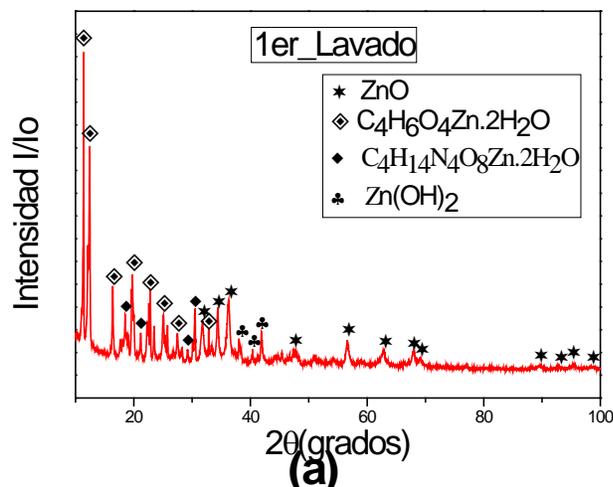


Figura 2.13. Fotografías obtenidas con MET a muestras sólidas correspondientes (a) segundo lavado y (b) tercer lavado.

Esta técnica se utilizó para caracterizar solamente las muestras sólidas correspondientes al segundo y tercer lavado con agua (figura 2.13). En la figura 2.13 se observa que los lavados afectan significativamente la morfología y la aglomeración de las partículas: en la figura 2.13 (a) se presenta gran cantidad de aglomerados, mientras que en la figura 2.13 (b) se evidencia la presencia de partículas con forma de agujas.

2.3.3.3 Caracterización de la fase sólida con Difracción de Rayos X (DRX).

En la figura 2.14 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos obtenidos después de realizarles diferentes lavados. Se observa que, en el primer lavado, los picos correspondientes al ZnO (PDF 36-1451) son de baja intensidad y aún más bajo para el sólido del segundo lavado; en el lavado 3 aumentó la intensidad de la cincita (ZnO) en las muestras existen otros compuestos como el acetato de cinc dihidrato ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$, PDF 33-1464), la formamida ($C_4H_{14}N_4O_8Zn \cdot 2H_2O$ PDF 51-606) y el $Zn(OH)_2$ (PDF 48-1066). Estos difractogramas indican que a medida se avanza en el proceso de lavado se favorece la formación del ZnO.



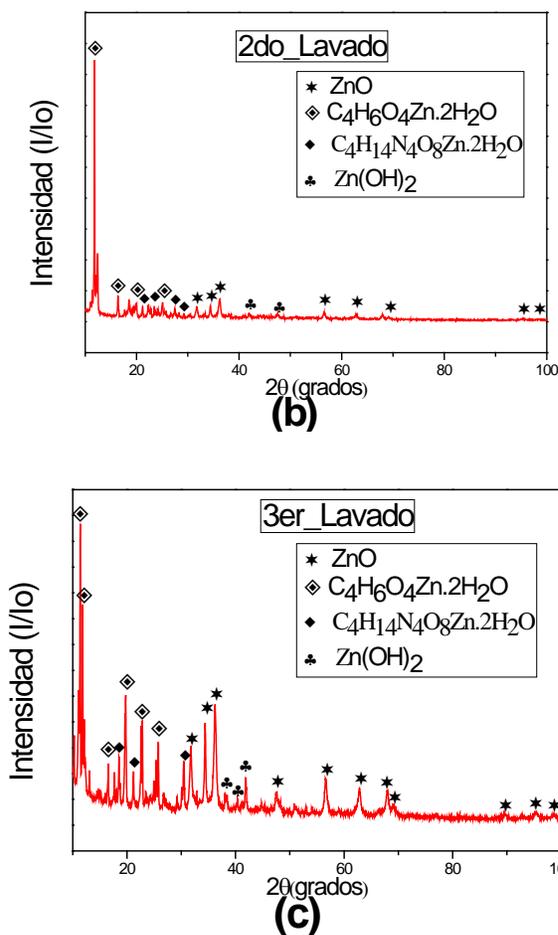
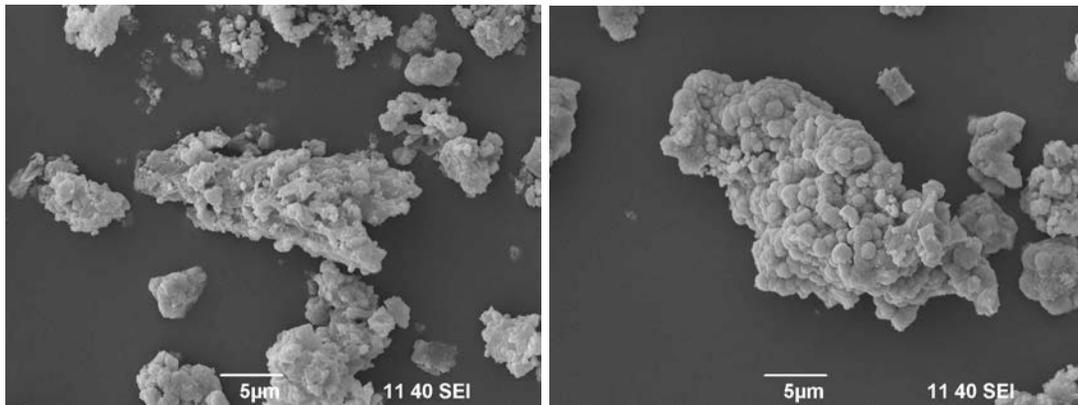


Figura 2.14 Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas a las que se le realizaron diferentes lavados: (a) primer lavado, (b) segundo lavado y (c) tercer lavado.

2.3.3.4 Microscopia Electrónica de barrido.

La microscopia electrónica de barrido (MEB) utiliza la interacción de un haz de electrones de alta energía con la superficie de la muestra para obtener información de esta. Para la obtención de las imágenes se utilizan dos tipos de señales distintas: la proveniente de los electrones electro-dispersados (backscattered electrons–BSE) y la de los electrones secundarios (secondary electrons–SE), siendo cada señal resultado de una forma de interacción

específica entre el haz de electrones incidente y el emitido por la muestra. Los electrones retro-dispersados proporcionan datos relacionados con las diferencias de número atómico dentro y entre las partículas. La imagen es obtenida de los electrones usados para bombardear la muestra. Un porcentaje de esos electrones primarios experimenta cierto número de colisiones dentro de la muestra para posteriormente, volver a surgir de la superficie de esta. El número de electrones retro-dispersados que re-emerge es controlado por el número de colisiones ocurridas que, a su vez, son controladas por el número atómico de los elementos que componen la muestra. Cuanto menor es el número atómico de una determinada fase, menor será la emisión de electrones de esta región, obteniéndose en la imagen una región más oscura. Por otro lado, cuanto mayor es el número atómico, mayor será la emisión de electrones, y más clara se presentará esta región [14]. Para conocer el tamaño y la morfología de las partículas que fueron sometidas a lavados, se usó un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6490LV, propiedad de la universidad del valle). En la figura 2.15 se observan las fotografías tomadas con MEB a las muestras sintetizadas después de someterlas a uno y dos lavados con agua destilada, respectivamente; en ellas se ven algunas esferas dispuestas arbitrariamente, conformando aglomerados de diferente tamaño.



(a)

(b)

Continúa figura 2.15.

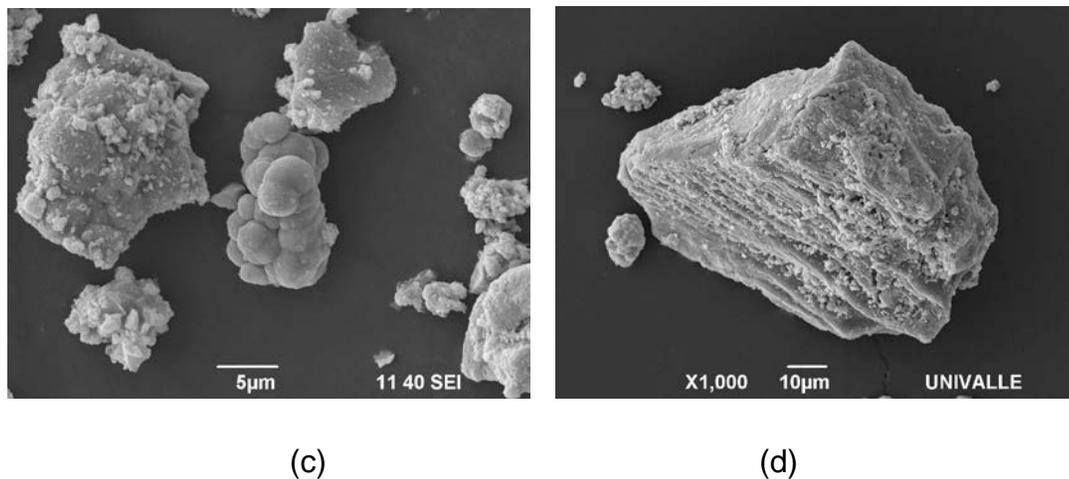


Figura 2.15. Fotografías obtenidas con MEB de muestras sintetizadas sometidas a lavados con agua: (a) sin lavado, (b) primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado.

En la figura 2.15 (a) se muestra la fotografía del precipitado antes de aplicar los lavados. Las figuras 2.15 (a) y (c), tomadas a muestras sintetizadas después de someterlas a uno y dos lavados con agua destilada, respectivamente, se observan algunas esferas dispuestas arbitrariamente, con aglomerados de diferente tamaño. La figura 2.15 (d) muestra la fotografía del sólido lavado 3 veces con agua destilada. En ella es evidente la forma laminar de la partícula secundaria, tal que cada lámina está compuesta por partículas primarias muy pequeñas; el espesor del aglomerado es mayor a 10 micrometros, y cada lámina está compuesta por partículas muy pequeñas con forma esferoidal.

2.3.3.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Una técnica de microanálisis, anexa al microscopio electrónico de barrido (MEB), es la espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Esta técnica utiliza rayos-X que son emitidos de la muestra durante su bombardeo con un haz

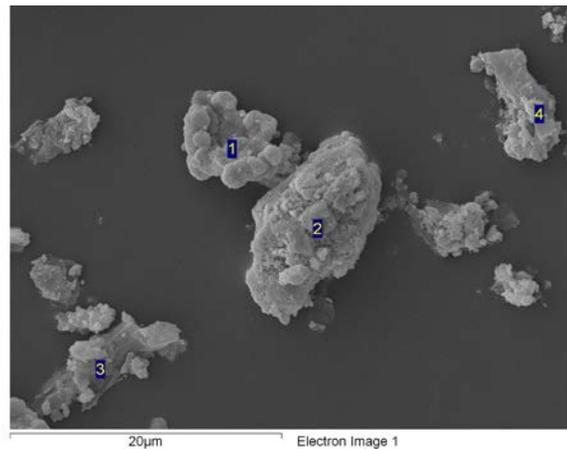
Capítulo 2: Síntesis de polvos cerámicos de óxido de cinc

de electrones, y permite determinar la composición elemental de la muestra, pudiéndose analizar fracciones o fases tan pequeñas como de $1\mu\text{m}$.

Cuando la muestra es bombardeada con el haz de electrones, los electrones de los átomos que constituyen la superficie de la muestra son retirados, y estas vacancias son llenadas por electrones de los niveles superiores y un haz de rayo-X característico es emitido.

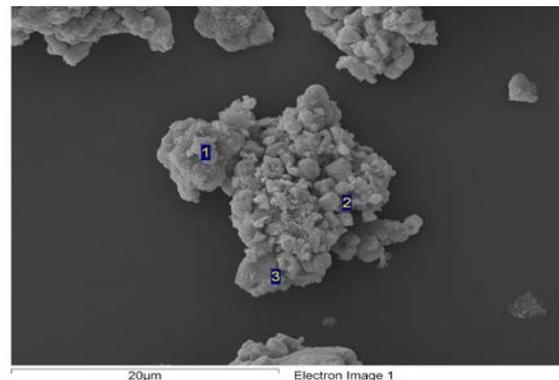
El detector de EDS mide el número de rayos-X emitidos en función de su energía, siendo la energía de los rayos-X característica del elemento del que fue emitido. Un espectro de energía versus el conteo relativo de los rayos-X detectados permite determinar cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en la muestra [14].

Spectrum	O	Zn	Total
Spectrum 1	13.29	86.71	100.00
Spectrum 2	20.41	79.59	100.00
Spectrum 3	28.61	71.39	100.00
Spectrum 4	22.85	77.15	100.00
Mean	21.29	78.71	100.00
Std. Deviation	6.35	6.35	



(a)

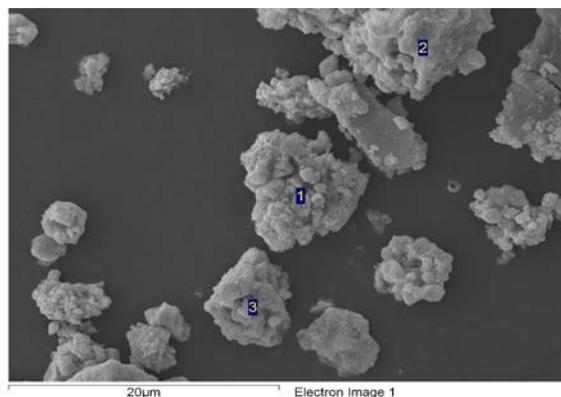
Spectrum	O	Zn	Total
Spectrum 1	20.69	79.31	100.00
Spectrum 2	13.33	86.67	100.00
Spectrum 3	19.88	80.12	100.00
Mean	17.97	82.03	100.00
Std. Deviation	4.04	4.04	



(b)

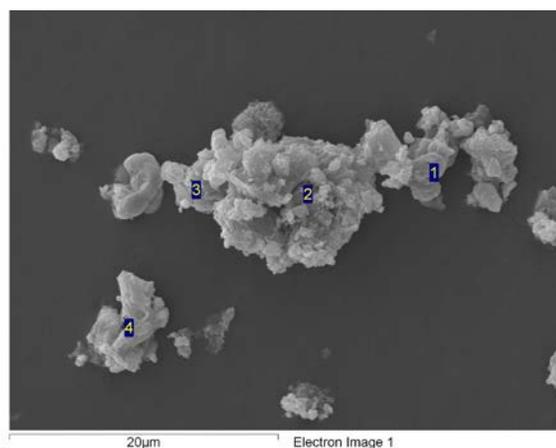
Continúa figura 2.16.

Spectrum	O	Zn	Total
Spectrum 1	25.96	74.04	100.00
Spectrum 2	23.39	76.61	100.00
Spectrum 3	23.12	76.88	100.00
Mean	24.15	75.85	100.00
Std. Deviation	1.57	1.57	



(c)

Spectrum	O	Zn	Total
Spectrum 1	23.29	76.71	100.00
Spectrum 2	18.74	81.26	100.00
Spectrum 3	25.19	74.81	100.00
Spectrum 4	27.69	72.31	100.00
Mean	23.73	76.27	100.00
Std. Deviation	3.78	3.78	



(d)

Figura 2.16 Información composicional obtenida con EDS de muestras sólidas, (a) sin lavado, y sometidas a (b) un primer lavado, (c) segundo lavado y (d) tercer lavado.

En la figura 2.16 se muestran las micrografías SEM y su respectivo análisis EDS para una muestra sin lavar (figura 2.16 (a)) y de muestras sometidas a lavados, figuras 2.16 (b), (c) y (d). El análisis EDS registra la presencia de oxígeno y de cinc, indicando que estos elementos están presentes en la estructura de las muestras analizadas. La razón ZnO es mayor para el precipitado y el sólido del primer lavado, ~3.7 y ~4.6 respectivamente, que

para las otras muestras lavadas, ~ 3.2 ; estos resultados indican que hay más átomos de Zn que O.

2.3.4. Efecto de los tratamientos térmicos

Después de lavar con agua destilada las muestras obtenidas, se procedió a tratar térmicamente los sólidos para obtener como fase única el sólido de interés, el ZnO.

2.3.4.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Para obtener el óxido de interés, el ZnO, la muestra obtenida por el método 2, y sometida a tres lavados con agua destilada, se le realizaron tratamientos térmicos a 200, 250 y 300 °C en un horno eléctrico marca thermolyne propiedad del grupo CYTEMAC de la universidad del Cauca.

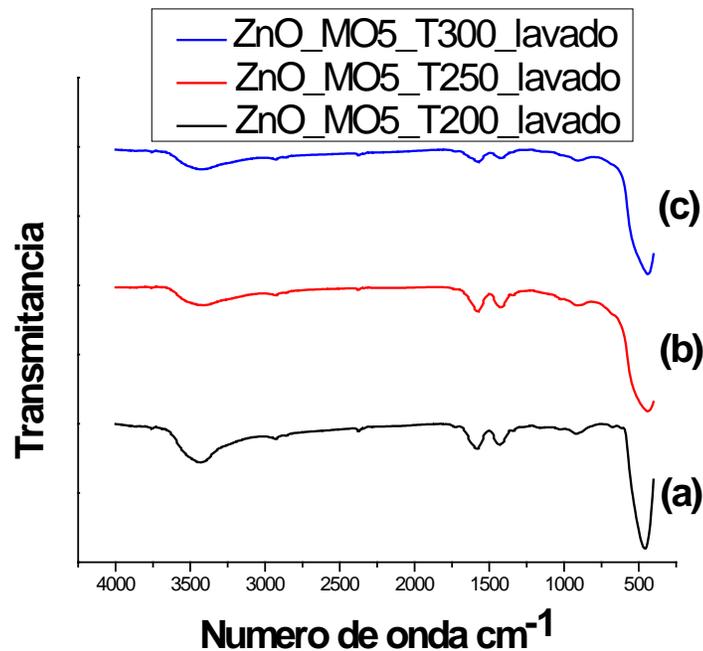
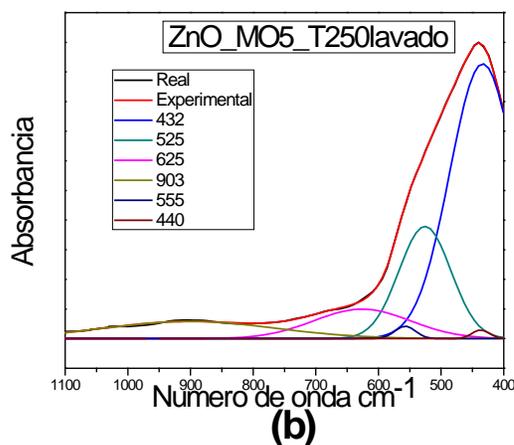
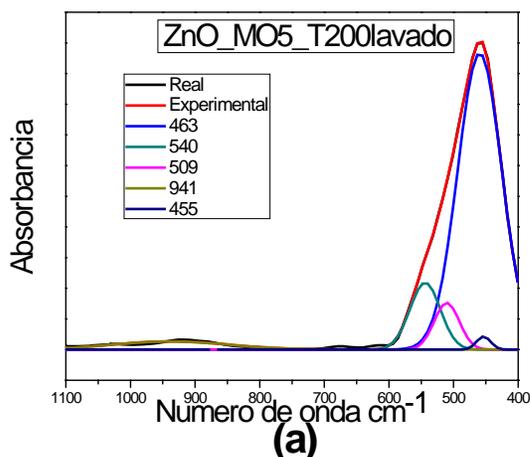


Figura 2.17. Espectros IR correspondientes a sólidos tratados térmicamente, obtenidos por el método 2 (5 minutos en microondas) y lavados con agua destilada, a: (a) 200 °C, (b) 250°C y (c) 300°C.

La figura 2.17 muestra los espectros IR correspondientes a sólidos sintetizados, utilizando método 2 y lavados con agua destilada, y tratados térmicamente a 200, 250 y 300 °C. En ellos se observa que van desapareciendo algunas bandas con relación a la muestra que no tiene tratamiento térmico (figura 2.12), principalmente las asociadas a los modos vibracionales del COO⁻, $\delta(\text{COO})$. Para obtener más información sobre las características de estas muestras tratadas térmicamente se deconvolucionó la zona3 del espectro (400 a 1000 cm⁻¹), considerando sus grupos funcionales presentes, ya que es la de mayor interés porque allí se ubican, principalmente, las bandas asociadas a los enlaces Zn-O y Zn-OH (figura 2.18).



Continúa figura 2.18.

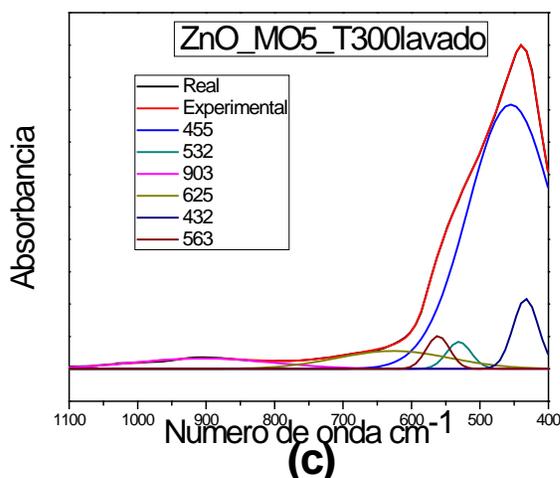


Figura 2.18. Deconvolución del espectro IR, entre 400 y 1100 cm^{-1} , correspondientes muestras sintetizadas por el método 2, lavados con agua destilada, y tratadas a: (a) 200 °C, (b) 250°C y (c) 300°C.

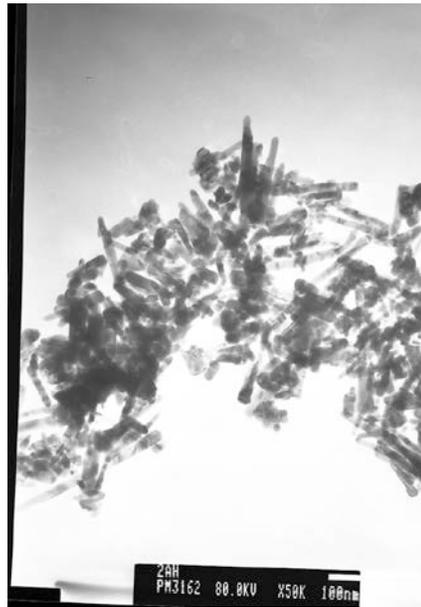
En la tabla 2.3 se indica la asignación de los grupos funcionales a las bandas de los espectros IR de la figura 2.18. Aunque aún persisten modos vibracionales de los grupos funcionales COO^- y C-C, los más importantes son los asociados al Zn-O.

Tabla 2.3. Bandas representativas de las deconvoluciones realizadas a los espectros IR, zona entre 400 y 1100 cm^{-1} , de muestras tratadas térmicamente a 200, 250 y 300 °C.

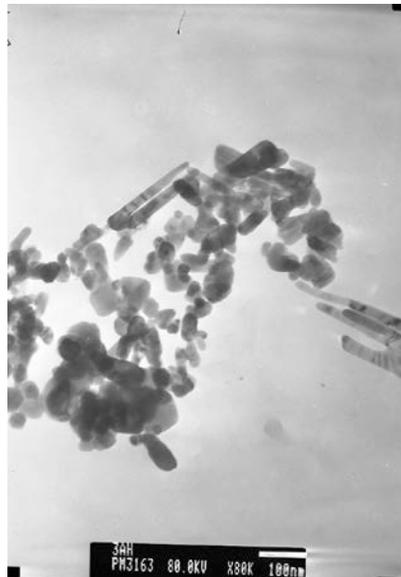
Asignación de grupos funcionales a las bandas.	Método 2		
	250°C	250°C	300°C
Enlace Zn-O	455	432	432
	463	440	455
	509	525	532
	540	550	563
$\pi(\text{COO}) - \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	----	625	625
V(CC) bandas características del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	941	903	903

2.3.4.2 Microscopia Electrónica de Transmisión

Esta técnica se utilizó solamente para caracterizar las muestras sólidas resultantes del tercer lavado, tratada a diferentes temperaturas.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.19 Fotografías obtenidas con Microscopia electrónica de Transmisión de muestras tratadas térmicamente a: (a) 200°C, (b) 250°C y (c) 300°C.

En la figura 2.19 se muestran las micrografías correspondientes a polvos cerámicos sintetizados por el método 2, lavados con agua destilada, y sometidos a tratamientos térmicos a 200, 250 y 300°C, respectivamente. Se observa que la temperatura afecta significativamente la morfología y la aglomeración de los polvos cerámicos; en todas las muestras la morfología que predomina es la tipo aguja.

2.3.4.3 Caracterización de la fase sólida con Difracción de Rayos X (DRX).

Los sólidos caracterizados con DRX corresponden a muestras de cada uno de los tres lavados y que fueron tratados de 300°C durante 4 horas. En la figura 2.20 se muestran los difractogramas correspondientes a estos sólidos en ellos se observa que la única fase cristalina presente es la del óxido de cinc.

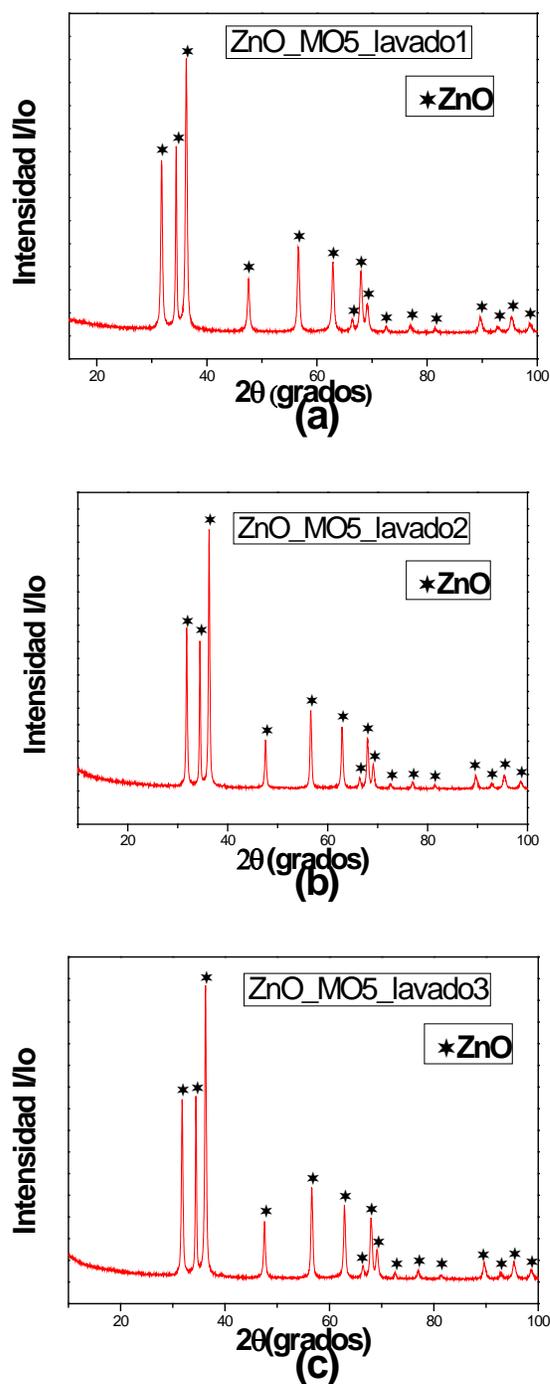


Figura 2.20 Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas lavadas con agua: (a) lavado 1 (b) lavado2 y (c) lavado 3, tratadas térmicamente a 300°C .

2.3.4.4 Microscopia Electrónica de barrido.

En la figura 2.21 se muestra una fotografía obtenida con MEB del sólido (óxido de cinc) sintetizado por el método 2, lavado con agua y tratado térmicamente a 300 °C; en la fotografía se observa gran aglomeración de partículas.

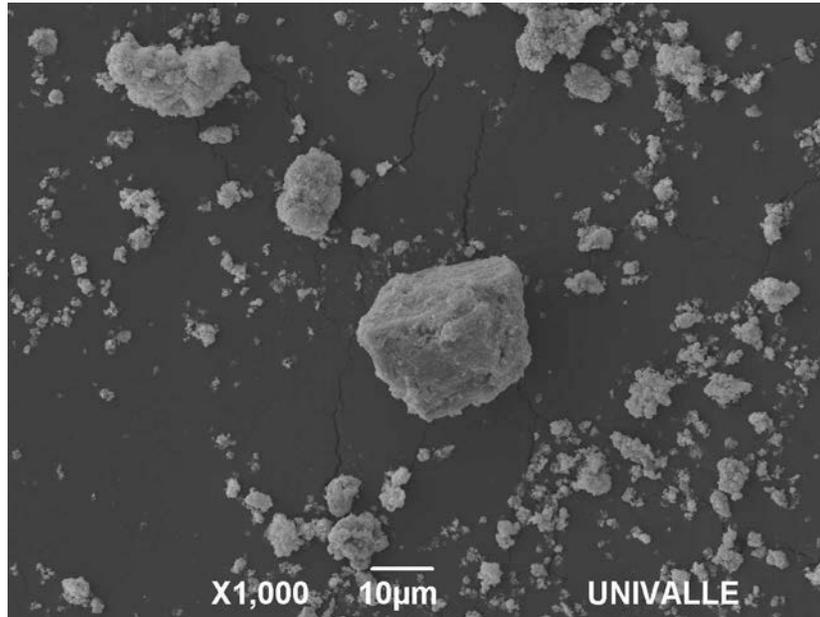


Figura 2.21 Fotografía obtenida con MEB de la muestra sinterizada por el método 2, lavado tres veces con agua destilada y tratada térmicamente.

2.3.4.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

En la figura 2.22 se indican los resultados de EDS correspondientes a la muestra mencionada en la figura 2.21. en ellos se indica que existe, principalmente, átomos de cinc y oxígeno en una razón Zn/O ~3.3, lo que indica que hay más átomos de cinc que de oxígeno (rica en Zn); pero por los resultados de DRX (ZnO) se esperaría que existiera igual cantidad de átomos de cinc y de oxígeno. Entonces se puede concluir que en la superficie de las partículas hay una no-estequiometría evidente.

Spectrum	O	Zn	Total
Spectrum 1	22.21	77.79	100.00
Spectrum 2	24.38	75.62	100.00
Spectrum 4	22.52	77.48	100.00
Mean	23.04	76.96	100.00
Std. Deviation	1.17	1.17	

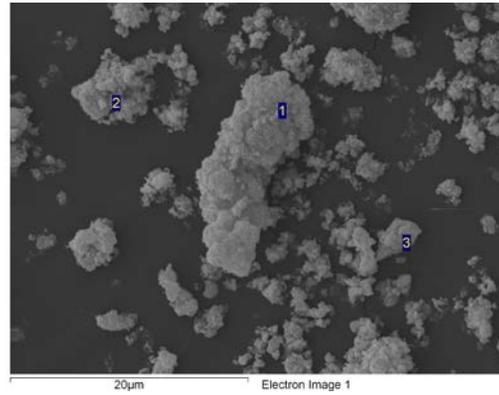


Figura 2.22 Resultado de EDS obtenido de la muestra sintetizada por el método 2, lavada con agua destilada y tratada térmicamente a 300 °C.

2.4 Conclusiones

- Utilizando la metodología propuesta se pudo obtener ZnO nanométrico. Además es evidente el gran efecto que tiene el método de síntesis sobre las características microestructurales del óxido de cinc obtenido, principalmente sobre la morfología y tamaño de partícula. Específicamente, se observó que el tratamiento con micro-ondas, durante 5 minutos, afectaba significativamente la morfología y el tamaño de partícula, y permitió obtener polvos con morfología tipo aguja, poco aglomerado y tamaño de partícula menor (100 nm).
- Durante el proceso de lavado con agua, la fase sólida del sistema sufre transformaciones de fase conformándose, principalmente, cincita (ZnO), siendo esta fase la más importante después de avanzado el proceso. Las características morfológicas del óxido se ven fuertemente afectadas por estos lavados. Específicamente, cuando se sintetizó el óxido de cinc por el método 2 se obtuvo, a temperatura de secado (100 °C), sólidos con forma de agujas; después de lavar la muestra con agua destilada fue necesario tratarla térmicamente para volver a obtener la morfología tipo aguja.
- Es evidente que las características morfológicas y el tamaño de partícula del polvo cerámico obtenido ZnO, se ven afectados por todos los parámetros de síntesis estudiados: tratamiento con micro-ondas, solvente de lavado (agua) y tratamientos térmicos posteriores.

REFERENCIAS

- [1] SHAHROM MAHMUD. Nanostructure of ZnO Fabricated via French Process and its Correlation to Electrical Properties of Semiconducting Varistors. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. ISSN 1553-3182, Volumen 36, Pág. 155 – 159. 2006.
- [2] BRINKER C.J, SHERER. G. E. *Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Inc New York, 1990.
- [3] OCHOA. Y, ORTEGON. Y, *Pigmentos funcionales utilizando el sistema dióxido de titanio (fase anatasa) y óxido de hierro*. Tesis de pregrado en Ingeniería Física. Universidad del Cauca-Colombia .2010
- [4] LEE. J. Evolution of ZnO nanostructures in sol–gel synthesis. *Artículo. Current Applied Physics*. Volumen 9. Pág. 792–796. 2009.
- [5] ÁVILA. H, CRUZ. A. M, VILLEGAS. M, CABALLERO.A. C, RODRÍGUEZ. J. E. Estudio comparativo de dos métodos de síntesis para la obtención de polvos cerámicos de ZnO - Pr₂O₃ - CoO .Artículo. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*. 2004.
- [6] WEN-JUN LI, ER-WEI SHI, MING-YUAN TIAN, WEI-ZHONG. The synthesis of ZnO acicular particles by the hydrothermal discharging-gas method. *J. Mater. Res*.Vol. 14. No. 4 (1999).
- [7] RODRIGUEZ – PAEZ. J. E. Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional obtenidas por el método de precipitación controlada. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. 1999.
- [8] CAJAS D.PAOLA CRISTINA, Síntesis y caracterización de semiconductores magnéticamente diluidos con base en óxido de estaño.

Tesis de grado del programa de Ingeniería Física. Universidad del Cauca. 2010.

[9] MONTERO M. Marly, ANACONA O. Gentil, Determinación del efecto fotodegradante DE LOS SISTEMAS ZnO Y ZnO/SnO_x. Trabajo de grado del programa de Ingeniería Física. Universidad del Cauca. 2010.

[10] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. Principios de Análisis Instrumental. McGraw-Hill/Interamericana de España, 5a. Edición, 2001.

[11] FARMER, V.C., The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society, Adlard & Son Ltd, London, 1974.

[12] Robert D. Heidenreich. Fundamentals of transmission electron microscopy.

[13] Cullity B. D. Elements of x-ray diffraction. Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company; 1978.

[14] RUIZ D. Javier, Obtención y caracterización de materiales cerámicos del sistema Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{1.98}Co_{0.02}O₆ (SBN50-Co). Trabajo de grado del programa de Ingeniería Física. Universidad del Cauca. 2012.

Capítulo 3

*Conformado de
piezas cerámicas de
ZnO por el método
coloídal.*

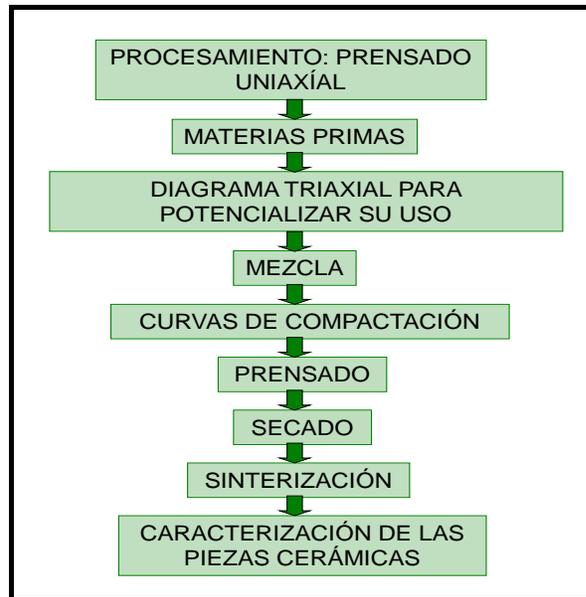
3.1 Conformado de piezas cerámicas.

Esta actividad tiene por finalidad dar forma a las piezas, donde es importante tener un grado de humedad adecuado para cada tipo de conformado. El polvo cerámico, con la distribución granulométrica y forma adecuadas, está listo para ser conformado en las formas requeridas. Inicialmente se transforma en un producto en verde que posee una forma, dimensiones y superficie controladas, así como una densidad y microestructura determinadas. Estas dos últimas características deben ser cuidadosamente controladas con el fin de obtener un producto final de calidad, ya que los defectos significativos introducidos durante el conformado, en general, no son eliminados durante la sinterización.

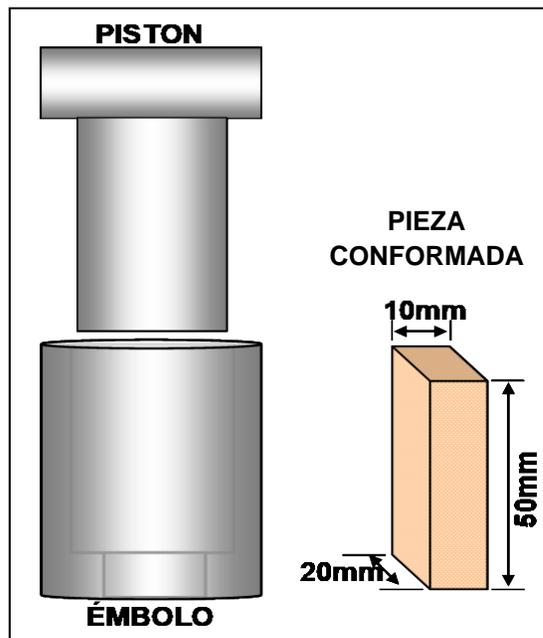
3.1.1 Prensado uniaxial de pastas cerámicas

El prensado considera la compactación y conformado simultáneos de un polvo cerámico o material granular (premezclado con los ligantes y lubricantes adecuados y preconsolidado de tal modo que tenga una fluidez elevada), proceso que se lleva a cabo confinando el material en un molde rígido o flexible y aplicando una presión elevada para lograr la compactación. El prensado uniaxial es un proceso de conformado que produce la rotura de unos enlaces débiles, previamente establecidos, mediante la aplicación de una presión que origina un transporte de masa en contra de las fuerzas de rozamiento interno, a la materia prima utilizada, y de las fuerzas de rozamiento con las paredes del molde o de la boquilla; a través de este proceso, se crean nuevos enlaces que se mantienen al eliminar el esfuerzo, permitiendo que la pieza retenga la forma adquirida [1]. El procesamiento cerámico mediante prensado uniaxial se ilustra en la figura 3.1, tal que para la obtención de las piezas. Se utiliza un troquel como el que se ilustra en la figura 3.1 (b). En general, el método de prensado uniaxial necesita de una pasta constituida de partículas finas con un coeficiente de

elasticidad suficientemente alta para mantener la forma del producto durante el modelado [2].



(a)



(b)

Figura 3.1 Prensado uniaxial: (a) esquema del proceso y (b) troquel utilizado para conformar las piezas.

3.1.2 El método coloidal

La ruta coloidal es una técnica de conformado de materiales cerámicos que depende, principalmente, de las propiedades del material de partida y de la forma y tamaño de las piezas que se desea obtener. En concreto, la ruta coloidal es un proceso físico-químico de fabricación en el que se utiliza una suspensión (comúnmente denominada barbotina) que contiene partículas dispersas, principalmente de naturaleza coloidal, con un tamaño que puede variar desde los nanómetros hasta las decenas de micras. Estas partículas se encuentran dispersas en un medio líquido, en el que son normalmente insolubles, y el sistema se consolida en forma de gel, de mayor o menor estabilidad, con la eliminación de la mayor parte del disolvente y, además, se puede conformar según la geometría final que se desea obtener.

El método coloidal se fundamenta en el moldeo de objetos empleando barbotinas que contienen polvos cerámicos, proceso mediante el cual se obtienen piezas de espesores pequeños utilizando moldes porosos; la succión del molde cambia radicalmente la proporción de solvente en la suspensión, agua, produciendo un cuerpo con una viscosidad mucho más elevada que la de la barbotina [3].

El procesado por ruta coloidal permite obtener materiales con algunas características que no se pueden conseguir mediante los otros métodos convencionales. La inhomogeneidad de los materiales preparados por estas técnicas es lo suficientemente pequeña como para lograr que la densidad de las cerámicas sea alta, tras sinterizados cortos. Existen varias técnicas de procesamiento en las que se busca conseguir una mezcla líquida homogénea, y estable en el tiempo, que contenga los polvos del material cerámico de interés, permitiendo obtener un material en forma sólida con la geometría deseada, normalmente en forma de lámina, recubrimiento o formas que no se pueden obtener fácilmente mediante compactación. Para

obtener una suspensión estable, los polvos cerámicos deben ser insolubles en el medio líquido, ya sea acuoso u orgánico; a veces es necesario añadir una serie de aditivos, principalmente líquidos, para que la suspensión se estabilice. Estos aditivos se clasifican en diferentes grupos según la función que realicen dentro del proceso. Los dispersantes son aditivos que a través de mecanismos electrostáticos, estéricos o por combinación de ellos se oponen a las fuerzas atractivas de tipo Van der Waals que normalmente existe entre las partículas de polvo cerámico, manteniéndolas separadas entre sí; de esta forma se evita la formación de aglomerados, disminuyendo así la viscosidad de la suspensión. Con los dispersantes se logra obtener una suspensión homogénea concentrada con la menor viscosidad posible. También hay otros tipos de aditivos, como los aglomerantes y plastificantes, que dan consistencia y flexibilidad a la pieza una vez que se ha eliminado el disolvente.

Para elegir un método de conformado (proceso para obtener la forma final del producto), se debe tener en cuenta la geometría del material, la cantidad a producir, la reproducibilidad, la homogeneidad, la aplicación y la calidad de las propiedades que se quieren conseguir en el producto final. Existen diferentes métodos para la obtención de piezas en verde utilizando barbotinas estables, pero los más comunes son cuatro: colado en molde poroso (slip casting), colaje en cinta (tape casting), inmersión (“dip coating”) y el “screen printing”. Todos éstos tienen en común el empleo de una suspensión compuesta de aditivos orgánicos (dispersantes, disolventes, aglomerantes y plastificantes, principalmente) y un polvo cerámico. Además, tras la obtención de la pieza, la lámina o recubrimiento por cualquiera de los métodos, se debe realizar un tratamiento térmico para eliminar los aditivos que se han adicionado, durante el procesado, y realizar la sinterización a alta temperatura para lograr la densificación del material. La lámina, o

recubrimiento sólido obtenido, debe tener un espesor y una densidad uniformes a lo largo de toda su longitud y anchura [3].

3.1.2.1 El Colado de la Barbotina (“slip casting”)

El método de colado en molde consiste en verter la suspensión estable en un molde de escayola propiciado que el disolvente se filtre a través de las paredes del mismo, quedando una pieza de material sólido compacto, o con paredes sólidas, en su interior. La suspensión, por lo general sin aglomerante o con una pequeña adición adecuada de éste, se vierte inmediatamente en el molde de escayola y se cierra para evitar la evaporación del disolvente. El yeso absorberá el disolvente gracias a su porosidad, tal que la duración de este proceso dependerá de la facilidad con que el yeso absorba el disolvente utilizado. Posteriormente se realiza el desmolde de la pieza para continuar con las otras etapas del proceso, secado y sinterización principalmente

3.2 Conformado de barbotinas estables de ZnO

Para conformar piezas de óxido de cinc, se utilizaron, inicialmente, polvos de ZnO comercial marca Merck. Para conocer el comportamiento reológico de las suspensiones de ZnO, se conforman barbotinas estables con este óxido comercial, tomando una concentración del 61% en sólidos, agua como medio dispersante y poliacrilato de amonio (PAA) como defloculante (dispersante).

Para conformar las suspensiones estables de ZnO – agua se determinó, inicialmente, la cantidad de PAA que se requería adicional a la suspensión para obtener el menor valor de viscosidad en la mezcla de partida y garantizar, así, un fluido estable. Las cantidades requeridas de ZnO y agua, para obtener el 61% en sólidos en la suspensión, se calcularon utilizando como valor teórico de la barbotina 2.1 g/cm^3



Figura 3.2 Viscosímetro Brookfield- LVIII con sus respectivas agujas

Para conformar la suspensión de partida, se tomo 16,4 ml de agua y 25,6 gr de ZnO comercial. El defloculante PAA, se adicionó mediante una micropipeta benchmate HS9012371, de 20 μ l, y después de cada adición se midió la viscosidad del sistema, utilizando para ello un viscosímetro Brookfield- LVIII (figura 3.2), así como su valor de pH, usando un pH-metro marca metrohm 766. Posteriormente, se graficó la variación de la viscosidad, y del pH, de las suspensiones en función de las gotas de PAA adicionadas.

Determinada la cantidad de gotas de PAA que permitía obtener una suspensión estable de ZnO comercial agua, utilizando 61% en sólidos, se procedió a realizar los estudios reológicos de esta barbotina, obteniéndose las curvas de viscosidad y esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla. Para ello se utilizó el reómetro AR-1500ex en el modo cilindros concéntricos. Los resultados obtenidos se indican más adelante.

3.2.1 Curvas de viscosidad y pH en función del contenido de defloculante

En la figura 3.2 se ilustra el comportamiento de las curvas que indican la variación de la viscosidad del sistema, así como del valor de pH, en función

de la cantidad de defloculante PAA adicionada a la suspensión concentrada de ZnO comercial. La estabilización de la suspensión se realizó optimizando su valor de viscosidad, adicionándole gotas de PAA. La curva muestra que el mínimo valor de viscosidad 15 cP, se logró al adicionarse 8 gotas de defloculante PAA a la barbotina, condición que propició la estabilización de la barbotina y fue la que se utilizó para realizar el colado de las piezas.

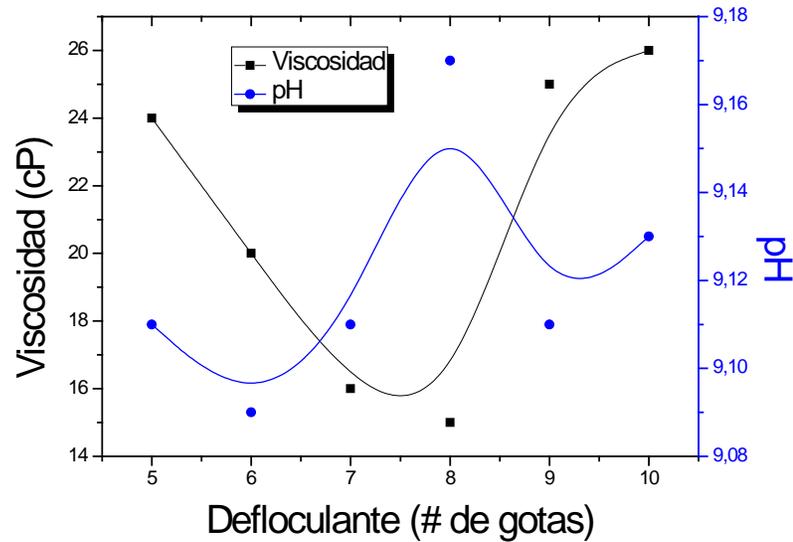


Figura 3.3 Curvas de variación de la viscosidad y pH de la suspensión conformada al adicionarle PAA utilizando el ZnO comercial.

Observando la variación del pH de la suspensión, al adicionarle el PAA (figura 3.3), se ve que el valor mínimo de viscosidad coincide, aproximadamente dentro del error experimental, con el máximo valor del pH del sistema, indicando que la estabilización electrostática de la suspensión es importante.

3.3 Conformado de barbotinas estables usando ZnO sintetizado

Uno de los objetivos de este trabajo era determinar el efecto de la naturaleza del ZnO, comercial o sintetizado, sobre la micro-estructura de la pieza colada

y sintetizada. Para ello los polvos de ZnO se sintetizaron por el método de precipitación controlada tal como se indico en el capítulo 2. Este método permitió obtener partículas con tamaño nanométrico, utilizando como precursor acetato de zinc dihidratado (Merck). Para estudiar el comportamiento reológico de los nanofluidos de ZnO, se conforman suspensiones usando las nanopartículas de ZnO, obtenidas en este trabajo a través del método 2 con tratamiento de micro-ondas 5 minutos y 3 lavados, en una concentración del 61% en sólidos, 39% en agua, como medio dispersante, y poliacrilato de amonio (PAA) como defloculante (dispersante). A estas suspensiones se les determinó el menor valor de viscosidad, al adicionar el defloculante PAA, con el fin de obtener nanofluidos estables. Para ello se tomo 16,4 ml de agua y 25,6 gr del ZnO sintetizado y era esta la suspensión a la que se le iba a adicionar pero no fue necesario. Porque la suspensión que se conformo presentó un comportamiento estable (no se observo sedimentación del sólido en varias horas); este comportamiento se puede justificar considerando que el sistema estaba conformada de nanopartículas de ZnO cuyo valor de punto isoeléctrico pH 8.

Para realizar los estudios reológicos se emplearon estas suspensiones estables de nanopartículas de ZnO, sintetizadas en este trabajo, utilizando un 61% en sólidos, un 39% en agua y sin defloculante (PAA). Para ello se utilizó el mismo reómetro (AR-1500ex), el sistema de medida de cilindros concéntricos, empleado con las barbotinas estables de ZnO comercial.

3.4 Curvas de flujo y viscosidad de suspensiones que contiene el ZnO comercial y sintetizado.

3.4.1 Reología

La reología es la ciencia que estudia la deformación y flujo de la materia. Conocer el comportamiento reológico de un sistema es importante en multitud de operaciones cerámicas: tanto para conocer los efectos del

mezclado y la molienda como para la adecuación de condiciones para distintos procesos de conformado, entre otras. Las medidas reológicas es una herramienta importante para caracterizar la estabilidad de una suspensión, considerando el papel de las diferentes fuerzas de interacción que existen entre las partículas [4]. En muchos casos, la caracterización reológica de suspensiones se centra en medir de las curvas de flujo, que representan el esfuerzo de cizalla (τ) que experimenta la suspensión al ir variando el gradiente de velocidad o velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), y las curvas de viscosidad que permiten determinar la variación de la viscosidad del sistema, η , en función del gradiente de velocidad ($\dot{\gamma}$).

El comportamiento más sencillo de un sistema es el newtoniano, que está representado, en la curva de flujo, por una línea recta que pasa por el origen, es decir, la viscosidad es la misma a cualquier gradiente de velocidad. En suspensiones concentradas, como las que utilizaron en este trabajo la elevada cantidad de partículas favorece su mutua interacción lo que se traduce en un comportamiento reológico más complejo, no newtoniano. El modelo matemático más simple corresponde a una curva de flujo representada por una línea recta que no pasa por el origen, comportamiento denominado flujo plástico de Bingham. Este modelo introduce el denominado punto de fluidez que al ser superado la suspensión empieza a fluir. La plasticidad, en forma genérica, estaría representada por una curva, con punto de fluidez, en la que la viscosidad disminuiría al aumentar el gradiente de velocidad. Una curva de flujo similar a la de la plasticidad, que pase por el origen (sin punto de fluidez), definiría un comportamiento pseudoplástico. El caso contrario, en el que aumente la viscosidad con el gradiente de velocidad (con punto de fluidez), se representaría el comportamiento dilatante de un sistema [4].

Al graficar el esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla, para fluidos no Newtonianos, se obtienen las denominadas curvas de flujo que son

muy empleadas para describir el comportamiento reológico de los fluidos (figura 3.4); la pendiente en cada punto de las curvas de flujo define una viscosidad local; equivalente a un coeficiente de viscosidad [4].

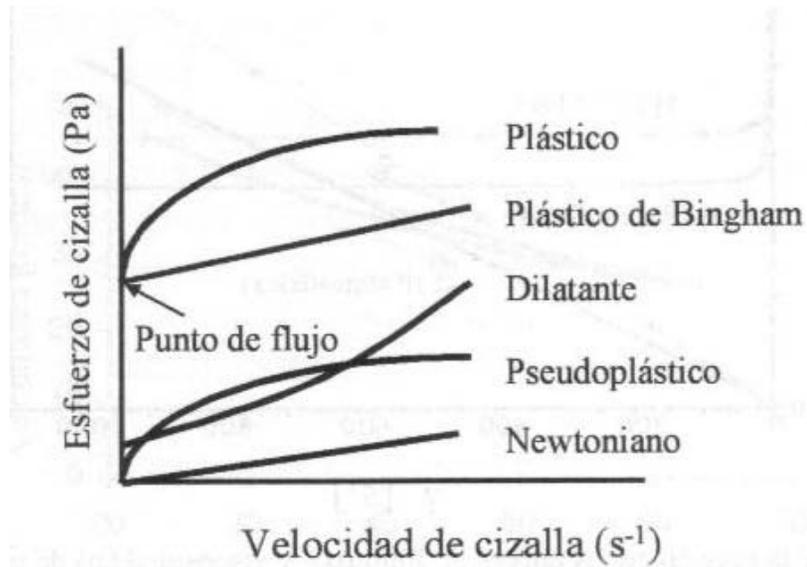


Figura 3.4 Curvas del flujo correspondientes a distintos tipos de comportamiento reológico [4].

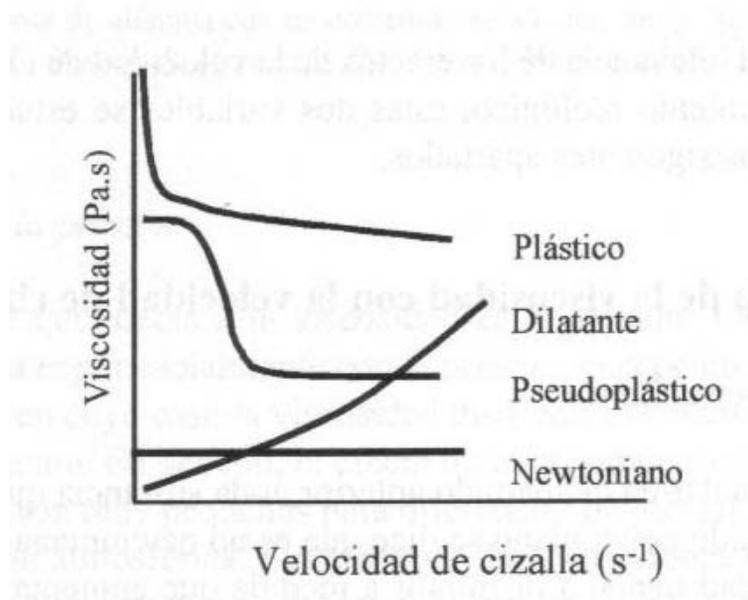


Figura 3.5 Curvas de viscosidad correspondientes a distintos tipos de comportamiento reológico [4].

En la figura 3.5 se indican las curvas de viscosidad correspondientes a los diferentes comportamientos reológicos indicados en la figura 3.4. Otro comportamiento que presentan de los materiales depende del tiempo a que estos se someten a agitación (tiempo-dependiente), dando como resultado un comportamiento donde la viscosidad dependería no sólo de la velocidad de cizalla sino también del tiempo al que el material haya sido sometido a la misma [4]. En estas condiciones, las unidades que fluyen (partículas o macromoléculas), requieren de cierto tiempo para adaptarse a las nuevas condiciones; a medida que el tiempo de relajación sea mayor, se encuentra una mayor evidencia de un comportamiento tiempo-dependiente. En otras palabras, la estructura del sistema, que es la que determina la viscosidad, se altera a una velocidad observable durante el tiempo de medida. De manera análoga, aunque un sistema sea reversible y pueda recuperar su estructura inicial una vez que se haya cesado de aplicar una fuerza, ésta recuperación no será instantánea sino que requerirá de cierto tiempo. Estos cambios a nivel estructural determinan la existencia de dos fenómenos: tixotropía y reopexia [4].

3.4.1.1 Tixotropía

La tixotropía es un fenómeno donde la viscosidad disminuye al aplicarle al sistema una velocidad de cizalla y se presenta una recuperación gradual de la estructura del mismo al disminuir la velocidad de cizalla es decir que los fluidos tixotrópicos se caracterizan por presentar cambios en su estructura interna al aplicarles un esfuerzo [4]. La aplicación del esfuerzo produce la rotura de las largas cadenas, que forman sus moléculas, de tal manera que una vez aplicado un estado de cizallamiento, esfuerzo cortante, sólo pueden recuperar su viscosidad inicial después de un tiempo de reposo; la viscosidad disminuiría al aplicarle una fuerza y volvería a aumentar al cesar la acción de la misma debido a la reconstrucción de sus estructuras y al retraso que

presenta para adaptarse al cambio. Es evidente, por lo tanto, un fenómeno de Histéresis tal como lo muestra la figura 3.6.

La curva ascendente (figura 3.6) proporciona una importante información porque representa el comportamiento del sistema antes de la pérdida de su estructura. Con el fin de tener un dato cuantitativo del comportamiento tixotrópico de un material se da el valor del área incluida en el ciclo de histéresis, considerando que éste valor permite identificar la intensidad de la tixotropía [5].

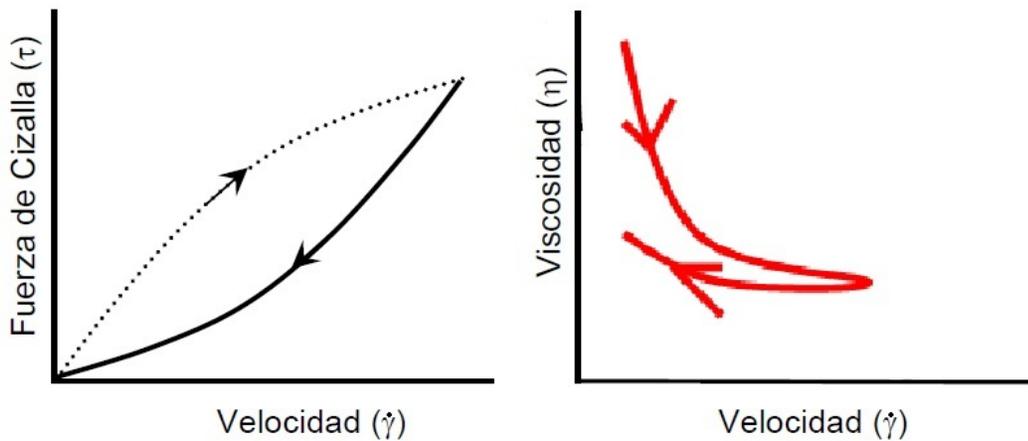


Figura 3.6 Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido con comportamiento tixotrópico (hay histéresis) [5].

Cuando el anillo de histéresis en la curva de flujo es muy cerrado esto indica que la recuperación de la estructura sucede rápidamente, mientras que, por el contrario, si el anillo de histéresis es muy abierto, es de esperar que el sistema conserve la uniformidad de su nueva estructura por un tiempo muy prolongado

3.4.1.1 Reopexia

La reopexia es la rara propiedad que representan algunos fluidos, no newtonianos, de mostrar variaciones dependientes con el tiempo de su

viscosidad; así, cuanto más tiempo se encuentre el fluido en cuestión bajo la influencia de esfuerzos cortantes, mayor será su viscosidad (figura 3.7) [4,6]. En la práctica no es frecuente este tipo de comportamiento reológico, excepto en aquellos productos en los que, al mantener una cizalla constante actuando sobre ellos, se va desarrollando su estructura, tal como sucede en los procesos de gelificación.

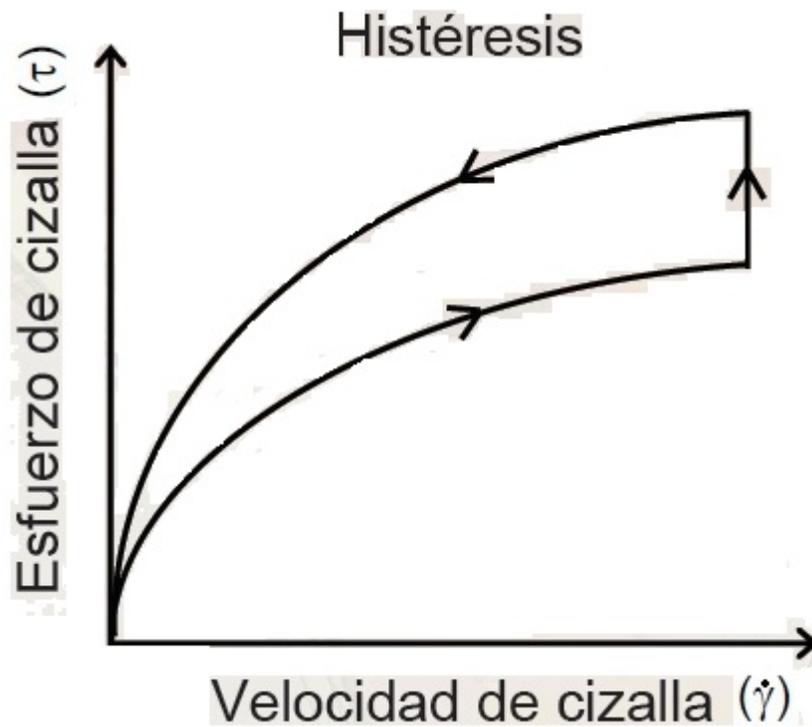


Figura 3.7 Reograma de una material reopéxico [4].

Utilizando los resultados obtenidos en la sección 3.2, concretamente los de la figura 3.3, con las condiciones que permitieron la obtención de un valor bajo de viscosidad para la suspensión acuosa de ZnO comercial, se prepararon las suspensiones con la cantidad requerida de defloculante PAA (7.5 gotas) para la que contenía el ZnO comercial, y sin PAA al usar los polvos obtenidos

por el método de precipitación controlada, ZnO sintetizado por el método 2 sin lavado o sometido a 3 lavados, tratados térmicamente a 300°C. Se prepararon, por lo tanto, las suspensiones en las cantidades requeridas para usar el sistema de medida de cilindros concéntricos, conservando los porcentajes en sólidos y agua utilizados en la obtención de la curva de la figura 3.3, ósea tomando 24.6 ml de agua destilada y 38.4 grs. de ZnO comercial o sintetizado. Con estas suspensiones se realizó el estudio reológico para determinar su comportamiento bajo ciertas condiciones de flujo, obteniéndose las curvas de flujo (esfuerzo de cizalla vs. velocidad de cizalla) y de (viscosidad vs velocidad de cizalla). Estas pruebas se realizaron en el laboratorio de reología de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad del Cauca con el reómetro AR-1500 ex.

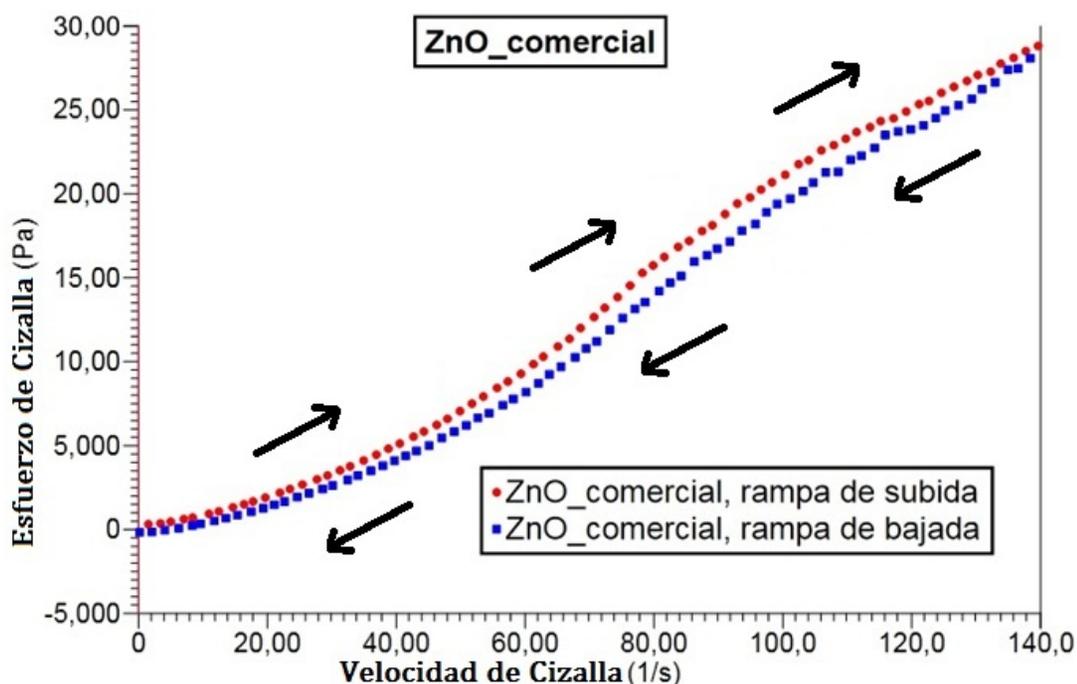


Figura 3.8 Curva de flujo correspondiente a la suspensión estable, con PAA, que contenía el correspondiente ZnO comercial.

Capítulo 3: Conformado de piezas cerámicas de ZnO.

La figura 3.8, muestra la curva de flujo correspondiente a la suspensión estable que contenía el ZnO comercial. Al aumentar la velocidad de cizalla se observó que la suspensión presentó comportamientos diferentes: al inicio, hasta cerca de una velocidad de cizalla de 88 (s^{-1}), se comportó como un fluido dilatante (experimentó un espesamiento por cizalla) y cambia al final, desde 88(s^{-1}) hasta 140 (s^{-1}), a un comportamiento plástico. Al disminuir la velocidad de cizalla se observó que la suspensión presentó un comportamiento dilatante, desde 140 (s^{-1}) hasta 119 (s^{-1}), posteriormente newtoniano desde 119 (s^{-1}) hasta 83 (s^{-1}), y finalmente, desde 83 (s^{-1}) hasta 0 (s^{-1}), nuevamente un comportamiento dilatante. Esta curva de flujo mostró una leve histéresis con pequeña tixotropía (bucle cerrado)

La figura 3.9 muestra la curva viscosidad de la suspensión de ZnO comercial donde se observó.

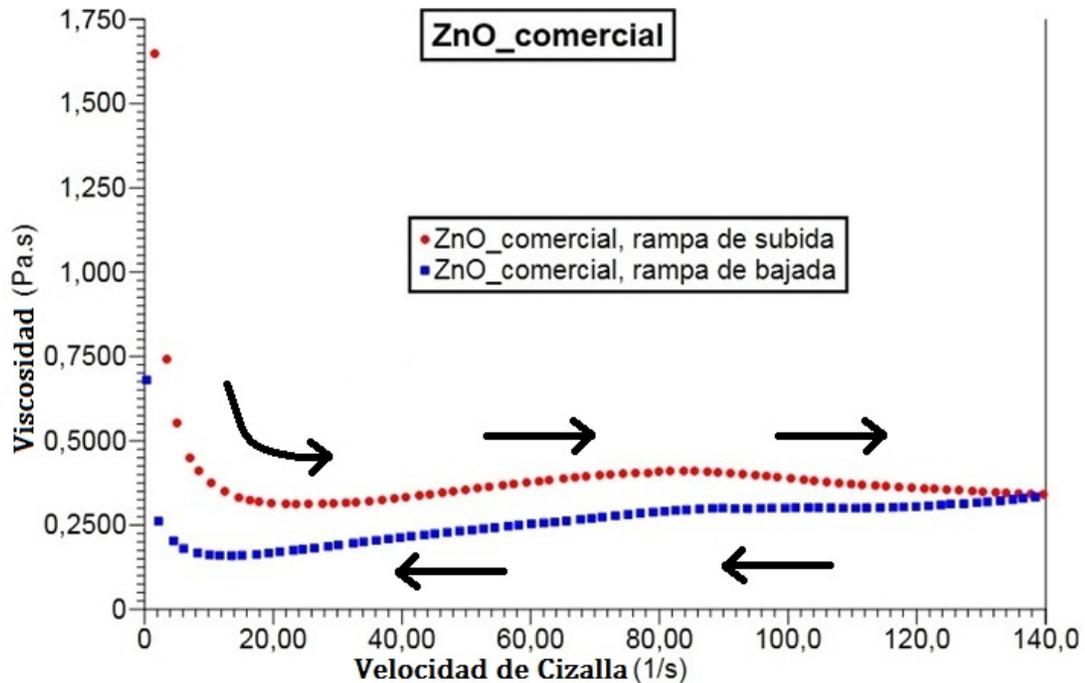


Figura 3.9 Curva de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla correspondiente a la suspensión estable de ZnO comercial.

Se observó, inicialmente para velocidades de cizalla $< 2\text{s}^{-1}$, una disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla, comportamiento plástico; posteriormente, la suspensión presentó los correspondientes comportamientos de pequeña dilatancia, hasta 88s^{-1} y plasticidad.

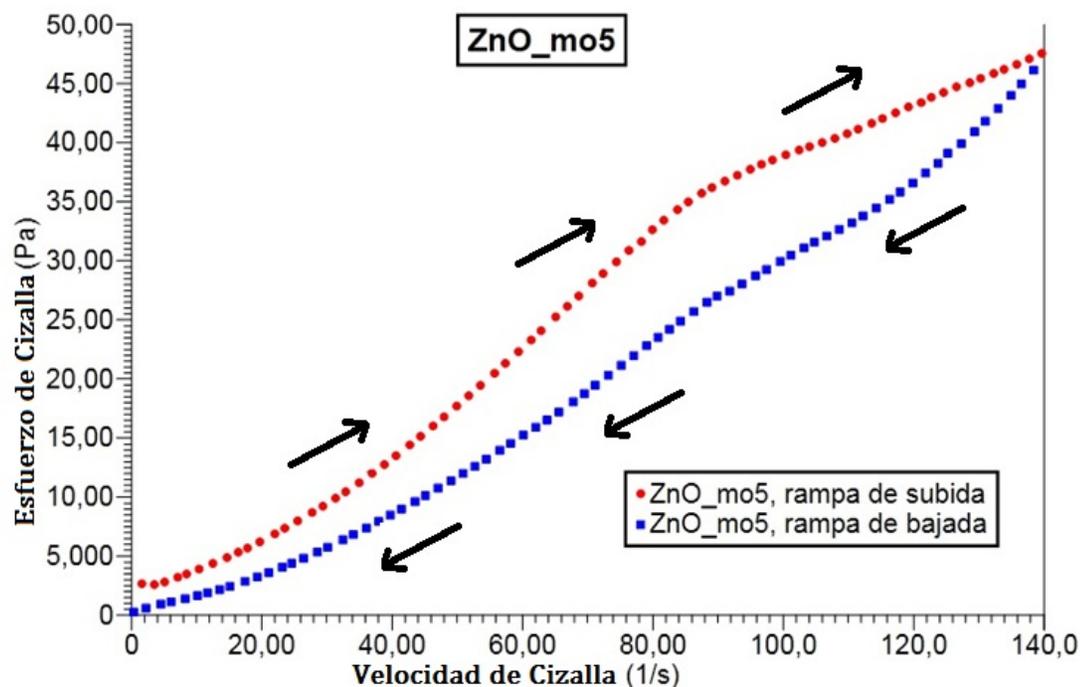


Figura 3.10 Curva de flujo correspondiente a la suspensión estable que contiene el ZnO sinterizado por el método 2 y tratado a 300°C .

La curva de flujo de la figura 3.10, muestra que al aumentar la velocidad de cizalla la suspensión presenta comportamientos diferentes: al inicio, hasta cerca de una velocidad de cizalla de 90 s^{-1} , su comportamiento es de un fluido dilatante y después de los 90 s^{-1} , hasta 140 s^{-1} , es plástico tipo Bingham. Por otro lado, al comenzar a disminuir la velocidad de cizalla, se observó que el fluido presentaba un comportamiento dilatante, desde 140 s^{-1} hasta 90 s^{-1} , variando posteriormente la pendiente y adquiriendo un segundo comportamiento dilatante hasta 0 s^{-1} .

La curva de flujo de la figura 3.10 presento también tixotropía, con un valor mayor a la de la suspensión del ZnO comercial (figura 3.8).

La figura 3.11 muestra la curva de viscosidad correspondiente a la suspensión estable de ZnO sintetizado por el método 2 tratado a 300 °C durante cuatro horas. En ella se observa, al inicio de la misma

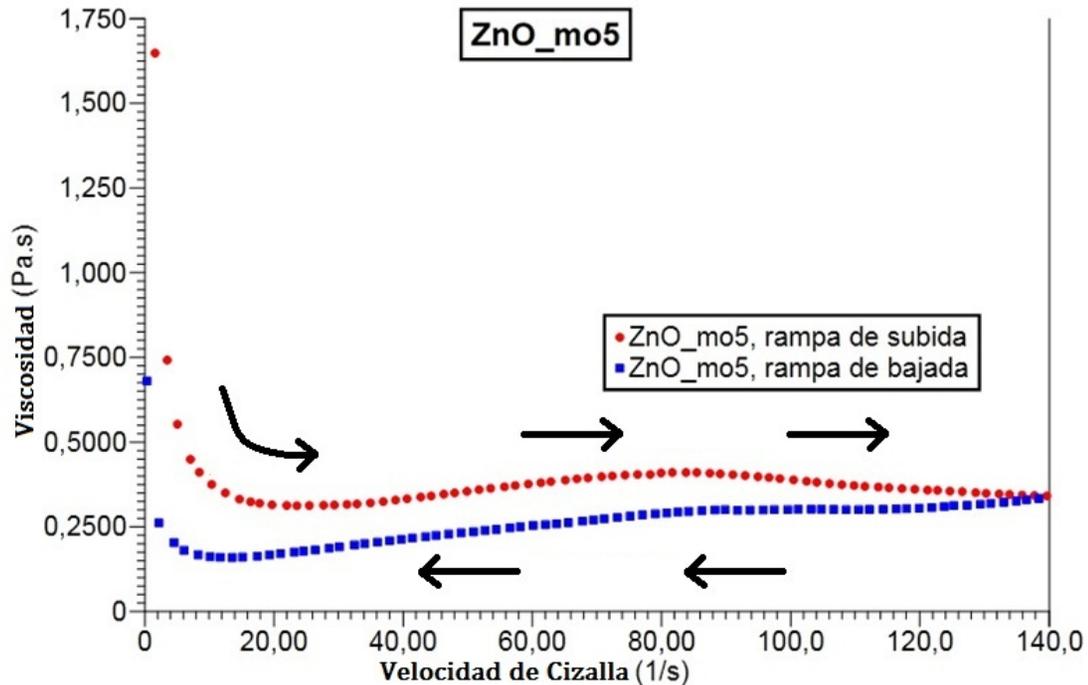


Figura 3.11 Curva de viscosidad correspondiente a la suspensión estable de ZnO sinterizado por el método 2 y tratado a 300°C.

Una disminución de la viscosidad, comportamiento plástico, hasta una velocidad de cizalla de $\sim 10 \text{ s}^{-1}$. Posteriormente se observa que la suspensión presento un leve comportamiento dilatante, hasta $\sim 90 \text{ s}^{-1}$, y al final un comportamiento plástico, como lo indicaba la curva de flujo (figura 3.10). El resto de la curva, al reducir la velocidad de cizalla, muestra los comportamientos dilatantes, mencionados para la figura 3.10, con un comportamiento plástico para velocidades de cizalla menores a $\sim 8 \text{ s}^{-1}$.

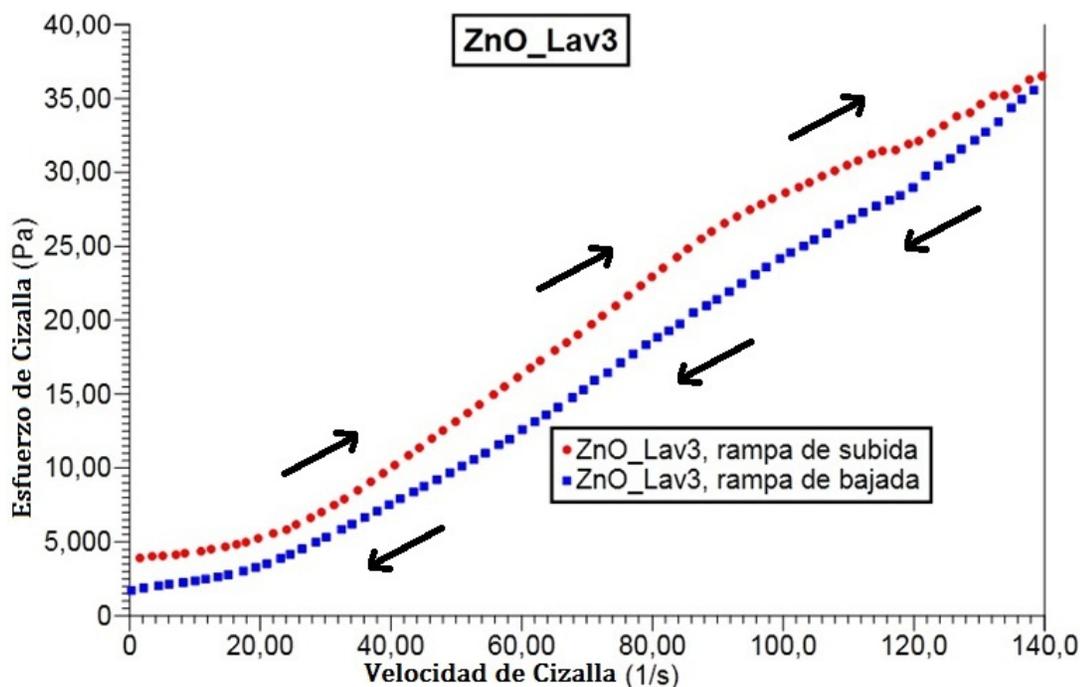


Figura 3.12 Curva de flujo correspondiente a la suspensión estable que contiene el ZnO sinterizado por método 2, con lavados, y tratado a 300°C.

En la figura 3.12 se muestra la curva de flujo para la suspensión del ZnO sintetizado por el método 2 con lavados y tratado térmicamente a 300°C. Al aumentar la velocidad de cizalla, al inicio la suspensión presentó un comportamiento plástico tipo Bingham, hasta $\sim 8 \text{ s}^{-1}$, con un posterior comportamiento dilatante hasta $\sim 90 \text{ s}^{-1}$; a continuación la suspensión presentó un comportamiento plástico, hasta 120 s^{-1} , e irregular hasta 140 s^{-1} . Al disminuir la velocidad de cizalla se observa que el fluido presenta un comportamiento lineal desde 140 s^{-1} hasta $\sim 118 \text{ s}^{-1}$, y posteriormente un leve comportamiento dilatante, más evidente a baja velocidad de cizalla.

La tixotropía que presentó este sistema es menor al de la suspensión estable de ZnO sintetizado por el método 2, sin lavados (figura 3.10).

La figura 3.13 muestra la curva de viscosidad para la suspensión estable que contiene ZnO sintetizado por el método 2, sometido a tres lavados y tratado

térmicamente a 300 °C, durante 4 horas. En ella se observó, al inicio, un comportamiento plástico para velocidades de cizalla $< 10 \text{ s}^{-1}$.

La apariencia de la curva para las otras velocidades de cizalla es la de un comportamiento Newtoniano; siendo más rigurosos, muy levemente dilatante y plástico.

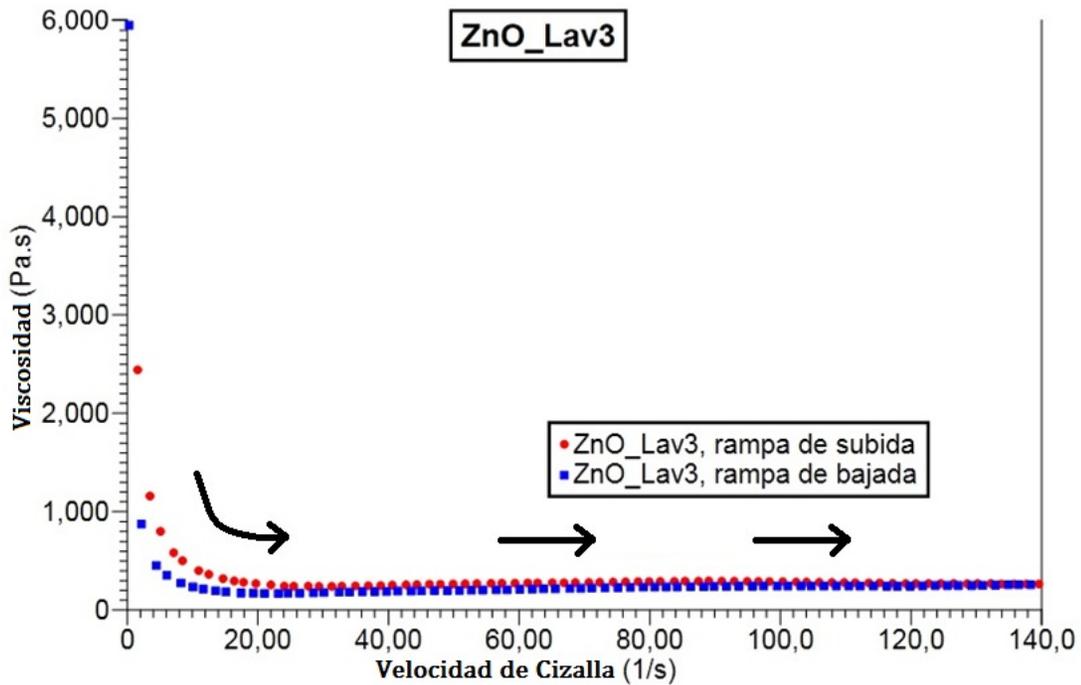


Figura 3.13 Curva de viscosidad correspondiente a la suspensión estable del ZnO sinterizado por el método 2, con tres lavados y tratado a 300°C.

3.5 conformado de las piezas de ZnO utilizando la barbotina estable.

Conociendo las características reológicas de las suspensiones estables que contienen ZnO, comercial (figura 3.8 y 3.9) y sintetizado (figuras 3.10 a 3.13), se procedió a conformar pequeñas piezas con estas barbotinas para ello las suspensiones se sometieron a un proceso de agitación, durante 5 minutos utilizando un agitador con el fin de eliminar posibles burbujas presentes en la suspensión, que pueden generar defectos estructurales en el cuerpo colado.

Luego estas barbotinas se vertieron, con un gotero, en un molde de acrílico, ubicado sobre una plancha de yeso. Este molde acrílico se diseñó utilizando el programa “corel draw”; este material se cortó empleando una máquina de corte láser (figura 3.14). La plancha de yeso se conformó considerando 75 gramos de agua para 100 gramos de yeso (consistencia 75), según las normas expuestas [7].



Figura 3.14 Material utilizado para el conformado de las piezas cerámicas.



Figura 3.15 Efectos de la viscosidad sobre la formación de las piezas de ZnO comercial.

Capítulo 3: Conformado de piezas cerámicas de ZnO.

Es importante resaltar que debido a la interacción entre la barbotina y la plancha de yeso, durante el proceso, si se utiliza demasiado poliacrilato de amonio la pieza cerámica se forma rápidamente, ocasionando fisuras en la ésta, tal como se muestra en la figura 3.15.



Figura 3.16 Piezas cerámicas del ZnO comercial conformadas usando una barbotina con un valor de viscosidad correspondiente al punto mínimo de la figura 3.3.

Si se usa una barbotina con un valor de viscosidad no adecuado, las piezas no se pueden desmoldar bien. En cambio adicionando la cantidad de defloculante requerida, para obtener la mínima viscosidad, 7.5 gotas aproximadamente (figura 3.3) para el ZnO comercial, se obtuvieron piezas en verde con buenas características texturales como se muestra en la figura 3.16. Para las suspensiones que contenían al ZnO sinterizado por el método 2, sin lavado que se denominó ZnOMO5 y el ZnO sinterizado por el método 2 con 3 lavados, denominado ZnOMO5LAV3, no se utilizó defloculante y se obtuvieron las piezas cerámicas en verde que se muestran en las figuras 3.17 y 3.18, respectivamente, que no presentaron fisuras ni otro tipo de defectos.



Figura 3.17 Piezas cerámicas de ZnOMO5



Figura 3.18 Piezas cerámicas de ZnOMO5LAV3

3.6 Sinterización de las piezas cerámicas de ZnO conformadas

Posteriormente, las piezas conformadas de ZnO fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas (100, 1100 y 1200 °C, principalmente) en un horno carbolite RHF-1600. Este proceso permitió consolidar la microestructura de las piezas, reduciéndose la porosidad y favoreciéndose el crecimiento de los granos por la unión, a través de cuellos, de las partículas de ZnO; las características microestructurales definen propiedades finales de la pieza. Este proceso se denomina técnicamente sinterización y se utilizó una rampa de calentamiento, a velocidad controlada, para lograr las propiedades mecánicas y microestructurales deseadas. En

Capítulo 3: Conformado de piezas cerámicas de ZnO.

general, los tratamientos térmicos ocasionan, principalmente, disminución de peso y dimensiones en la pieza, lo que ocasiona cambios propiciados por el movimiento de los átomos, a través de procesos difusionales, reducción de la porosidad y, por lo tanto, modificación de las propiedades de las piezas cerámicas obtenidas. Debido a las reacciones que ocurren dentro del material, durante la sinterización de las piezas, estas producen modificaciones significativas en los productos cerámicos, tales como: reducciones en la superficie específica del material, y en el volumen aparente de poros (reducción de poros), y pérdida de peso. El programa de calentamiento, para sinterizar las piezas, contempla tres períodos: (a) reacciones previas a la sinterización que involucran la eliminación de ligantes, o productos volátiles, de la descomposición de las materias primas; (b) la sinterización propiamente dicha, etapa donde ocurre, principalmente, la densificación o consolidación del material y (c) el enfriamiento, etapa que favorece la estabilización de fases [8].

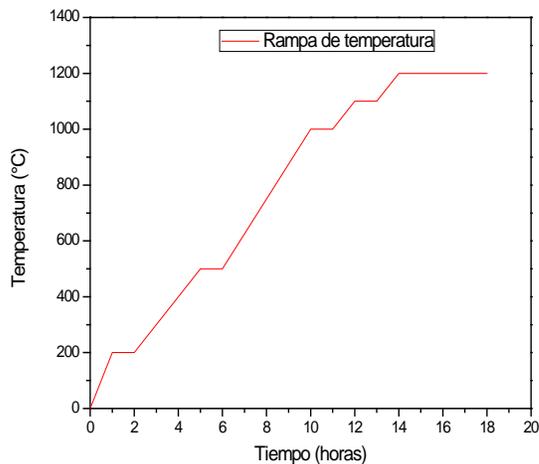


Figura 3.19 Horno para alta temperatura con su respectiva rampa de calentamiento utilizada para la sinterización de las piezas.

Considerando los diferentes eventos fisicoquímicos, que pueden ocurrir durante el tratamiento térmico, como la volatilización del agua, oxidación de la fase orgánica y procesos de deshidroxilación por ejemplo, se diseñó un programa de calentamiento para sinterizar las piezas conformadas. La rampa de calentamiento utilizada se muestra en la figura 3.19.

Las piezas obtenidas después de someterlas a un proceso de sinterización, a temperaturas de: 1000, 1100, y 1200 °C, cada una de las piezas cerámicas ZnO comercial, ZnOMO5 y ZnOLAV3, se muestran en las figuras 3.20, piezas obtenidas utilizando el ZnO comercial, 3.21, piezas colocadas utilizando el ZnO sintetizado sin lavado (ZnOMO5), y 3.22, piezas coladas del ZnO sintetizado con lavados (ZnOLAV3).



Figura 3.20 Piezas cerámicas sinterizadas utilizando muestras coladas de ZnO comercial.



Figura 3.21 Piezas cerámicas sinterizadas utilizando muestras coladas del ZnO sintetizado por el método 2, sin lavado.



Figura 3.22 Piezas cerámicas sinterizadas de muestras coladas del ZnO sintetizado por el método 2, sometido a 3 lavados.

Con el fin de tener una idea de la evolución de la porosidad de la muestra, se realizó la curva correspondiente a la absorción de agua en función de la temperatura. El método consistió en tomar piezas sinterizadas a diferentes temperaturas (1000, 1100, y 1200 °C), sumergirlas durante 24 horas en agua destilada, anotando su peso antes y después de sumergirlas en agua [13]; los resultados obtenidos del porcentaje de agua absorbida por las diferentes muestras se indica en la figura 3.23.

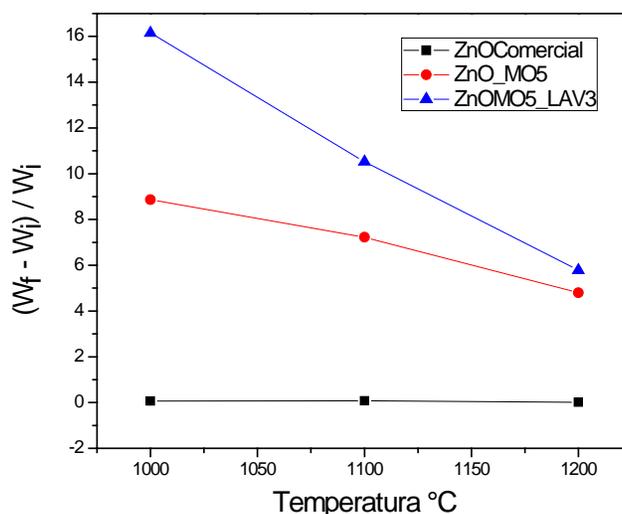


Figura 3.23 Curvas de absorción de agua

Se nota que las piezas cerámicas que más absorbieron agua fueron aquellas conformadas con polvos de ZnO que durante la etapa de síntesis se le realizaron lavados; las que menos absorbieron fueron obtenidas del ZnO comercial.

3.7 Análisis microestructural de las piezas sinterizadas.

La caracterización microestructural se realizó a piezas conformadas de ZnO comercial, ZnOMO5 y ZnOMO5LAV3, utilizando para ello microscopía electrónica de barrido (MEB), con microsonda (EDS). Este estudio se realizó

Capítulo 3: Conformado de piezas cerámicas de ZnO.

utilizando el microscopio de barrido del Laboratorio de materiales de la Universidad del valle a cargo de señor Irvin Jadway Castro (Escuela de Materiales - Univalle). Para la preparación de la muestra, éstas fueron electrodadas utilizando un sistema de «Sputtering» para obtener recubrimientos de oro (figura 3.24).

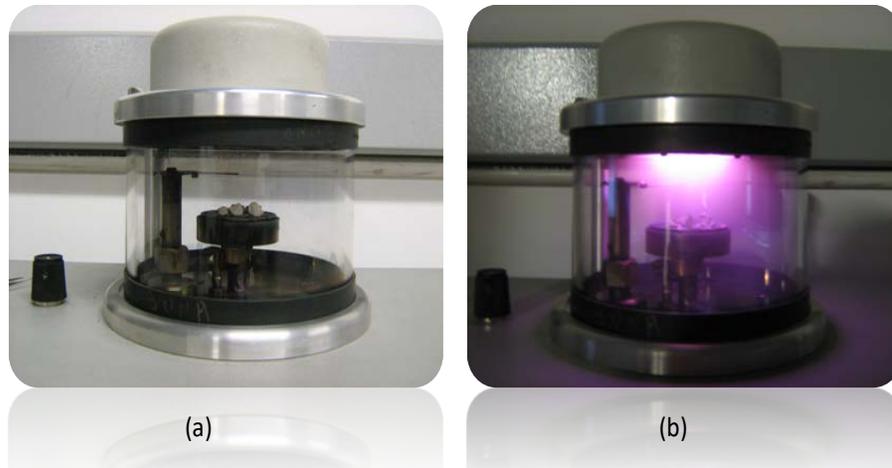
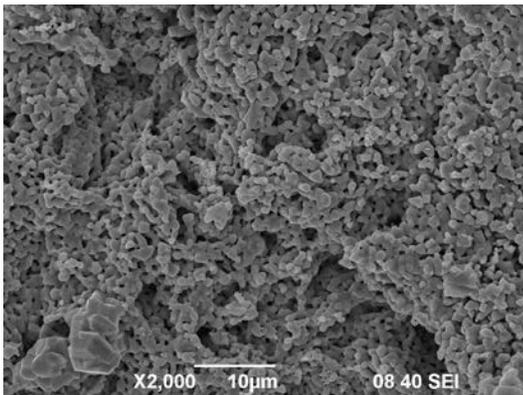


Figura 3.24 Fotografía del equipo de «Sputtering»: (a) antes de electrodar la muestra y (b) durante la disposición del recubrimiento con oro.

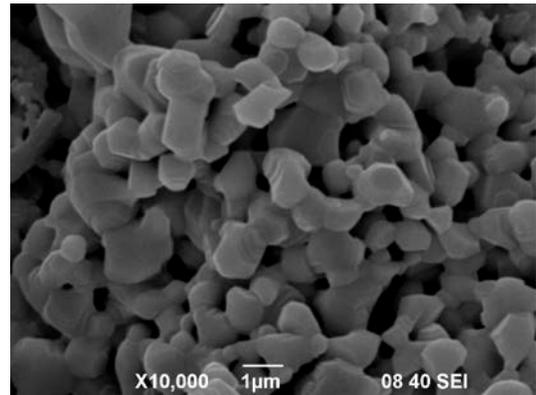


Figura 3.25 Fotografía del equipo JEOL JSM-6490LV MEB utilizado para la caracterización microestructural de las piezas conformadas en este trabajo.

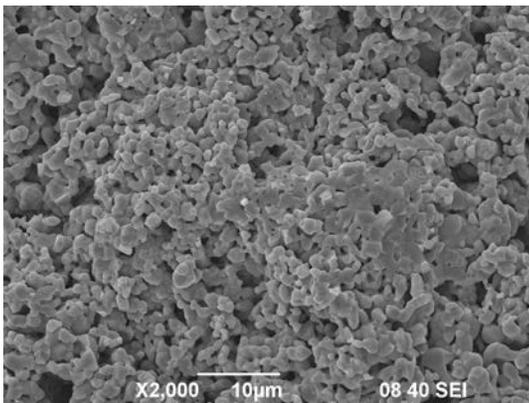
El microscopio electrónico de barrido utilizado fue el JEOL JSM-6490LV MEB, figura 3.25. Para la caracterización de las muestras, se fracturó cada una de las piezas cerámicas y con el microscopio electrónico se observó la superficie fracturada “fresca”, lo que permitió determinar las características microestructurales de las mismas. Por otro lado, haciendo uso de la microsonda OXFORD INCA PENTA FETX3 EDS, que posee el equipo, se realizó el análisis químico de la superficie, concretamente de algunas zonas de las muestras, para examinar la distribución de algunos elementos de interés presentes en la composición de estas, principalmente Zn y O. Las fotografías tomadas de la fractura “fresca” de las piezas obtenidas por colado en molde, figura 3.26, permitieron observar tanto el tamaño de grano como la porosidad de las piezas sinterizadas a 1000 °C.



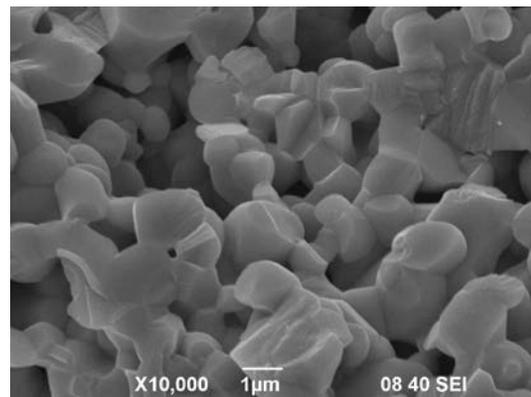
(a)



(b)



(c)



(d)

Continúa figura 3.26.

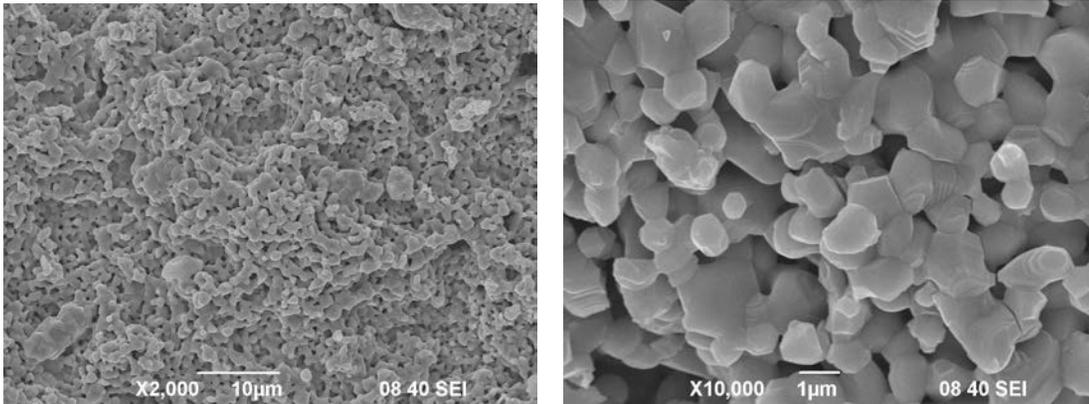


Figura 3.26 Fotografías obtenidas con MEB de la superficie fracturada, fresca, de piezas conformadas por “slip casting”, utilizando: (a) y (b) ZnO comercial, (c) y (d) ZnOMO5, y (e) (f) ZnOMO5LAV3.

En las figuras 3.26: (a) ZnO comercial, (c) ZnOMO5 y (e) ZnOMO5LAV3, se muestran las fotografías con un aumento de 2000X, en las que se observan superficies no homogéneas, con poros interconectados. Concretamente, en la fotografía de la figura 3.26 (e) se observa una favorable disminución en la porosidad de la muestra y en el tamaño de los poros, un mayor detalle de la microestructura se observa en las fotografías de las figuras (b), (d) y (f), donde se evidencia mejor lo enunciado anteriormente.

3.7.1 Tamaño de grano

Tomando algunas de las fotografías de la figura 3.26, concretamente las de mayor magnificación, estas se utilizaron para hacer un promedio y calcular el tamaño de grano (figuras 3.27 a 3.29).

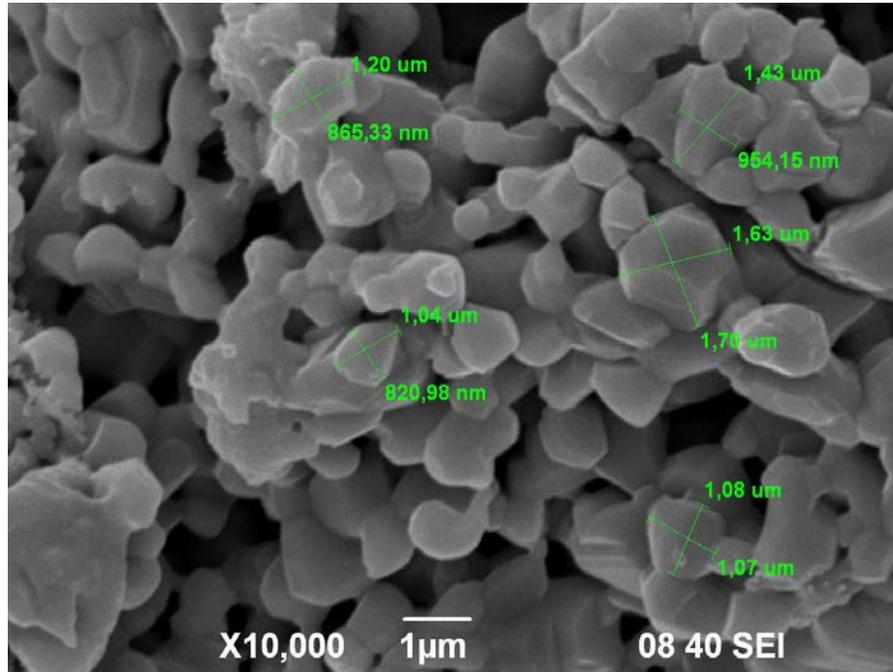


Figura 3.27 Microestructura del ZnO comercial sinterizado indicando algunos tamaños de los granos.

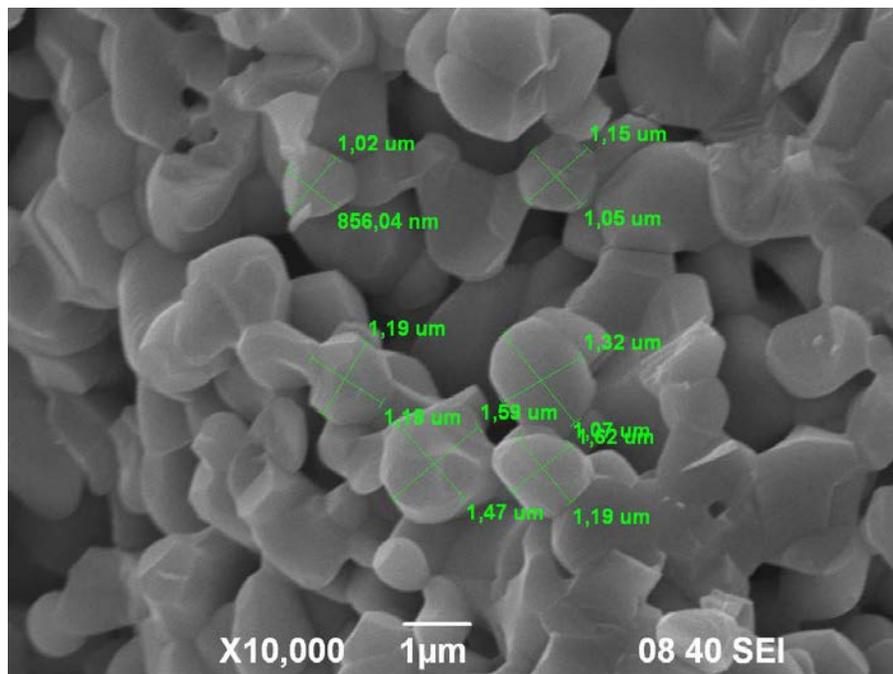


Figura 3.28 Microestructura del ZnO:MO5 sinterizado donde se indican valores del tamaño de grano.

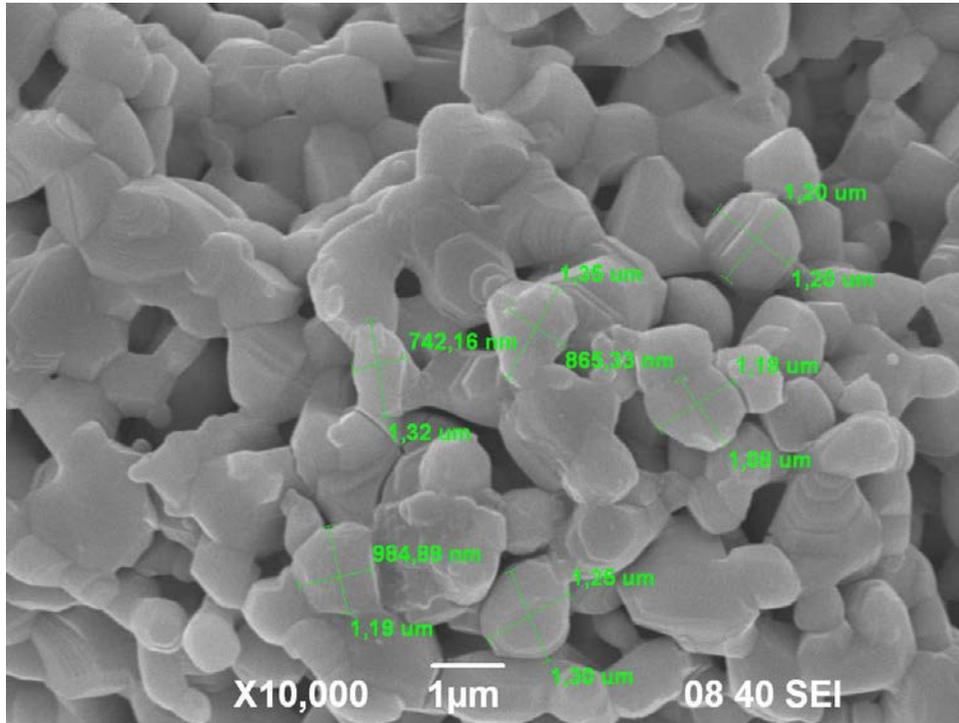


Figura 3.29 Microestructura del ZnOMO5LAV3 donde se indican valores del tamaño de algunos granos.

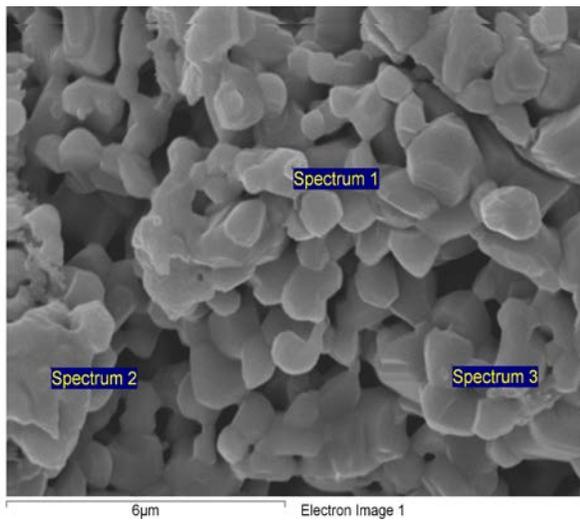
Los resultados que arrojo el cálculo del tamaño promedio de grano, para las muestras de interés, fueron los que se indican en la tabla 3.1, valor muy semejante para las tres muestras:

Tabla 3.1 Tamaño promedio de grano de las muestras sinterizadas a 1000°C.

Pieza cerámica	Tamaño de grano
ZnO comercial	1,18 micrómetros
ZnOMO5	1,22 micrómetros
ZnOMO5LAV3	1,14 micrómetros

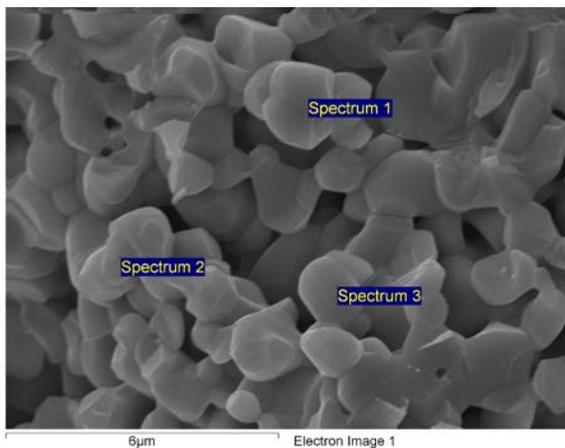
Además de observar la microestructura de las piezas, utilizando MEB, se realizó un análisis químico EDS a cada una de las muestras sinterizadas, de

interés (figura 3.30). Este estudio dio información sobre la composición de las muestras indicando deficiencia en oxígeno, si se considera la fórmula química del óxido de cinc (ZnO); una mayor cantidad de “vacancias” de oxígeno se observa en las muestras conformadas con el ZnO sintetizado: ZnOM05 (figura 3.30 (b)) y ZnOM05LaV3 (figura 3.30 (c))



Spectrum	O	Zn	Total
Spectrum 1	20.62	79.38	100.00
Spectrum 2	29.49	70.51	100.00
Spectrum 3	19.87	80.13	100.00
Max.	29.49	80.13	
Min.	19.87	54.41	

(a)



Spectrum	O	Zn	Total
Spectrum 1	16.86	83.14	100.00
Spectrum 2	19.83	80.17	100.00
Spectrum 3	17.02	82.98	100.00
Max	19.83	83.14	
Min.	17.02	80.17	

(b)



Spectrum	O	Zn	Total
Spectrum 1	19.18	80.82	100.00
Spectrum 2	19.46	80.54	100.00
Spectrum 3	17.87	82.13	100.00
Max.	19.46	82.13	
Min.	17.87	80.54	

(c)

Figura 3.30 Resultados del Análisis con EDS de las piezas sinterizadas a 1000°C y fracturadas: (a) ZnO comercial, (b) ZnOMO5 y (c) ZnOMO5LAV3.

3.8 Conclusiones

- Al considerar las diferentes variables del colado se puede concluir que la máxima calidad de una barbotina no corresponde a la máxima densidad de una suspensión sino a su mínimo valor de densidad, De otro modo, las suspensiones obtenidas presentan un flujo dilatante y un comportamiento con un determinado grado de tixotropía.
- Los estudios realizados utilizando el microscopio electrónico de barrido (MEB) mostraron que el método de síntesis permite una disminución de la porosidad y por lo tanto mejores características del producto final.
- El ensayo de absorción de agua indicó que el proceso de síntesis tiene una gran influencia ya que el al someter a nuestro material de síntesis a una serie de tres lavados, el producto final tiene gran absorción de agua respecto a las otras piezas cerámicas conformadas.
- Se determinaron las condiciones optimas para colar piezas cerámicas de ZnO, comercial o sintetizado. Para el caso del ZnO comercial es necesario adicionar a la barbotina unas gotas, 7.5 gotas, de PAA para estabilizar la suspension y posteriormente vaciarla en los moldes para conformar las piezas. Cuando se utilizó como sólido el ZnO sintetizado, no se requirio de la adicion de PAA. Las borbotinas obtenidas contenian un 61% en sólidos (suspensiones concentradas).
- Los estudios de reología realizadas, curvas de flujo y viscosidad, mostraron que las suspensiones presentaban unas adecuadas caractrísticas, entre ellas las de tixotropia, para utilizarlas en el conformado de piezas cerámicas de ZnO.
- Los resultados de sinterizacion de las piezas conformadas por el método coloidal indican que es posible controlar de manera adecuada, a traves de la temperatura y tiempo de sinterizacion, la densificacion y porosidad de

Capítulo 3: Conformado de piezas cerámicas de ZnO.

las piezas de ZnO. Es evidente que la forma como se obtiene el polvo cerámico de ZnO determina la microestructura de la pieza sinterizada. Estos aspectos es necesario considerarlos en el momento de conformar y sinterizar las piezas, pensando en la funcionalidad que se le va a dar al ZnO.

REFERENCIAS

- [1] Norton, F.H. “Cerámica fina, tecnología y aplicaciones” Ed. Omega, pp 500-550. Barcelona, 1988.
- [2] Muñoz J, Muñoz R, Mancilla P, Rodríguez, J. “Estudio del procesamiento cerámico de las arcillas de la vereda La Codicia (Guapi-Colombia) para potencializar su uso en la elaboración de piezas cerámicas”. Rev. Facultad. Ingeniería. Universidad Antioquia. N° 42, pp 68-78. Medellín, 2007.
- [3] Defloculantes y coagulantes. Admin. (2009, June 01). Contenidos. Retrieved January 01, 2010, from ESPOL OCW Web site: <http://www.ocw.espol.edu.ec/facultad-de-ingenieria-en-mecanica-y-ciencias-de-la-produccion/procesamiento-de-ceramicos/contenidos>
- [4] MORENO B. Rodrigo, “Reología de suspensiones cerámicas”. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 2005.
- [5] MEWIS, N. Wagner, “Colloidal Suspensión Rheology”, Cambridge University Press. Cambridge, 2012
- [6] HIEMENZ. P and RAJAGOPALAN, “Principles of colloid and Surface Chemistry”, tercera edición, Taylor & Francis Group, Boca Rat+on, 1997
- [7] AGUILAR, Carol Julieth. “Caracterización y procesamiento de las arcillas caoliníticas del departamento del cauca – colombia”. Tesis de grado del programa de Ingeniería Física. Universidad del Cauca. 2010.
- [8] E. Xavier. Ponencia “Introducción al comportamiento de las pastas cerámicas”. Disponible en <http://www.cnpml.org/html/memorias.asp>. Consultado el 2 de octubre de 2012.