

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS DEL SISTEMA Zn-Pr-Co OBTENIDOS A TRAVÉS DE LOS MÉTODOS CO-PRECIPITACIÓN Y PRECURSOR POLIMÉRICO**

**HUMAR ALBERTO ÁVILA VANEGAS**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA**  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN.  
Departamento de Química  
Popayán  
2004

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS DEL SISTEMA Zn-  
Pr-Co OBTENIDOS A TRAVÉS DE LOS MÉTODOS CO-PRECIPITACIÓN Y  
PRECURSOR POLIMÉRICO”**

**HUMAR ALBERTO ÁVILA VANEGAS**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial  
para optar por el título de Químico

Director

**Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ-PAÉZ**

Departamento de Física - Universidad del Cauca.

Asesor

**Dra. OLGA LUCÍA HOYOS S.**

Departamento de Química - Universidad del Cauca

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA**

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN.

Departamento de Química

Popayán

2004

## NOTA DE ACEPTACIÓN

---

---

---

---

Director \_\_\_\_\_  
JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ, Dr.  
Universidad del Cauca

Jurado \_\_\_\_\_  
ALBERTO BOLAÑOS, Dr.  
Universidad del Valle

Jurado \_\_\_\_\_  
JULIÁN DIEL URRESTA, Dr.  
Universidad del Cauca

Fecha de sustentación: Popayán, 6 de Febrero del 2004

*Con todo mi amor para el ser  
más especial de este mundo...*

*Mi madre*

## AGRADECIMIENTOS

Finalizando esta etapa importante en mi vida, muchas personas han contribuido en la consecución de este trabajo, a las cuales, deseo agradecer de manera muy especial.

**Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez**, Director de la investigación y docente de la Universidad del Cauca, por su doctrina, sus enseñanzas y su valiosa amistad, y a la **Dra. Olga Lucia Hoyos**, Co-directora del proyecto de investigación y docente de la Universidad del Cauca, por sus valiosos aportes

**Grupo de investigación CYTEMAC**, especialmente a *Ana Milena Cruz Rodríguez, Claudia Villaquirán, Janeth Cobo, Carlos Ararat* y a los demás integrantes por la enorme colaboración para la realización de este trabajo.

**A mis compañeros del programa de Química**, por haber compartido un espacio y tiempo en esta etapa de mi formación.

Al **Dr. Julián Urresta** profesor de la Universidad del Cauca y al **Dr. Alberto Bolaños R.** profesor de la Universidad del Valle quienes contribuyeron con su revisión para mejorar la presentación del presente trabajo.

**A COLCIENCIAS/Colombia** por la financiación de este trabajo a través del Proyecto código 1103-05-110507 y al Proyecto PROALERTA- Red CyTED VIII.F de Materiales Electrocerámicos.

**A mi familia**, por su incesante colaboración y apoyo incondicional en la realización de este trabajo.

## CONTENIDO

	Pág.
<b>Capítulo I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>16</b>
1.1. RESUMEN.....	17
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	18
1.3. JUSTIFICACIÓN.....	19
1.4. OBJETIVOS.....	20
1.4.1 Objetivos General.....	20
1.4.2 Objetivos Específicos.....	20
1.5. MARCO TEÓRICO.....	21
1.5.1 Propiedades Fisicoquímicas de los Elementos Co, Pr y Zn, y sus Óxidos.....	21
1.5.1.1 Propiedades, características y óxidos del cobalto.....	21
1.5.1.2 Propiedades, características y óxidos del praseodimio.....	23
1.5.1.3 Propiedades, características y óxidos de cinc.....	25
1.5.2 Usos de los Óxidos de Cobalto, Praseodimio y Cinc.....	28
1.5.2.1 Óxidos de Cobalto.....	28
1.5.2.2 Óxidos de Praseodimio.....	28
1.5.2.3 Óxidos de Cinc.....	29
1.5.3 Métodos de Síntesis para la Obtención de Óxidos de Co, Pr y Zn.....	30
1.5.4 Nuevos Métodos de Síntesis .....	32
1.5.4.1 Método de co-precipitación.....	32
1.5.4.1.1 Método de precipitación controlada.....	37
1.5.4.2 Método de precursor polimérico.....	42
<b>Capítulo II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>44</b>
2.1. SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS.....	45
2.1.1 Método de Co-precipitación.....	45
2.1.1.1 Curva de valoración potenciométrica y conductimétrica.....	45
2.1.1.2 Proceso de lavado y re-dispersión.....	47
2.1.2 Método de precursor polimérico o Pechini.....	49
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	50
2.2.1 Espectroscopía.....	50

2.2.1.1	Espectroscopía de absorción Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	51
2.2.1.2	Espectroscopía de absorción en el infrarrojo (FTIR).....	52
2.2.2	Difracción de Rayos X.....	53
2.2.3	Análisis Térmico Diferencial.....	55
2.2.4	Microscopía Electrónica.....	57
2.2.5	Distribución de Tamaño de Partícula.....	57
<b>Capítulo III.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>59</b>
3.1.	OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS DEL SISTEMA Zn-Pr-Co.....	60
3.1.1	Método de Co-precipitación: Curvas de Valoración.....	60
3.1.1.1	Disolución de la sal de cobalto en medio acuoso.....	60
3.1.1.2	Disolución de la sal de cobalto en medio ácido.....	63
3.1.1.3	Espectroscopía UV-Vis del cobalto en solución.....	66
3.1.1.4	Caracterización del precipitado obtenido del sistema con cobalto.....	68
3.1.1.5	Disolución del precursor de praseodimio en medio acuoso.....	70
3.1.1.6	Disolución del precursor de praseodimio en medio ácido.....	74
3.1.1.7	Espectroscopía UV-Vis del praseodimio en solución.....	77
3.1.1.8	Caracterización del precipitado obtenido del sistema con praseodimio.....	79
3.1.2.	Método Pechini.....	81
3.1.3.	Caracterización de los polvos cerámicos obtenido a través de los métodos empleados.....	81
3.1.3.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	81
3.1.3.2	Análisis Térmico Diferencial(ATD).....	85
3.1.3.3	Caracterización de morfología y tamaño de partícula.....	90
3.2	Posibles Usos de los Polvos Cerámicos obtenidos: Materia Prima para Varistores.....	93
<b>Capítulo IV.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>94</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>	<b>97</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>103</b>
1	Divulgación de Resultados.....	104
2	Futuros trabajos.....	106

## ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1 Propiedades físicas del cobalto.....	22
Tabla 1.2 Propiedades físicas del praseodimio.....	25
Tabla 1.3 Propiedades físicas del cinc.....	27
Tabla 2.1 Cantidades de los precursores necesarias para obtener 20 g de producto final.....	46
Tabla 3.1 Datos obtenidos para las valoraciones del cobalto en medio acuoso.....	61
Tabla 3.2 Datos obtenidos para las valoraciones en medio ácido para el cobalto.....	65
Tabla 3.3 Bandas representativas del espectro IR del sólido obtenido de la suspensión de cobalto(II).....	69
Tabla 3.4 Datos obtenidos para las valoraciones en medio acuoso para el ión praseodimio(III).....	71
Tabla 3.5 Datos obtenidos para las valoraciones en medio ácido para el praseodimio.....	75
Tabla 3.6 Efecto del pH sobre la absorbancia de las principales bandas del espectro UV-Vis del acetato de praseodimio en una solución ácida.....	79
Tabla 3.7 Bandas más importantes del espectro IR del precipitado obtenido a través del método de precipitación para una solución de praseodimio.....	80



## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.1</b>	Esquema de la composición de los cinco sub-sistemas o etapas que pueden ocurrir entre la estructura ideal de líquido (EIL) y la estructura ideal de sólido (EIS).....39
<b>Figura 1.2</b>	Estructura polimérica de la resina obtenida por el método Pechini.....43
<b>Figura 2.1</b>	Esquema del método de co-precipitación para la obtención del sistema Zn-Pr-Co.....48
<b>Figura 2.2</b>	Esquema representativo del método de precursor polimérico o Pechini para el sistema Zn-Pr-Co.....50
<b>Figura 2.3</b>	Diagrama de niveles de energía para la configuración octaédrica.....52
<b>Figura 2.4</b>	Esquema de la difracción de rayos X sobre la red cristalina de un sólido.....54
<b>Figura 3.1</b>	Curvas de valoración a) potenciométrica y b) conductimétrica para diferentes concentraciones de cobalto en medio acuoso.....61
<b>Figura 3.2</b>	Curvas de valoración a) potenciométrica y b) conductimétrica obtenidas para el cobalto disuelto en una solución de 0.5N de HNO <sub>3</sub> .....64

<b>Figura 3.3</b>	Espectro UV-VIS para la valoración del precursor de cobalto(II), pH 0.74.....	67
<b>Figura 3.4</b>	Espectro UV-Vis para la valoración del precursor de cobalto(II) (a) pH 7.9 y (b) pH 8.5.....	68
<b>Figura 3.5</b>	Espectro Infrarrojo del sólido obtenido por el método de precipitación de una solución de $1.14 \cdot 10^{-1}$ M de Cobalto(II).....	68
<b>Figura 3.6</b>	Difractograma del sólido obtenido de la precipitación de las soluciones de cobalto(II) por el método de co-precipitación.....	70
<b>Figura 3.7</b>	Curvas de valoración a) potenciométrica y b) conductimétrica para diferentes concentraciones de praseodimio disueltas en medio acuoso.....	71
<b>Figura 3.8</b>	Curvas de valoración (a) potenciométrica y (b) conductimétrica a diferentes concentraciones de praseodimio disuelto en una solución 0.5 N de $\text{HNO}_3$ .....	75
<b>Figura 3.9</b>	Espectro de UV-Visible correspondiente a una muestra líquida del sistema de Pr obtenida a un valor de a) pH 1.01, b) pH 7.85 y c) pH 8.6.....	78
<b>Figura 3.10</b>	Espectro Infrarrojo del sólido obtenido en la precipitación a partir de una solución de acetato de praseodimio(III).....	79
<b>Figura 3.11</b>	Difractograma de rayos X correspondiente al sólido obtenido de la suspensión coloidal de praseodimio(III).....	80
<b>Figura 3.12</b>	Difractogramas de rayos X correspondientes a polvos cerámicos del.....	82

sistema  
filtrado.....

Zn-Pr-Co

<b>Figura 3.13</b>	Difractogramas de rayos X correspondientes a polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co obtenido por el método Pechini.....	84
<b>Figura 3.14</b>	Difractogramas de rayos X de sólidos obtenidos del sistema Zn-Pr-Co por procesos de lavado y re-dispersión en (a) etanol y (b) en agua.....	85
<b>Figura 3.15</b>	Curvas de ATD correspondientes a muestras en polvo obtenidas por (a) coprecipitación y (b) método Pechini básico.....	86
<b>Figura 3.16</b>	Curvas de ATD del polvo cerámico del sistema Zn-Pr-Co, (a) composición 0.5% en moles de Pr y (b) composición 0.5% en moles de Pr-5% en moles de Co.....	89
<b>Figura 3.17</b>	Curvas de ATD correspondientes a muestras en polvo obtenidas por el método de co-precipitación.....	89
<b>Figura 3.18</b>	Distribución de tamaño de partícula de los polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co obtenido por (a) el método Pechini y (b) el método de Co-precipitación controlada .....	91
<b>Figura 3.19</b>	Micrografía de barrido del sistema Zn-Pr-Co en polvo obtenida por (a) el método Pechini y (b) método de co-precipitación.....	92
<b>Figura 3.20</b>	Curvas corriente-voltaje de varistores conformados utilizando el producto obtenido por los métodos de co-precipitación (H <sub>2</sub> O y EtOH) y Pechini.....	93

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Absorbancia	ABS
Ácido Cítrico	AC
Adición nucleofílica	A <sub>N</sub>
Análisis térmico Diferencial	ATD
Angstrom	Å
Blandura atómica	$\sigma$
Carga formal	z
Carga parcial	$\delta$
Centímetros cúbicos	cm <sup>3</sup>
Coefficiente de actividad	a
Concentración molar	M
Concentración Normalidad	N
Conductividad del medio	K
Conductividad final	k <sub>f</sub>
Conductividad inicial	k <sub>i</sub>
Constante de Plank	h
Corporation	Corp
Corriente-voltaje	I-V
Descomposición	desc
Diferencia	$\Delta$
Difracción de rayos X	DRX
Dureza atómica	$\eta$
Electronegatividad	$\chi$
Energía final	E <sub>f</sub>
Energía inicial	E <sub>i</sub>
Entalpía	H
Etilenglicol	EG
Grados Celsius	° C
Gramos	g
Infrarrojo con transformada de Fourier	FTIR

Kilojulios	kJ
Kilovoltios	kV
Longitud de Onda	$\lambda$
Metales unidos a través de puentes "ol"	$\mu$
Método de precipitación controlada	MPC
Metros	m
Micrómetros	$\mu\text{m}$
Miliamperios	mA
Mililitros	mL
Milisimens	mS
Minutos	min
modelo	mod
Modo de vibración (deformación)	$\delta$
Modo de vibración (estiramiento asimétrico)	$v_a$
Modo de vibración (estiramiento simétrico)	$v_s$
Modo de vibración (fuera del plano-flexión)	$\rho$
Modo de vibración (giro, balanceo)	$\pi$
Nanómetros	nm
Número de coordinación del catión	CN
Partes por millón	ppm
pH final	pH <sub>f</sub>
pH inicial	pH <sub>i</sub>
pH de formación de precipitado	pH <sub>p</sub>
Picómetros	pm
Proporción de hidrólisis	h
Radio Atómico	r
Revoluciones por minuto	rpm
saturación	S
Microscopía Electrónica de Barrido	MEB
Segundos	s
Sumatoria	$\Sigma$
Sustitución nucleofílica bimolecular	S <sub>N</sub> 2
Sustitución nucleofílica monomolecular	S <sub>N</sub> 1
Microscopía Electrónica de Transmisión	TEM
Ultravioleta	UV
United States of America	USA
Velocidad de la luz	c
Visible	Vis

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1 DIVULGACIÓN DE RESULTADOS.....	104
Anexo 2 FUTUROS TRABAJOS.....	106

# **INTRODUCCIÓN**



## 1.1. RESUMEN

Las nuevas tecnologías requieren de una materia prima con ciertas características de tamaño y morfología de partícula, pureza química y composición; solo controlando las características de la materia prima, y el procesamiento de la misma, se puede hacer realidad la nano-tecnología.

La optimización de las propiedades de los materiales y dispositivos, por ejemplo las propiedades eléctricas de los varistores, es un propósito actual. Con el fin de cumplir este objetivo se han desarrollado una serie de métodos para la obtención de polvos cerámicos. Con base en este propósito, en este trabajo de grado se utilizaron dos métodos de síntesis (el método de co-precipitación controlada y el método Pechini) para obtener polvos de ZnO-dopado con cobalto y praseodimio, materia prima que se utilizará posteriormente para fabricar varistores.

Se estudió el comportamiento químico individual de los dopantes en soluciones acuosas, sin y con ácido. Además, se caracterizaron muestras de estos sistemas utilizando espectroscopia de FTIR, UV-VIS y DRX, y los polvos cerámicos obtenidos con técnicas espectroscópicas DRX, MEB y análisis térmico diferencial (ATD). Controlando los diferentes parámetros de los procesos se buscó obtener las características pre-determinadas, con el fin de mejorar las características propias del material varistor que se fabrique con ella.

## 1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Aunque la fabricación de polvos data de tiempos remotos, la tecnología actual exige el desarrollo de nuevas tecnologías de síntesis. El control de las características de la materia prima es un requisito a cumplir para fabricar nuevos productos y optimizar los ya existentes, pensando en el desarrollo de cerámicos avanzados. De las investigaciones que se han venido realizando, los científicos no han encontrado una metodología general para la síntesis de materia prima que cumpla con las exigencias requeridas por las nuevas tecnologías.

Los métodos para la síntesis de polvos cerámicos que se han venido estudiando en los laboratorios recientemente, son los relacionados con la química en fase líquida, éstos tienen ahora, más posibilidad de aplicación industrial, teniendo en cuenta que para éstos no es posible controlar, reproducir las variables de síntesis a un bajo costo, por lo tanto, el material obtenido no reuniría las características funcionales para ser usado.

Concretamente para el sistema óxido de cinc, praseodimio y cobalto, polvo cerámico, no se ha desarrollado una metodología de síntesis apropiada que permita reunir las características necesarias para aplicarlo de una forma específica en la fabricación de varistores. El sistema Zn-Pr-Co no se ha sintetizado, ni caracterizado por el método de co-precipitación y el método Pechini. De lo anterior, surge el siguiente cuestionamiento ¿Cuál es la metodología más adecuada para sintetizar este sistema? ¿Cuáles son las etapas más importantes del proceso y qué fenómenos ocurren durante su desarrollo? ¿qué características tendrá el polvo cerámico obtenido por cada uno de los métodos empleados? ¿qué método presentará mayores ventajas como fuente de materia prima para la fabricación de desviadores de sobre-tensión? Las respuestas a estas preguntas permitirán conocer más a fondo el proceso y optimizar las variables involucradas de cada uno de los métodos utilizados.

### 1.3. JUSTIFICACIÓN

La investigación a nivel nacional relacionada con la síntesis y el procesamiento cerámico, y en especial la relacionada con la obtención de materia prima a utilizar en la fabricación de varistores, se encuentra muy limitada. Varios factores afectan la gestión y el desarrollo de dicha investigación. Entre ellos se pueden destacar el poco dinamismo de nuestra tecnología, la deficiencia de una metodología apropiada para la síntesis de materia prima y falta de interés por parte de la industria sobre este tipo de materiales, entre otros.

Las características fisicoquímicas de los polvos cerámicos, como son la morfología y el tamaño de las partículas, la composición adecuada y la pureza química son bastante difíciles de controlar. Existen varios métodos de síntesis pero éstos comúnmente, no permiten controlar todas las características requeridas. Además, normalmente éstos son procesos rutinarios consistentes en conformar sistemas donde están implicados varios elementos y los principales intereses son la caracterización y la aplicabilidad de estos sistemas. Por estas razones, se presta poca atención a la implementación de nuevas metodologías de síntesis y el estudio de los fenómenos fisico-químicos que se presentan durante su desarrollo.

La metodología empleada en el sistema Zn-Pr-Co busca reunir las características anteriormente mencionadas, buscando que el método a utilizar sea sencillo, controlable, económico y reproducible.

## 1.4. OBJETIVOS

### 1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co obtenido a través de los métodos de coprecipitación y precursor polimérico y caracterizar este sistema para que sea aplicable, de manera eficiente, en la fabricación de dispositivos cerámicos.

### 1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.4.2.1 Desarrollar un método de síntesis para obtener polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co con características pre-determinadas y control sobre la composición de los elementos en el sistema.
- 1.4.2.2 Determinar las etapas del proceso de precipitación y principales fenómenos físico-químicos que ocurren en el sistema. Con el fin de optimizar las variables involucradas en el proceso.
- 1.4.2.3 Optimizar los parámetros más importantes (concentración del precursor, pH, cantidad de reactivo, temperatura de los tratamientos térmicos) para la obtención de polvos cerámicos utilizando el método de resina intermedia (método Pechini modificado).
- 1.4.2.4 Caracterizar el sistema Zn-Pr-Co obtenido a través de los métodos de síntesis utilizados mediante difracción de rayos X (DRX), Análisis térmico diferencial (ATD), tamaño y distribución de partícula y Microscopía electrónica de barrido (MEB).

## 1.5. MARCO TEÓRICO

### 1.5.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS ELEMENTOS Co, Pr y Zn, y SUS ÓXIDOS

#### 1.5.1.1 Propiedades, características y óxidos del cobalto

El cobalto es un metal duro, con características ferro-magnéticas, y con una temperatura de Curie de 1121° C. El metal se aisló por primera vez en 1735 por el químico suizo, Georg Brant. Desde tiempos ancestrales, el cobalto se ha aplicado a vidriados y cerámicas proporcionando un color azul, por esta razón se ha detectado cobalto en las estatuas Egipcias y los collares Persas del tercer milenio antes de Cristo, en los vidrios encontrados en las ruinas de Pompeya, en China en objetos de la dinastía T'ang (618-907 d.C.) y en la porcelana azul de la dinastía Ming. El nombre *Kobold* se aplicó primero en el siglo XVI y se deriva del alemán *Kobold* (duende o diablo), a causa del carácter venenoso de los minerales de arsénico que lo poseen [1,3].

Este metal se usa especialmente en aleaciones con propiedades magnéticas y en otras que son resistentes al calor. Aunque la permeabilidad magnética del cobalto es inferior a la del hierro, sus aleaciones con el Fe y Ni presentan propiedades magnéticas importantes; es por ello que el metal individual tiene poca importancia como material magnético. Existen otros tipos de aleaciones que puede formar el cobalto con otros metales: aleaciones para herramientas, aleaciones para revestimientos duros, aleaciones de bajo coeficiente de dilatación, etc [3].

Los minerales más importantes del cobalto son, la *esmalita* (CoAs<sub>2</sub>) y la *cobaltita* (CoAsS) [1]. El cobalto forma un extenso grupo de sales simples hidratadas. Todas las sales hidratadas son rojas o rosadas y contienen el ión [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, que es el complejo más estable en solución del cobalto(II), u otros iones octaédricamente coordinados. La adición de iones hidróxido a soluciones de Co<sup>2+</sup> favorece la formación del hidróxido de cobalto(II), que puede tener una color rosa o azul dependiendo de las condiciones de síntesis, pero la forma rosa es la más estable. Este compuesto es anfóterico y disolviéndolo en hidróxido concentrado produce una solución azul oscura conteniendo iones [Co(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

El Cobalto(III) forma pocas sales simples, debido a que se reduce rápidamente en agua a temperatura ambiente. La oxidación electrolítica de las soluciones ácidas de  $\text{Co}^{2+}$  o por  $\text{O}_3$  da como resultado la especie  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , que está en equilibrio con  $[\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

A causa de la pequeña diferencia de estabilidad entre los complejos  $\text{Co}^{2+}$  octaédricos y tetraédricos, se han encontrado especies octaédricas y tetraédricas con el mismo ligando que podrían estar en equilibrio. Pese a las anteriores razones, existen complejos tetraédricos de la forma  $[\text{CoX}_4]^{2-}$  generalmente que se obtienen con dos aniones monodentados como,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  y  $\text{OH}^-$ , en una combinación con dos ligandos neutros, entonces los complejos tetraédricos serían del tipo  $\text{CoL}_2\text{X}_2$  [3].

En la tabla 1.1 se exponen algunas de las propiedades más importantes del cobalto.

Tabla 1.1. Propiedades físicas del cobalto [1].

Propiedad	Valor
Número Atómico	27
Isótopos Naturales	1
Configuración electrónica más externa	$[\text{Ar}]3d^74s^2$
Peso Atómico	58.93
Electronegatividad	1.8
Radio metálico (Coordinado 12)/pm	125
Radio Iónico efectivo (hexa-coordinado)/pm	IV III II
	53 54.3 (ls), 61(hs) 65(ls), 74.5(hs)
Resistividad eléctrica (20° C)/ $\mu\text{ohm.cm}$	6.24
Punto de Fusión °C	1495
Puntos de Ebullición °C	3100
$\Delta H_{\text{fus}}/\text{kJmol}^{-1}$	16.3
$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJmol}^{-1}$	382
$\Delta H_{\text{f gas monoatómico}}/\text{kJmol}^{-1}$	425( $\pm 17$ )
Densidad (20° C) $\text{g/cm}^3$	8.90

Se conoce dos compuestos muy bien definidos que el cobalto forma con el oxígeno, estos son: el óxido cobaltoso o cobalto(II),  $\text{CoO}$ , y el tetróxido de tri-cobalto u óxido cobalto-cobáltico  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Este último contiene tanto cobalto(II) como cobalto(III) y constituye más del 40% del óxido de cobalto que se usa comercialmente [5].

El óxido Cobaltoso (monóxido de cobalto, CoO). Con punto de fusión es 1800° C (desc), es insoluble en agua pero soluble en muchos ácidos, como por ejemplo el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl y ácido acético formando sales cobaltosas. Es insoluble en hidróxido de amonio y sales de amonio. El monóxido de cobalto reacciona, o forma solución, con otros óxidos metálicos tales como los del Al, Sn, Cr y V, para formar productos que se pueden utilizar como pigmentos [3]. Normalmente tiene un ligero exceso de oxígeno y es un semiconductor tipo p, con estructura de cloruro de sodio. El óxido Cobaltoso-cobáltico (tetróxido tri-cobáltico, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), no es magnético y tiene un color gris parecido al acero o negro en el estado anhidro. Es insoluble en H<sub>2</sub>O, HCl y HNO<sub>3</sub>, pero si es soluble en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Su estructura cristalina es la de una espinela normal con iones Co<sup>2+</sup> en los sitios tetraédricos y Co<sup>3+</sup> en los sitios octaédricos. En el caso de CoO la oxidación parcial del catión a +3 puede inicialmente acomodarse en la estructura sal de roca con la introducción de vacancias compensantes (ejemplo, Co<sup>3+</sup> y Co<sup>2+(2-3x/2)O</sup>). Sin embargo, en el caso del cobalto, una extensa oxidación conduce a la estabilización de la estructura espinela (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a presión atmosférica y por debajo de ~800° C [9].

El óxido Cobáltico (trioxido di-cobáltico, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Se obtiene en forma de polvo negro, amorfo, al calentar poco a poco el nitrato de cobalto hasta 180° C. Su punto de fusión es de 900° C (desc), su densidad de 5.18 g/cm<sup>3</sup>, insoluble en agua y soluble en ácidos [3].

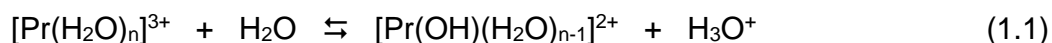
#### 1.5.1.2. Propiedades, características y óxidos del praseodimio

Es un elemento de la serie lantánida con las características de las tierras raras. Como metal es moderadamente blando, dúctil y maleable y posee un color plateado. Desplaza rápidamente el hidrógeno del agua y reacciona lentamente en aire, desarrollando una capa de óxido verde. El estado de valencia trivalente es el característico para todos los lantánidos pero pueden presentarse otros estados de oxidación: +2 y +4.

El praseodimio se descubrió en el *didimio*, una mezcla de varios óxidos de tierras raras, y Carl Auer von Welsbach lo separó en 1885 como sales de praseodimio [1]. Este elemento se encuentra en minerales tales como la *monazita* y la *bastahaesita* y es uno de los productos de la fisión nuclear. Se separa y purifica, comercialmente por técnicas de intercambio iónico. El praseodimio es un constituyente minoritario de aleaciones metálicas usadas para fabricar el pedernal de los encendedores y en las aleaciones con magnesio se obtiene alta fortaleza y bajo desgaste y por eso son usadas para fabricar partes de motores de reacción, además que soportan altas temperaturas [2].

Las sales hidratadas derivadas de ácidos comunes, que contienen los iones  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  se obtienen fácilmente disolviendo el óxido en ácidos y cristalizando. Las sales dobles son muy comunes, las más importantes son los nitratos dobles y los sulfatos dobles. Los complejos de los elementos lantánidos más estables y comunes son aquellos que se forman con ligandos quelatantes con oxígeno. En soluciones de ácido oxálico donde el ión principal es  $\text{HOx}^-$  (oxálato ácido), el ión amonio genera la especie  $\text{NH}_4\text{PrOx}_2 \cdot \text{YH}_2\text{O}$ , donde  $\text{Y} = 1$  ó  $3$ , y  $\text{Ox}$  es el anión oxalato. El uso de aniones tipo EDTA y ácidos hidroxilo como el ácido tartárico y el cítrico, para formar complejos solubles en agua son importantes en las separaciones de intercambio iónico.

Los iones acuoso  $\text{Pr}^{3+}$  se hidrolizan en agua según la siguiente reacción [3]:



El praseodimio forma compuestos trivalentes como el óxido verde-oliva,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , que disuelve fácilmente en ácidos para producir sales verdes de praseodimio trivalente. También forma el dióxido púrpura oscuro, tetravalente  $\text{PrO}_2$ , pero el ión  $\text{Pr}^{4+}$  no existe en soluciones acuosas debido a su alto poder reductor [2].

El  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  presenta cristales hexagonales y las constantes de red de estos cristales se determinaron a través de difracción de rayos X, 0.385 nm para el eje-a y 0.602 nm para el eje-c. Dado que estos óxidos se obtienen usualmente en la forma de óxidos no-estequiométricos  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , éste liberará oxígeno por reducción y se producirá el óxido trivalente durante el proceso de sinterización de muestras compactadas del óxido no-estequiométrico [11].

El  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  contiene propiedades muy semejantes a los óxidos del grupo IIA y al absorber dióxido de carbono y agua del aire forma carbonatos e hidróxidos, respectivamente. Éste óxido se disuelve en ácidos acuosos para soluciones que contienen el ión  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ , manteniendo esta especie a pH 5 para evitar su hidrólisis. El  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  reacciona de igual forma produciendo la misma especie iónica y liberando oxígeno, y otros productos, dependiendo del ácido usado [1,3].

En la tabla 1.2 se presentan algunas de las propiedades más importantes del praseodimio.



Tabla 1.2. Propiedades físicas del Praseodimio [1].

Propiedad	Valor
Número Atómico	59
Isótopos Naturales	1
Configuración electrónica más externa	4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
Peso Atómico	140.9077
Radio metálico(NC6/pm)	182.4
Radio Iónico (NC6/pm) IV	85
III	99
E°(M <sup>4+</sup> /M <sup>3+</sup> )/V	2.86
E°(M <sup>3+</sup> /M)/V	-2.46
Punto de Fusión °C	935
Puntos de Ebullición °C	3020
$\Delta H_{fus}/kJmol^{-1}$	11.3(±2.1)
$\Delta H_{vap}/kJmol^{-1}$	331
$\Delta H_{f \text{ gas monoatómico}}/kJmol^{-1}$	356
Energía de ionización 1 <sup>a</sup>	522
2 <sup>a</sup>	1018
3 <sup>a</sup>	2090
Densidad 25° C g/cm <sup>3</sup>	6.475
Resistividad Eléctrica (25° C/μohm cm)	68

### 1.5.1.3. Propiedades, características y óxido de cinc

El cinc es uno de los metales más ampliamente usados y, al igual que el cobalto, participa en procesos biológicos importantes. Su color es blanco-plata, y se puede trabajar con facilidad a temperaturas normales, es dúctil y maleable entre 100° y 150° C. Su estructura cristalina es hexagonal. Es muy buen conductor, se oxida con aire húmedo y los ácidos no oxidantes lo atacan fácilmente [6].

El cinc es conocido desde el tiempo de los Romanos formando combinación con el cobre en la aleación de bronce. Los metalúrgicos de la India al parecer aislaron el metal en el siglo XIII y los Chinos produjeron cinc a gran escala alrededor del siglo XVI. En occidente la producción comercial de cinc se incrementó en la mitad del siglo XVIII, en Inglaterra bajo el liderazgo de William Champion [6].

Los minerales con mayor cantidad de cinc son: el sulfuro de cinc, ZnS, que se conoce en Europa como blenda de cinc y en Estados Unidos como esfalerita, y el ZnCO<sub>3</sub>,

conocido en Europa como calamina y en Estados Unidos como esmitsonita. Los compuestos menos importantes que contienen cinc son la hemimorfita,  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$  y la franklinita,  $(Zn,Fe)O \cdot Fe_2O_3$ .<sup>[1]</sup>

Las especies presentes en soluciones acuosas de haluros de cinc, especialmente cloruros,  $ZnCl_2$ , son:  $ZnCl^+_{(ac)}$ ,  $[ZnCl_4(H_2O)_2]^{2-}$ , pero no hay indicios que existan los aniones  $[ZnCl_3]^-$  o  $[ZnCl_4]^{2-}$ <sup>[2]</sup>. Las sales son muy solubles en agua y forma más de un hidrato. El complejo  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  es la especie acuosa más predominante de sales cinc(II) en soluciones. Las soluciones acuosas se hidrolizan fácilmente a especies como  $[Zn(OH)(H_2O)_x]^+$  y  $[Zn_2(OH)(H_2O)_x]^{3+}$ , y a un número de sales básicas,  $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ <sup>[1]</sup>.

El ZnO es el compuesto de cinc más importante incluso, más valorado que el metal mismo. El óxido de cinc ZnO, peso molar 81.38, forma cristales hexagonales de densidad 5.606 g/cm<sup>3</sup> y se sublima a 1800° C<sup>[3]</sup>. Es insoluble en agua, pero su comportamiento anfotérico le permite disolverse en ácidos para formar sales y en álcalis para formar cincatos, tales como  $[Zn(OH)_3]^-$  y  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . En las soluciones acuosas, el ión cincato parece ser principalmente la especie  $[Zn(OH)_3(H_2O)]^-$  y este compuesto de cinc fácilmente se disuelve en un exceso de amonio para formar los complejos amino, por ejemplo:  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ .

El óxido de cinc normalmente es un material blanco, con una estructura tipo “wurtzite” y sus enlaces tienen un carácter iónico-covalente de tal forma que los átomos de oxígeno se disponen en una red hexagonal compacta con átomos de cinc ocupando la mitad de los sitios tetraédricos; es por eso que la estructura del ZnO es relativamente abierta con todos los sitios octaédricos ocupados, y la mitad de sitios tetraédricos, vacíos. Debido a la anterior característica es relativamente fácil incorporar dopantes externos en la red de ZnO, como se observa en el caso de los varistores<sup>[7]</sup>. La estructura abierta tiene también un efecto sobre la presencia de los defectos naturales, principalmente Zn intersticial y los mecanismos de difusión en este compuesto<sup>[7,8]</sup>.

La naturaleza de los cristales de ZnO hace que ellos presenten propiedades eléctricas, fotoeléctricas y catalíticas. Bajo la influencia de la luz la conductividad eléctrica del óxido de cinc puede aumentar varios órdenes de magnitud; por lo tanto, es empleado en ciertos procesos de fotocopiado<sup>[1]</sup>. Los monocristales de alta pureza son aislantes pero su síntesis, que es muy compleja y costosa, impide que se haga uso de esta propiedad.

En la tabla 1.3 se presentan algunas de las propiedades físicas más importantes del cinc.

Tabla 1.3. Propiedades físicas del cinc. [1]

Propiedad	Valor
Número Atómico	30
Isótopos Naturales	5
Configuración electrónica más externa	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
Peso Atómico	65.38
Electronegatividad	1.6
Radio metálico(12 coordinado/pm)	134
Radio iónico efectivo/pm II	74
E°(M <sup>2+</sup> /M)/V	-0.7619
Resistividad eléctrica (20° C)/μohm-cm	5.8
Punto de Fusión °C	419.5
Puntos de Ebullición °C	907
ΔH <sub>fus</sub> /kJmol <sup>-1</sup>	7.28(±0.01)
ΔH <sub>vap</sub> /kJmol <sup>-1</sup>	114.2(±1.7)
ΔH <sub>f gas monoatómico</sub> /kJmol <sup>-1</sup>	129.3(±2.9)
Energía de ionización 1 <sup>a</sup>	906.1
2 <sup>a</sup>	1733
3 <sup>a</sup>	3831
Densidad 25° C g/cm <sup>3</sup>	6.475

Las características eléctricas que presenta el ZnO tales como, constante dieléctrica no muy baja, factor de potencia bajo, alta resistividad, y poca absorción de agua lo hacen un material de interés para la industria eléctrica y/o electrónica. Éste óxido es un material altamente piezoeléctrico,\* por lo que se considera como un material con alto interés tecnológico. Los cerámicos policristalinos de ZnO puros, son semiconductores no-estequiométrico de tipo n que obedecen la ley de Ohm. La adición de pequeñas cantidades de otros óxidos, tales como bario, cromo, bismuto, antimonio, etc; genera en los cerámicos policristalinos de óxido de cinc un comportamiento eléctrico no lineal, dispositivo denominado varistor o sea un resistor que varía su resistencia al cambiar el voltaje.

El óxido de cinc tiene una fase no-estequiométrica Zn<sub>1+x</sub>O (x ≤ 70 ppm), la cantidad adicional de átomos de cinc es responsable de los defectos de red que atrapan

\* La piezo-electricidad es la propiedad de un cristal a llegar a ser polarizado cuando se somete a presión.

electrones produciendo el fenómeno “fotoeléctrico” y variaciones de color en el polvo de ZnO [1,6,8].

## **1.5.2. USOS DE LOS ÓXIDOS DE COBALTO, PRASEODIMIO Y CINCO**

Los óxidos de cobalto, praseodimio y cinc presentan un gran interés para la tecnología actual tal como se indica a continuación.

### **1.5.2.1. Óxidos de cobalto**

Los óxidos de cobalto se disuelven en ácidos, permitiendo la formación de sales de cobalto, las cuales se usan con ácidos para formar jabones ( $\alpha$ -etilcaproico, 2-etilhexanoico), linoleico, palmítico y oleico; los cuales son utilizados como agentes secantes para las pinturas. Además el óxido de cobalto es materia prima para preparar el cobalto metálico con el fin de obtener aleaciones de cobalto [5].

El óxido de cobalto se utiliza en la fabricación de artículos esmaltados de porcelana para facilitar la adherencia del vidrio al metal y obtener esmaltes de color azul. Otra contribución del cobalto, a esta aplicación, es la disminución de la temperatura a la cual se consigue la adherencia del esmalte a la pieza (705-925° C), un ahorro de energía considerable. Los pigmentos de cobalto, fabricados a alta temperatura, se usan en vidriados y en esmaltes de porcelana; éstos son generalmente, silicatos o aluminatos de cobalto preparados a partir de los óxidos [1]. El monóxido de cobalto proporciona el color azul al vidrio estructural, botellas y filtros ópticos. Este óxido neutraliza el amarillo generado por el hierro en los esmaltes, arcillas utilizadas en cerámica, artículos sanitarios y tejas[13].

El óxido de cobalto también se emplea como catalizador en reacciones orgánicas siendo las más importantes: hidroformilación, hidrogenación y deshidrogenación [1].

### **1.5.2.2. Óxido de praseodimio**

El óxido de praseodimio se mezcla con otros óxidos de metales de tierras raras para emplearlo en la industria del vidrio y en la fabricación de núcleos de carbones de arco-voltaico. Las tierras coloreadas de praseodimio se utilizan como buenos decolorantes físicos del hierro oxidado contenido en el vidrio. Las sales de praseodimio tienen color verde y se usan en objetos de fantasía, y vidrios de mesa. Aunque su costo es relativamente elevado, éstas producen colores muy hermosos y presentan dicromismo. También se usa para producir el color amarillo de algunos cerámicos y otros vidrios [2]. La mezcla de óxido de praseodimio y neodimio es un componente activo que se utiliza

en las gafas de los sopladores de vidrio y soldadores para proteger sus ojos. Con frecuencia se hacen lentes coloreados protectores contra la luz solar con una pequeña cantidad de praseodimio [2].

La adición de óxido de praseodimio favorece una alta característica no-lineal en el comportamiento eléctrico de los varistores de ZnO. El papel del óxido de praseodimio en los varistores es el de generar estados en la interfase que permiten justificar mecanismos de conducción que explicarían la relación corriente-voltaje altamente no-lineal [3].

### 1.5.2.3 Óxido de cinc

Es el compuesto de cinc de mayor importancia comercial con respecto a los demás óxidos, incluso en la misma serie de transición. Se utiliza en la industria del caucho, pinturas, cerámicas, emolientes y pigmentos fluorescentes. Además, el óxido de cinc se utiliza comúnmente como material de partida en la manufactura de compuestos organometálicos y su papel es servir como acelerante. Algunas de las funciones que desempeña el ZnO en la fabricación y características del caucho, particularmente en los usados como neumáticos o para aislamiento eléctrico, son: activación del acelerador orgánico, refuerzo mecánico, alta conducción térmica, poca generación del calor (en flexión), alta capacidad calorífica, buenas características adhesivas, mejora el envejecimiento (por actuar como limpiador de ácido), alto poder de ocultación, aumento de la resistencia a la luz solar (por su gran capacidad a la luz ultravioleta), entre otras [5].

El óxido obtenido a través del proceso americano, presenta diferentes calidades que determinan el uso más adecuado del mismo. En el caso de las pinturas se utilizan partículas aciculares de ZnO en lugar de esféricas, pues se supone que las primeras mejoran las propiedades de aplicación con brocha. Como pigmento, en la producción de pinturas, tiene una ventaja sobre el tradicional "plomo blanco" (carbonato básico de plomo) debido al carácter tóxico de este último y sobre el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) porque éste, junto con la luz, degrada los componentes orgánicos que constituyen las pinturas [1,5].

El ZnO da durabilidad al vidrio y por eso se usa en la producción de vidrios especiales, esmaltes y vidriados. En la industria química se utiliza como material de partida para la producción de otros compuestos de cinc, como jabones y sales de ácidos grasos, estableciéndose éstos últimos como agentes secantes para pinturas, estabilizadores de plásticos y fungicidas [1].

Como resultado de sus propiedades eléctricas, el óxido de cinc se usa como semiconductor cuando se le incorporan impurezas de aluminio, permitiendo la producción de fosfo-tubos para televisión y lámparas fluorescentes. Dado su comportamiento corriente-voltaje no-lineal, por la incorporación de dopantes adecuados entre ellos los óxidos de praseodimio y cobalto se utiliza como varistor. Los varistores de ZnO son ampliamente usados en dispositivos eléctricos para protegerlos de los sobre-voltajes. El ZnO también es un piezoeléctrico que se utiliza ampliamente como transductor en dispositivos electrónicos <sup>[1,15]</sup>.

### 1.5.3. MÉTODO DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDOS

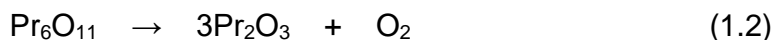
Debido a las exigencias tecnológicas actuales, se ha generado un gran interés por el estudio y desarrollo de nuevos métodos de síntesis de polvos cerámicos; se requieren materias primas de alta pureza química, composición química controlada y con un tamaño y morfología de partícula determinado que permitan el desarrollo de la nanotecnología y la tecnología plana.

El óxido de cobalto se prepara usualmente, calentando el hidróxido cobáltico que se obtiene de soluciones que contienen cobalto <sup>[3]</sup>. El metal es atacado por el oxígeno atmosférico, y el vapor de agua a elevadas temperaturas, produciéndose CoO que presenta un color verde-oliva; por calentamiento a 400°-500° C, en aire, se obtiene el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> <sup>[13]</sup>.

El monóxido de cobalto se forma calentando un óxido que contiene cobalto en un estado de oxidación mayor, o carbonato cobaltoso en nitrógeno o CO<sub>2</sub>, calentando cobalto en óxido nítrico a 150° C, calentando sulfato cobaltoso en aire y llevando el compuesto a una alta temperatura, calentando hidróxido cobáltico a una temperatura inferior a 350° C en corriente de H<sub>2</sub> o reduciendo un óxido de estado de oxidación más alto en NH<sub>3</sub> o H<sub>2</sub> a 350° C. La densidad del CoO varía entre 5.70 y 6.70 según el método de preparación.

Óxido cobáltico se reduce por H<sub>2</sub> a óxido cobaltoso-cobáltico a unos 125° C. El exceso de ácido acético hace que la solución acuosa de acetato cobáltico pierda O<sub>2</sub> y se convierta en Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La solución también se puede reducir utilizando luz o adicionando sulfato ferroso. Durante la reducción del metal, en la mayoría de los casos, se precipita el cobalto en forma de hidróxido y si se calcina se obtiene el óxido. La oxidación de ciertos compuestos cobaltosos en soluciones ácidas o en álcalis produce óxido cobáltico hidratado, cuya composición depende del agente empleado, de la temperatura y de la concentración de la solución <sup>[3]</sup>.

El praseodimio forma dos tipos de óxidos,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Este último, se prepara por calcinación de los hidróxidos, carbonatos u oxalatos o también del  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  en aire<sup>[1,12]</sup>. El  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  se puede sintetizar en condiciones más estrictas para evitar la formación del óxido anteriormente mencionado. La literatura <sup>[20]</sup> indica que durante el proceso de sinterización de los varistores se forma una fase de éste óxido, de acuerdo a la siguiente reacción <sup>[3]</sup>:



El ZnO se puede preparar en un estado de alta pureza y en la variedad de formas y tamaños quemando vapor de cinc en aire <sup>[5]</sup>. Pero, según los requerimientos tecnológicos actuales, se buscan métodos alternativos de síntesis que sean más controlables. El óxido de cinc se produce comercialmente a través de dos métodos. En el primero, *proceso francés*, el cinc metálico se vaporiza inicialmente y el vapor se dirige a una cámara de combustión donde se oxida en aire para formar partículas de ZnO (método indirecto). En el segundo, denominado *proceso Americano*, el mineral de sulfuro de cinc concentrado se oxida por calentamiento, se mezcla con carbón antracita y se funde en un horno. En este proceso, se producen vapores de cinc metálico los cuales se queman bajo condiciones controladas y el producto se conduce a un compartimiento donde las partículas de óxido se recolectan (método directo) <sup>[13]</sup>.

Con el fin de dar cumplimiento a requerimientos tecnológicos, varios métodos de laboratorio se han desarrollado para la síntesis de polvo de ZnO. En algunos de ellos se favorece la conformación de hidróxidos precipitados que se dispersan en agua. La solución coloidal obtenida se gelifica evaporando el agua, y luego calcinando a 250° C, obteniéndose partículas de ZnO de tamaño sub-micrónico <sup>[13,19]</sup>.

Otro método de síntesis para el ZnO es el proceso denominado "*tipo Urea*". Este consiste en disolver sales de cinc en  $\text{HNO}_3$ , adicionar urea granular a la solución y calcinar a 650° C; así se logra la descomposición de la urea y la obtención de ZnO <sup>[14,16]</sup>.

En un método similar al anterior se utiliza una solución de dietilamina para precipitar los iones metálicos en forma de hidróxidos a un pH~8-9. El precipitado generado se filtra, se lava con el mismo agente precipitante, se seca a 110° C y luego se calcina a 950° C para obtener ZnO <sup>[13]</sup>. Otros investigadores utilizan como agente precipitante  $\text{NH}_4\text{OH}$ , el cual genera ventajas económicas comparadas con el uso de aminas y además que estas aminas tienen una basicidad más baja y contribuyen con una parte orgánica que puede causar impurezas al producto final. A este método se le ha adicionado el proceso de re-dispersión, en solventes de diferentes polaridades, y el

proceso de envejecimiento; éstos influyen significativamente sobre la morfología y el tamaño de las partículas <sup>[17]</sup>.

Ahora bien, el efecto de los compuestos orgánicos utilizados en el proceso, sobre la morfología de las partículas de ZnO, es realmente significativo. Estudios cuidadosos sobre el control de la síntesis han llevado a obtener diferentes tipos de morfologías. Precipitando con hexametilentetramina (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, se pueden generar morfologías globulares o aciculares dependiendo de la concentración de la amina <sup>[13,16]</sup>. Otro método consiste en disolver acetato de cinc en etilenglicol y someter la solución a reflujo a 180° C, para obtener partículas esféricas <sup>[18]</sup>.

En el método de “*precursor polimérico*”, denominado Pechini, se forma una resina polimérica que contienen los cationes de interés y que se han incorporado previamente. Con esto se busca mantener fija la composición de los cationes y la obtención un tamaño de la partícula nanométrico <sup>[26]</sup>.

La *hidrólisis de alcóxidos* de cinc se ha usado como una ruta para obtener partículas generalmente inferiores a 1 μm. La utilización de complejos de cinc, y la oxidación en fase vapor de cinc metálico, son métodos que se emplean para producir ZnO con diferentes morfologías dependiendo de la temperatura a la que se sintetice el óxido; el costo es elevado, por ello, su uso es poco frecuente <sup>[13]</sup>.

#### **1.5.4. NUEVOS MÉTODOS DE SÍNTESIS**

Dentro de la amplia gama de nuevos métodos de síntesis, que se han desarrollado durante los últimos años, se destacan el de coprecipitación y el denominado precursor polimérico, Pechini, que se utilizarán en este trabajo para la obtención de los polvos cerámicos de Zn-Pr-Co.

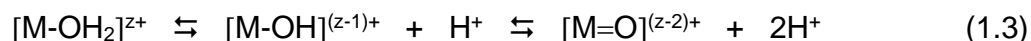
##### **1.5.4.1. Método de Co-precipitación**

Este proceso es utilizado a nivel industrial y es uno de los pocos métodos que actualmente presenta esta posibilidad. Considerando esta opción, y pensando en el escalado del proceso, es uno de los métodos de síntesis utilizados en el presente trabajo. Durante el desarrollo del proceso de co-precipitación ocurren reacciones de hidrólisis y policondensación.



## Reacciones de hidrólisis

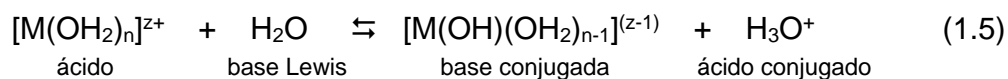
La hidrólisis es una reacción en la que se presenta la desprotonación del catión metálico solvatado; ésta reacción consiste en el desprendimiento de protones de una o más moléculas de agua que rodean el metal M y que se encuentran en su primera esfera de solvatación <sup>[20]</sup>. En el caso de los iones de metales de transición, esta solvatación conduce a la formación de un enlace parcialmente covalente. Una transferencia de carga ocurre entre los orbitales de no-enlace de las moléculas de agua a los orbitales d vacíos de los metales de transición. Entonces, la carga parcial positiva sobre los átomos de hidrógeno aumenta, ellos se desprenden de las moléculas de agua dando origen a las siguientes reacciones <sup>[20]</sup>:



Como consecuencia de este tipo de reacciones, tres tipos de ligandos se deben considerar en un medio acuoso: ligandos acuo ( $—OH_2$ ), ligandos hidroxilo ( $—OH$ ) y ligandos oxo ( $=O$ ). Por lo tanto, si n es el número de moléculas de agua covalentemente unidas al catión  $M^{z+}$ , o sea el número de coordinación, la fórmula general para el precursor inorgánico en solución se puede escribir como  $[MO_nH_{2n-h}]^{(z-h)+}$ , donde h se define como la proporción molar de hidrólisis <sup>[31]</sup> que depende del pH del sistema, el número de coordinación del catión y sus características (principalmente su electronegatividad); la expresión para la cantidad de protones liberados “h” estaría dada por <sup>[20,31]</sup>:

$$h = \frac{1}{1 + 0.014 pH} * \left[ 1.36z - n(0.236 - 0.038 pH) - \frac{2.621 - 0.02 pH - \chi_M^*}{\sqrt{\chi_M^*}} \right] \quad (1.4)$$

Hay formación de un ligando hidroxilo, cuando el metal solvatado es ácido y el agua actúa como una base de Lewis, esto corresponde a la siguiente reacción <sup>[20]</sup>:



Este complejo puede sufrir sucesivas desprotonaciones, de tal manera que la reacción global considerando desprendimiento consecutivo de protones, es <sup>[20]</sup>:



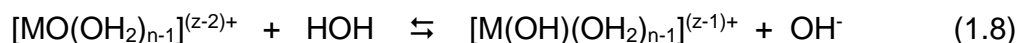
En la especie  $[M(OH_2)_n]^{z+}$  todos los ligandos son moléculas de agua y es por eso que esta especie es la forma más ácida del complejo metálico. Al contrario,  $[M(OH)_h(OH_2)_{n-h}]^{(z-h)+}$  es la forma más básica de M y es un complejo "aquo-hidroxo" puesto que contiene ligandos aquo ( $—H_2O$ ) y ligandos hidroxos ( $—OH$ ).

Si el metal tiene un oxo-ácido, la siguiente reacción de desprotonación explica la formación del ligando hidroxos por adición de una base a la solución <sup>[20]</sup>

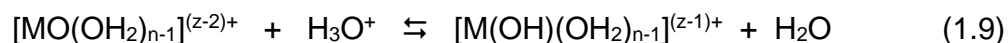


de esta manera, el ión  $OH^-$  nucleofílico ataca uno de los átomos de hidrógeno de una de las moléculas de agua ligadas al metal M en la primera esfera de solvatación. Dado que éstos hidrógenos portan una carga parcial positiva  $\delta(H) > 0$ , un traslado de carga electrónica ocurre entre el ión  $OH^-$  entrante y el complejo original. Como consecuencia de esto, la carga parcial del grupo acuo,  $\delta(H_2O)$  formada por el ión entrante  $OH^-$  y el átomo de  $H^+$  atacado, aumenta hasta alcanzar un valor positivo,  $\delta(H_2O) > 0$ , y es en ese momento en el cual la molécula de agua sale del complejo metálico.

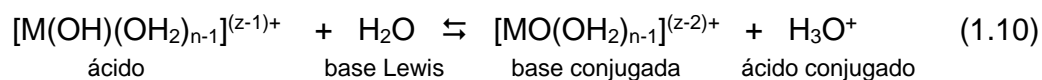
Sí el metal que contiene oxígenos de naturaleza ácida forma ligandos hidroxos, aquellos que contienen oxígenos básicos se caracterizan por la formación de ligandos oxo. Para un metal determinado, un ligando hidroxos podría producirse con un ácido cuando un ión de  $H^+$  ataca el oxígeno nucleofílico de un ligando oxo. En el caso del agua, la reacción podría ocurrir de la siguiente manera <sup>[20]</sup>:



El complejo reacciona con el ácido de forma similar:



Como se mencionó anteriormente, un ligando oxo es un anión  $O^{2-}$  unido a un metal dentro de un complejo. Este se forma por la desprotonación de un ligando acuo o hidroxos, conforme a la siguiente reacción ácido-base <sup>[20]</sup>:



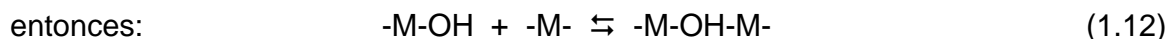
El producto obtenido  $[\text{MO}(\text{OH}_2)_{n-1}]^{(z-2)+}$  es un complejo acuo-oxo porque contiene los ligandos acuo y oxo. No obstante, también se pueden formar complejos “oxo-hidroxo” y “oxo-hidroxo-acuo” cuya fórmula general es  $[\text{MO}_x(\text{OH}_2)_{n-x-y}]^{(z-y-2x)+}$  [20].

### **Procesos de policondensación de cationes en solución**

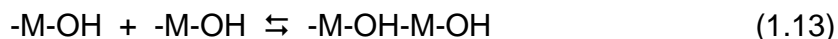
Dos complejos mononucleares de M, cada uno con un solo átomo metálico M, pueden reaccionar para formar complejos polinucleares que contengan más de dos átomos metálicos. Esta reacción se denomina condensación y depende de la naturaleza del metal; sí las condiciones son adecuadas, se forman o no especies polinucleares mayores.

La policondensación de las especies mononucleares ocurre sí al menos un ligando hidroxilo ( $\text{—OH}$ ) de un complejo se une al catión M del otro complejo. Este ligando hidroxilo puede pertenecer a un complejo acuo-hidroxilo del tipo  $[\text{M}(\text{OH})(\text{OH}_2)_{n-1}]^{(z-1)+}$ , o a un complejo oxo-hidroxilo,  $[\text{M}(\text{OH})\text{O}_{n-1}]^{(z-2n+1)+}$ . Como se indica en las ecuaciones 1.7, y 1.11, ligandos  $\text{—OH}$  se pueden obtener por la adición de una base a la solución, como en el caso de metales que formen oxo-ácidos, o la adición de un ácido para metales que formen oxo-básicos. Por otro lado, la condensación ocurre cuando se forma uno de los dos tipos de puentes, entre dos átomos metálicos, que se indican a continuación.

El proceso de condensación por olación involucra la construcción de un puente “ol”, o sea que, un ligando hidroxilo se une a dos átomos metálicos. Para cationes de baja carga esto ocurre a través de un mecanismo disociativo  $\text{S}_{\text{N}}1$ : tal como el que se indica en las siguientes reacciones [20]:



De otra manera, a través de una reacción de adición nucleofílica ( $\text{A}_{\text{N}}$ ) es posible que se formen puentes “ol” cuando el número de coordinación del metal se pueda incrementar, en este caso [20]:

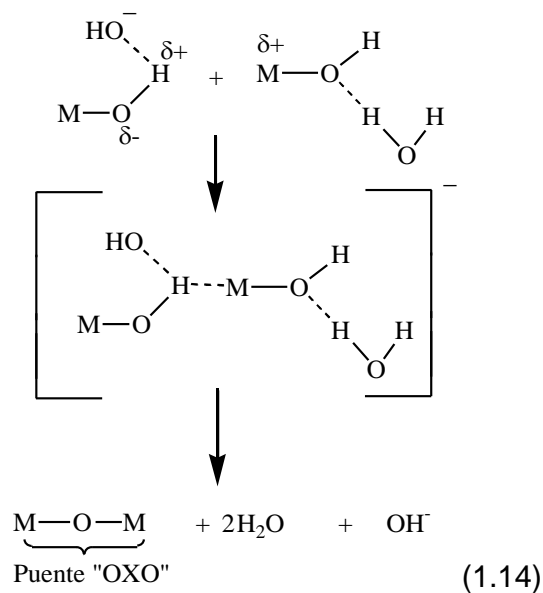


La condensación de la solución continúa hasta que se conforma un complejo  $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{n-h}]^{(z-h)+}$  o hasta que aparezca un precipitado debido a la ilimitada polimerización de la especie  $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{n-h}]^{(z-h)+}$ .

Un puente "ol" se estabiliza, inicialmente entre dos átomos metálicos a través de un mecanismo  $S_N2$  y en el complejo intermedio que se forma, durante el desarrollo de este mecanismo, se satisface el número máximo de coordinación del metal; como consecuencia de lo anterior, ácidos y bases pueden catalizar esta reacción (ver ecuaciones 1.14 y 1.15).

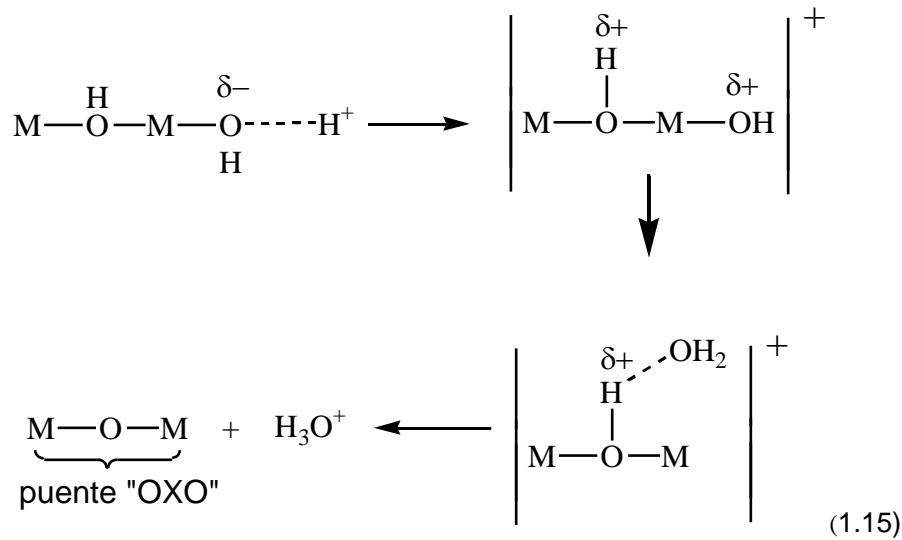
Durante la catálisis básica en la formación de puentes oxo, ecuación 1.14, un anión  $\text{OH}^-$  ataca el átomo de hidrógeno  $\text{H}^{\delta+}$ , cargado parcialmente, de un ligando hidroxilo perteneciente al complejo metálico. Éste hace que la carga parcial negativa del átomo de oxígeno aumente en ese ligando, que por consecuencia, llega a ser más nucleofílico y se une a otro complejo, igualmente con un grupo hidroxil solvatado. Dos moléculas de agua, junto con un anión  $\text{OH}^-$ , se generan de esta reacción y ahora el complejo se compone de un puente "oxo".

El siguiente el mecanismo ilustra la reacción de condensación catalizada por base.



Similarmente, durante la catálisis ácida, ecuación 1.15, un catión  $\text{H}^+$  ataca el átomo de oxígeno de un ligando hidroxilo perteneciente al complejo metálico y por consiguiente, el ligando  $\text{H}_2\text{O}$  recientemente formado gana una carga parcial positiva,  $\delta^+$ , lo que favorece la interacción con otro ligando  $-\text{OH}$ , formándose así un complejo intermedio; el ión  $\text{H}_3\text{O}^+$  sale y en el complejo se forma un puente "oxo" [20].

El siguiente mecanismo muestra la reacción de condensación catalizada en medio ácido.



**1.5.4.1.1. Método de precipitación controlada.**

La precipitación es la formación de una fase sólida a partir de una fase líquida aparentemente homogénea [22,23]. La precipitación comienza con la formación de embriones y una posterior nucleación de partículas. Los núcleos crecen conformando cristales visibles. Algunas veces, los procesos de crecimiento del cristal están acompañados por la formación de nuevos núcleos (secundarios), así que se presentan cristales de dos o más tamaños. Los cristales pueden formar una suspensión estable o coagular y cuando los cristales, o los clusters coagulados en un líquido, son grandes tienden a sedimentar. Pero si el sistema se deja envejecer durante mucho tiempo es evidente que los cristales más pequeños se re-disuelven y los más grandes crecen [24].

La precipitación no es posible a menos que la solución esté sobresaturada [48]. La teoría clásica de nucleación muestra que para la formación de un núcleo estable es necesario superar una barrera de energía. Un parámetro importante durante la precipitación es la sobresaturación *S* que se define en términos de la diferencia de los potenciales químicos de una solución sobresaturada y una saturada estable [24]:

$$S = e^{[\mu(a)-\mu(as)]/RT} \tag{1.16}$$

donde  $\mu$  es el potencial químico, *a* y *a<sub>s</sub>* son las actividades del soluto en la solución sobresaturada y en el equilibrio, respectivamente, *R* es la constante de los gases y *T* es la temperatura [22]. La sobresaturación usualmente varía durante el desarrollo de la precipitación y este cambio no es sólo temporal sino que también puede presentar cambios espaciales en el interior del recipiente donde ocurre el proceso. La

naturaleza de estas variaciones está determinada por las condiciones del proceso de mezcla que tiene lugar en el seno del sistema.

Algunas características importantes del proceso de precipitación son las siguientes: a) la precipitación ocurre comúnmente en sistemas que contienen compuestos relativamente insolubles, esta solubilidad baja permite obtener valores altos de sobresaturación; b) los valores altos de sobresaturación ocasionan una velocidad de nucleación rápida; c) la característica anterior de la velocidad de nucleación permite obtener una gran cantidad de cristales pero limita su crecimiento; d) un número pequeño de cristales precipitados pueden ocasionar procesos secundarios como envejecimiento, aglomeración, coagulación, etc; que afectan fuertemente la distribución de tamaño de partícula de los precipitados; e) la sobresaturación en el sistema, necesaria para que ocurra la precipitación, son los resultados de reacciones químicas que ocurren en el seno del sistema (por eso se considera la precipitación como una cristalización reactiva) y f) la precipitación se realiza usualmente a temperatura constante, no necesariamente a valores de temperatura baja <sup>[23]</sup>.

Por analogía con el proceso de cristalización en fundidos, se considera que en la precipitación existen dos etapas bien definidas: la nucleación de la fase sólida y el crecimiento de estos núcleos. Sin embargo, debido a la gran cantidad de factores que actúan durante el proceso de precipitación, se puede distinguir al menos cinco sub-sistemas. Se parte de una disolución ópticamente homogénea, estructura ideal de líquido (EIL), en estado saturado o sobresaturado debido muy posiblemente a cambios de concentración y/o temperatura. Estos cambios generan iones complejos, especies polinucleares y polímeros pequeños. El segundo sub-sistema está relacionado con la formación de agregados de las especies químicas anteriormente indicadas, estables o inestables, denominadas embriones; ellos no poseen estructura cristalina interna estable. A continuación se presenta la consolidación, a partir de los embriones de núcleos de fase sólida como unidades de crecimiento, unidades que poseen estructura cristalina interna; estructura ideal de sólido (EIS). El cuarto sub-sistema está relacionado con la conformación de partículas primarias con individualidad coloidal, con una capa difusa rodeándolas. Sus características físico-químicas son diferentes a la EIL y a la EIS. Por último se da la formación de estructuras secundarias, por la aglomeración débil de partículas primarias, que generan estructuras con textura tipo "esponja", bloques de crecimiento orientado, agregados cristalinos tipo mosaico o partículas "secundarias" re-cristalizadas a través de procesos tipo "*Ostwald ripening*" <sup>[23,25]</sup>. En la figura 1.1 se resumen los cinco sub-sistemas mencionados anteriormente.

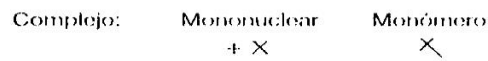
**ESTRUCTURA IDEAL DE LÍQUIDO**

**Disolución**

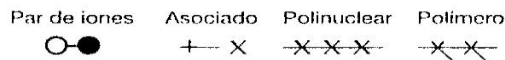
Constituyentes y componentes fundamentales:



*(1) Complejos*



Disoluciones saturadas y sobresaturadas.



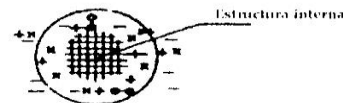
*(2) Embriones*

Aglomerados de constituyentes complejos



*(3) Núcleo*

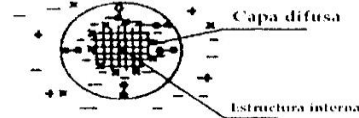
Unidades con una estructura sólida interna



**Suspensión coloidal**

*(4) Partículas primaria*

Agregados con estructura sólida interna



*(5) Estructuras secundarias*

Precipitados. Presentan micro y macroestructura (cristales y agregados)

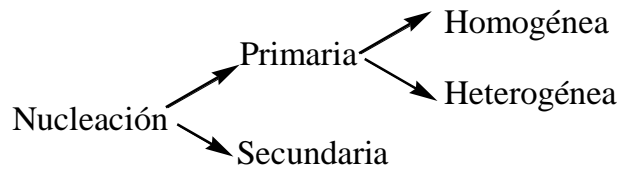
**ESTRUCTURA IDEAL DEL SÓLIDO**

Figura 1.1. Esquema de la composición de los cinco sub-sistemas o etapas que pueden ocurrir entre la estructura ideal de líquido (EIL) y la estructura ideal de sólido (EIS) [24].

**Formación de los núcleos**

Las especies químicas que se forman en el sistema sobresaturado, debido a cambios en composición y/o temperatura por ejemplo, interaccionan entre sí para formar agrupaciones que se disuelven y luego se vuelven a reagrupar; estas agrupaciones son los “embriones” de la fase sólida. Si la concentración de los iones complejos, las especies polinucleares y/o los polímeros pequeños, es bastante alta las agrupaciones llegan a ser lo suficientemente grandes para alcanzar un tamaño crítico y consolidar los núcleos; los núcleos son unidades irreversibles que crecen espontáneamente [23].

La descripción teórica de la nucleación depende del mecanismo responsable de la formación de los núcleos; los diferentes mecanismos se pueden esquematizar así:



En la nucleación primaria la nueva fase sólida no está influenciada por la que ya se ha formado, mientras que en la nucleación secundaria la nueva fase sólida inicia su formación favorecida por la presencia de la fase del mismo material que está cristalizando.

Dentro de los mecanismos de nucleación de una nueva fase, en el seno de una solución, se destacan la nucleación homogénea y la heterogénea <sup>[23]</sup>. En el caso de la nucleación homogénea la formación de una fase sólida no requiere de la presencia de un sólido en el sistema. Mientras que en la nucleación heterogénea la formación de nuevas partículas está catalizada por la presencia de una fase sólida o “semilla”; las semillas catalizan el proceso de nucleación porque reducen el valor de la barrera de energía que debe superar para la formación de partículas.

La contribución interfacial a la energía libre de Gibbs es proporcional al área interfacial, por eso el sistema no es estable hasta que el área interfacial sea tan pequeña como sea posible; la disminución del área interfacial de un precipitado se denomina envejecimiento <sup>[23]</sup>. Este proceso ocurre a través de: (a) re-cristalización de las partículas primarias; (b) transformación de un cristal con estructura metaestable a una modificación estable a través de los procesos de difusión y re-cristalización; (c) agregación de las partículas primarias seguidas de sinterización (Inter-crecimiento) y (d) proceso Ostwald ripening, (crecimiento de las partículas más grandes a expensas de las más pequeñas) <sup>[23]</sup>; la solubilidad de una partícula pequeña es más grande que la solubilidad de una partícula grande fenómeno que justifica varios de los procesos mencionados anteriormente <sup>[23]</sup>.

### **Crecimiento del cristal**

La nucleación en una solución nunca se ha observado directamente porque: (a) los núcleos son extremadamente pequeños, (b) ellos se forman en posiciones al azar y (c) son extremadamente inestables inmediatamente comienzan a crecer; es por esto



que los núcleos no se pueden observar hasta que han adquirido un cierto tamaño a través de procesos de crecimiento.

Los cristales crecen por la adición continuada de unidades moleculares sobre su superficie, lo que producen nuevas "capas" sobre los núcleos. Estas unidades llegan a las superficies del cristal por difusión a través de la solución, a veces adicionadas por convección, y se ajustan a la red cristalina. Este proceso de crecimiento de los núcleos puede ser controlado por la difusión de las especies a través de la solución o por la "reacción" de las especies en la superficie del núcleo [23]. Los procesos determinantes podrían tener difusión a través de la solución, la difusión y la convección combinada y uno o más procesos en la interfase cristal-solución.

Cuando una unidad de crecimiento llega a la interfase cristal-líquido, en general, se adsorberá, se moverá a lo largo de la interfase y se desolvatará (parcialmente) antes de entrar a un sitio de la red cristalina superficial del núcleo [23].

Aunque en el proceso de precipitación en disoluciones homogéneas, se puede tener un buen control sobre la formación de partículas sólidas, la duración, la cantidad y característica del producto obtenido (unos pocos gramos), no se ha podido extrapolar a nivel industrial de manera masiva. Estos aspectos motivaron el desarrollo de un método alternativo de síntesis denominado método de precipitación controlada (MPC). A continuación se indican los principios básicos de la precipitación de una fase sólida en una disolución [23].

### **Aspectos generales del método de precipitación controlada**

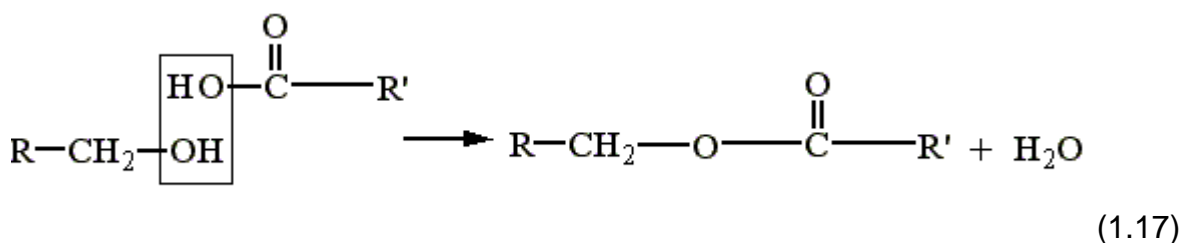
El método de precipitación controlada (MPC) se desarrolló con el fin de controlar el "diseño" de partículas con una cierta morfología y tamaño y poder garantizar la reproducibilidad del mismo. Aunque actualmente se sigue trabajando en la determinación de los principales fenómenos físico-químicos que representan durante el desarrollo del MPC, se puede concluir que éste consta de tres etapas importantes. En la primera se favorece la conformación de compuestos intermedios meta-estables del catión cuyo óxido se quiere obtener. Durante la segunda etapa se procede a una lenta, y controlada, liberación del catión a través de procesos de filtrado y re-dispersión en solventes con diferentes polaridades. En esta etapa se pueden favorecer ciertas transformaciones de fase de los compuestos intermedios o la re-cristalización con formación de nuevas fases. La naturaleza del disolvente empleado favorece la presencia de una fase u otra. Para completar la transformación al óxido de interés, se realizan tratamientos térmicos adecuados a baja temperatura. La morfología, el tamaño y la estructura de las partículas deben estar determinadas por los diferentes parámetros del proceso y se deben controlar si se desea una

característica determinada del producto final. Así, por ejemplo, la naturaleza del disolvente utilizado durante la etapa de transformación-recristalización, determina la interacción soluto-solvente que afecta de manera directa el hábito de crecimiento del cristal [22].

En el MPC, la formación de los complejos intermedios meta-estables del catión se controla utilizando la información de los ensayos de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema y las características de la fase sólida que existe en la suspensión coloidal que se obtiene [22].

#### 1.5.4.2. MÉTODO DE PRECURSOR POLIMÉRICO (PECHINI)

El “método de precursor polimérico” es una versión modificada de la “técnica de precursor polimérico”.\*\* Después de Pechini, el método de precursor polimérico se ha utilizado ampliamente para preparar una gran variedad de óxidos con diferentes dopantes. La patente original de Pechini indicaba la formación de una resina polimérica a través de la reacción de poliesterificación, ecuación (1.17) de un quelato metálico usando para ello ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos, como el ácido cítrico, y alcoholes polihidroxicos como el etilenglicol [26].



La idea general es obtener una resina tipo poliéster constituida por cadenas macromoleculares, enrolladas al azar, (ver figura 1.2), en las cuales varios iones metálicos pueden distribuirse uniformemente. Muchos de los iones metálicos, excepto cationes monovalentes, forman quelatos muy estables con ácido cítrico debido a que éste posee tres grupos carboxílicos y un grupo alcohol en la misma molécula; esta condición genera una gran estabilidad al complejo formado. La mayoría de estos complejos metal-ácido cítrico son solubles en una mezcla de agua y etilenglicol, lo que asegura una perfecta homogenización de los iones metálicos a nivel molecular. La esterificación del ácido cítrico ocurre fácilmente en presencia de etilenglicol a temperaturas moderadas, menores de 100° C, y el calentamiento prolongado posterior

\*\*M. P. Pechini lo presentó por primera vez en 1967 para preparar óxidos puros y homogéneos. [27]

de la solución mezclada fomenta la poliesterificación produciendo una resina polimérica transparente [26].

Un aspecto de vital importancia es distribuir adecuadamente el precursor en el sistema con el fin de que la estequiometría adecuada de los óxidos finales sea la planeada. A causa de la alta estabilidad térmica del complejo ácido cítrico-metal, a temperaturas de  $\sim 100^\circ\text{C}$ , el catión metálico puede permanecer en la red polimérica, conservándose las proporciones estequiométricas de los iones metálicos en la solución inicial. Calentando la resina polimérica a altas temperaturas, por encima de  $300^\circ\text{C}$ , se produce un rompimiento del polímero. Se considera que la segregación de los cationes, que puede ocurrir durante la hidrólisis en el método de precipitación, es menos pronunciada por la baja movilidad de los cationes en la red polimérica dada la alta viscosidad de la misma.

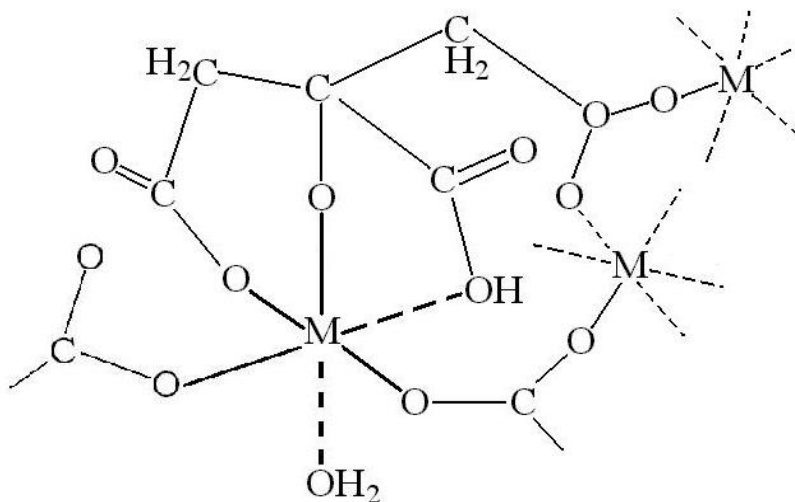


Figura 1.2. Estructura polimérica de la resina obtenida por el método Pechini.

Estas características del proceso de precursor polimérico son ventajas frente a otros métodos de síntesis de óxidos multi-componentes complejos, donde es crucial obtener un precursor homogéneo con elementos bien distribuidos para alcanzar un resultado exitoso [26].

# **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

## 2.1. SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS

Con el fin de obtener los polvos cerámicos de Zn-Pr-Co se utilizaron dos métodos de síntesis: Coprecipitación y el método de precursor polimérico o Pechini.

### 2.1.1. Método de Coprecipitación

Reactivos

Durante el desarrollo del procedimiento experimental se utilizaron los siguientes reactivos:

- Acetato de Praseodimio, fórmula:  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Pr}$ ; marca: City Chemical Corp; pureza: 99%.
- Acetato de Cobalto, fórmula:  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; marca: Aldrich; pureza: 99%.
- Acetato de cinc, fórmula:  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; marca Carlo Erba; pureza: 99.5%.
- Ácido Nítrico, fórmula:  $\text{HNO}_3$ ; marca: Carlo Erba; pureza: 65%; densidad: 1.4g/mL.
- Hidróxido de Amonio, fórmula:  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; marca: Mallinckrodt; pureza: 28-30%.
- Etilenglicol, fórmula:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ; marca: Mallinckrodt; pureza: 99.8%.
- Ácido Cítrico, fórmula:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ; marca: Carlo Erba; pureza: 99.5%.
- Etanol Absoluto, fórmula:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; marca: Mallinckodt; pureza: 98%

#### 2.1.1.1. Curvas de Valoración Potenciométrica y conductimétrica

Para tener una base conceptual de los principios físicos y químicos que permitan la generalización del proceso y un mayor conocimiento sobre los mecanismos de

formación de las partículas se realizaron las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica. La conformación de una fase sólida, en el seno de una solución, depende de varios parámetros entre los que se destacan: el pH del sistema, la conductividad específica, la naturaleza de los aniones, la concentración de los reactivos, el método de mezclado, etc. Concretamente el pH de la suspensión, y los aniones presentes en ella, determinan la naturaleza de los compuestos específicos del metal, como soluto, que preceden o dan origen a los núcleos de la fase sólida. Es necesario, por lo tanto, determinar las reacciones que conducen a la formación de los núcleos como el mecanismo de crecimiento de los mismos. El estudio concerniente con las curvas de valoración, además de ayudar a establecer y determinar los principios para la construcción de una base conceptual que explique los procesos de síntesis, también permita generalizar los procesos y garantizar la reproducibilidad de las diferentes etapas del proceso y establecimiento de las características de los polvos cerámicos obtenidos.

### Obtención de curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica.

El polvo cerámico de óxido de cinc que contiene praseodimio y cobalto se obtuvo utilizando el método de precipitación controlada (MPC). Separadamente, se prepararon soluciones con o sin ácido nítrico de Acetato de cinc, Acetato de Praseodimio y Acetato de Cobalto en las concentraciones indicadas en la tabla 2.1. Las soluciones correspondientes a cada metal se agitaron constantemente a una velocidad de 400 r.p.m.

Tabla 2.1. Cantidades de los precursores necesarias para obtener 20 g de producto final.

Precursor	Porcentaje <sup>1</sup> %	Cantidad (g)	Concentración (M)
<b>Acetato de Cinc</b> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Zn·2H <sub>2</sub> O	99.5	44.1883	1.0
	98	42.9104	9.8*10 <sup>-1</sup>
	94	41.2858	9.0*10 <sup>-1</sup>
	94.5	42.1576	9.6*10 <sup>-1</sup>
<b>Acetato de Cobalto</b> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Co·4H <sub>2</sub> O	1.0	0.5945	4.8*10 <sup>-2</sup>
	2.0	1.1368	9.1*10 <sup>-2</sup>
	2.5	1.4223	1.1*10 <sup>-1</sup>
	5.0	2.9883	2.4*10 <sup>-1</sup>
<b>Acetato de Praseodimio</b> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Pr·XH <sub>2</sub> O	0.05	0.0780	4.9*10 <sup>-3</sup>
	0.1	1.1559	7.3*10 <sup>-2</sup>
	0.5	0.7699	4.8*10 <sup>-2</sup>

<sup>1</sup> Estos porcentajes corresponden a las cantidades en moles de óxido de cada uno de los metales para conformar el sistema Zn-Pr-Co.

	1.0	1.5182	$9.5 \cdot 10^{-2}$
--	-----	--------	---------------------

Se adicionó hidróxido de amonio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para favorecer la hidrólisis de cationes que existen en cada uno de los sistemas conformados. Para esta adición se emplea un dosificador (Multidosimat, Metrohm referencia E-775) a una velocidad de  $6.67 \cdot 10^{-4}$  mL/s. La variación del sistema se determinó mediante un pH-metro (Metrohm, referencia 744 con termosonda Pt 1000) y los cambios de conductividad específica se midieron con un conductímetro (metrohm, referencia E-712). Ambos parámetros, conductividad específica y pH, se midieron simultáneamente en función del volumen adicionado de precipitante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) hasta alcanzar un valor de pH definido, estos valores están registrados en las tablas 3.1-3.4. Las valoraciones se realizaron a temperatura ambiente.

Con base en las curvas de valoración potenciométrica se puede obtener información para determinar los intervalos de pH donde predominan los procesos de nucleación de los complejos intermedios y el crecimiento de los cristales (precipitación); en paralelo con el uso de otras técnicas de caracterización (FTIR, UV-Vis, DRX, Raman, etc.) es posible determinar la evolución de los grupos funcionales, o de las fases cristalinas que existen en el sistema y tratar de conocer los mecanismos de formación de las partículas que actúan en el seno de la solución o suspensión coloidal.

Las curvas de valoración potenciométrica permiten estudiar el efecto de parámetros tales como, temperatura, concentración, velocidad de agitación, reproducibilidad, etc., involucrados en el sistema, sobre el producto final además de suministrar un medio para controlar el proceso.

Las curvas de valoración de conductividad específica, por ser una técnica mucho más sensible que la potenciométrica, se utilizan para monitorear las reacciones ácido-base en el sistema, sirviendo además como un complemento de la valoración potenciométrica; estas curvas también permiten determinar las principales etapas del proceso y son un medio para el control del mismo.

#### **2.1.1.2. Proceso de lavado y re-dispersión**

Después de realizar las valoraciones individuales de las soluciones que contenían los cationes de Co, Pr y Zn, y analizados los resultados característicos de cada sistema, se conformaron suspensiones individuales de cada uno de los cationes a los siguientes valores de pH: 8.0 para el sistema con cinc, 8.8 para el que contiene cobalto y 8.5 para el de praseodimio. Luego se mezclaron uniformemente estos sistemas utilizando para ello un equipo de dispersión de alta cizalla (Ultraturrax, Marca IKA. mod. T-50), sometiendo la mezcla a una velocidad de 10000 r.p.m. durante 3

minutos. Para obtener muestras sólidas de esta mezcla, parte de este sistema (Zn-Pr-Co) se filtró al vacío y posteriormente el sólido húmedo se secó a 60° C; estas muestras secas se caracterizaron utilizando las técnicas DRX y ATD.

Con el proceso anterior se busca conformar el sistema Zn-Pr-Co en una mezcla muy homogénea, donde el tratamiento de alta cizalla sirve para romper los aglomerados coloidales formados en la precipitación y generar partículas mucho más reactivas que favorezcan procesos posteriores.

Garantizando que el sistema estaba bien homogenizado, después del tratamiento de re-dispersión, se dejó envejecer 24 horas. Posteriormente se extrajo el solvente (H<sub>2</sub>O) utilizando un rota-evaporador (Büchi, mod. R-124 y Waterbath, mod. B-480) hasta obtener una sustancia altamente viscosa (gel). Este gel se sacó del balón del rota-evaporador y se adicionó a una solución de 200 mL H<sub>2</sub>O, o 100 mL de etanol, dependiendo de la naturaleza del solvente a utilizar. La suspensión obtenida se dejó reposar durante 24 horas. Este proceso se repitió dos veces más. El producto final, se colocó en la estufa durante 48 horas a 60° C y después se pre-calcinó a 250° C durante 12 horas.

En la figura 2.1 se muestra un esquema representativo del método de coprecipitación utilizado para la síntesis del sistema Zn-Pr-Co.

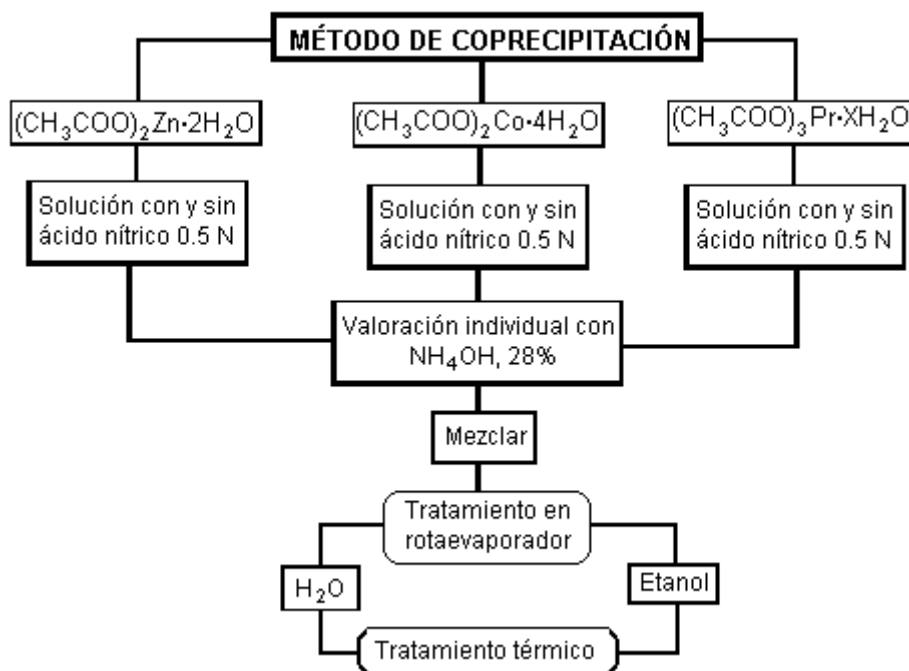


Figura 2.1. Esquema del método de co-precipitación para la obtención del sistema Zn-Pr-Co.



Aplicando el proceso de lavado sobre las partículas coloidales se busca que éstas lleguen a transformarse hasta solutos, mediante varios pasos sucesivos que podrían involucrar; transporte de masa, adsorción de solutos, reacciones químicas, etc., que conducirían a transformaciones de fases y procesos de re-cristalización de las partículas. Este proceso se basa en el ciclo hidrogeoquímico de los elementos en la naturaleza y del *weathering* o desgaste químico.

### 2.1.2. Método de precursor polimérico o Pechini

Se calentaron 124 mL de etilenglicol (EG) a 70° C y luego se adicionó 96 g de ácido cítrico (AC) manteniendo constante la temperatura, y agitando continuamente la mezcla, hasta formar una solución transparente.

Individualmente se prepararon las soluciones del precursor de cinc reportadas en la tabla 2.1 en una solución 0.5 N de ácido nítrico. Luego se adicionó lentamente esta solución a la mezcla de EG y AC hasta obtener una solución uniforme. De igual manera, se preparó una solución del precursor de praseodimio, en agua acidulada (0.5 N de HNO<sub>3</sub>) que se adicionó poco a poco a la mezcla inicial hasta obtener una suspensión uniforme; la temperatura se mantuvo a 70° C. El proceso anterior se repitió para el precursor de cobalto que se adicionó al sistema. Cuando se consideró que la mezcla de los precursores, el etilenglicol y el ácido cítrico era uniforme, se redujo la temperatura a 25° C y se comenzó a adicionar 0.1 mL de NH<sub>4</sub>OH hasta llevar la solución a un pH de 8; el pH se midió a intervalos de 15 s. Una vez alcanzado el pH final se calentó la solución a 140° C, en agitación constante, hasta que se formó una resina de color negra. La resina obtenida se calcinó a 200° C.

La figura 2.2 ilustra de una manera más clara el método Pechini empleado para la obtención de polvos cerámicos para el sistema Zn-Pr-Co.

El sólido resultante de la pre-calcinación se molió utilizando un mortero de ágata y después de molido se procedió a su caracterización con ATD, DRX, tamaño de partícula y MEB.

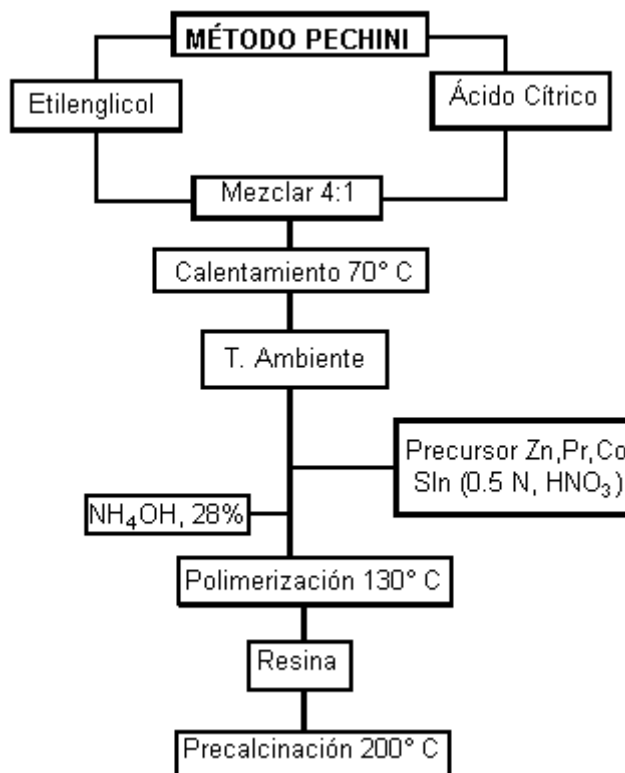


Figura 2.2. Esquema representativo del método de precursor polimérico o Pechini para el sistema Zn-Pr-Co.

## 2.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

### 2.2.1. Espectroscopía

Cuando un rayo de radiación electromagnética, de intensidad  $I_0$ , pasa a través de una sustancia ésta puede ser absorbida o transmitida dependiendo de su frecuencia y de la estructura de la molécula. La radiación electromagnética transporta energía por eso cuando una molécula absorbe radiación gana energía y por lo tanto sufre una transición cuántica de un estado de energía  $E_i$  a otro estado  $E_f$ . La frecuencia de la radiación absorbida se relaciona con la energía de transición según la ley de Plank:  $E_f - E_i = \Delta E = h\nu = hc/\lambda$ . Así, si una transición se presenta ésta estará relacionada con la frecuencia de la radiación incidente y por lo tanto, la radiación podría ser absorbida. De manera inversa, si la frecuencia no satisface la expresión de Plank entonces la radiación se transmitirá <sup>[28]</sup>. Los tipos de espectroscopía de absorción dependen del tipo de transición involucrada y por consiguiente, del rango de frecuencia de la radiación electromagnética absorbida. Si la transición va desde un nivel de energía vibracional a otro, entonces la radiación es infrarroja y la técnica se conoce como espectroscopia infrarroja. Si la radiación se ubica en la zona ultravioleta-visible del

espectro, la técnica se denomina espectroscopia ultravioleta-visible o espectroscopía de absorción molecular [28].

### 2.2.1.1. Espectroscopía molecular de Absorción ultravioleta-visible [28]

La absorción de radiación ultravioleta o visible, por una especie atómica o molecular M se puede considerar que es un proceso en dos etapas. La primera implica una excitación electrónica como lo muestra la ecuación:



El producto de la reacción entre M y el fotón  $h\nu$  es una especie electrónicamente excitada que se representa por  $M^*$  y, su existencia finaliza a través de alguno de los diversos procesos de *relajación* que pueden ocurrir [28]. La relajación puede implicar re-emisión de radiación fluorescente o fosforescente. La espectroscopia de absorción molecular es valiosa para la identificación de grupos funcionales de una molécula. Sin embargo son más importantes las aplicaciones de esta técnica para la determinación cuantitativa de compuestos que tienen grupos absorbentes. Se distinguen tres tipos de transiciones electrónicas y se clasifican las especies absorbentes con base a ellas. Las tres transiciones consideradas implican: (1) electrones  $\pi$ ,  $\sigma$ , n; (2) electrones d y f, y (3) electrones de transferencia de carga. Para el presente trabajo son más importantes las que involucran electrones d y f.

Los iones de la mayoría de los elementos de lantánidos y actínidos absorben en las regiones ultravioleta y visible [28]. En contraste con el comportamiento de la mayoría de los absorbentes inorgánicos y orgánicos, las bandas de absorción son picos estrechos, bien definidos y característicos, que son poco afectados por el tipo de ligando asociado con el ión metálico.

Los iones, y los complejos, de las dos primeras series de los metales de transición tienden a absorber radiación visible en uno o varios estados de oxidación. Las bandas de absorción son a menudo anchas y están fuertemente influenciadas por factores químicos del entorno [28].

Cuando tiene lugar la formación de complejos en las soluciones, entre el ión metálico y agua o algún otro ligando, se presenta la separación de la energía de los orbitales. Este efecto es el resultado de fuerzas diferenciales de repulsión electromagnética entre el par de electrones del donador y los electrones de los diversos orbitales d del ión metálico central. En la figura 2.3 se observa un diagrama de los niveles de energía para la configuración octaédrica donde se ve que las energías de todos los orbitales d aumentan en presencia de un campo ligando pero que los orbitales d se

dividen en niveles que difieren en un  $\Delta$  de energía. Una variable importante, atribuible al ligando, es la fuerza del campo ligando, que es una medida de la extensión con que un grupo acomplejante desdobra la energía de los electrones d; un agente acomplejante con una fuerza de campo ligando alta provocará un  $\Delta$  grande debido a que el  $\Delta$  aumenta al incrementarse la fuerza del campo (la  $\lambda$  del máximo de absorción disminuye).

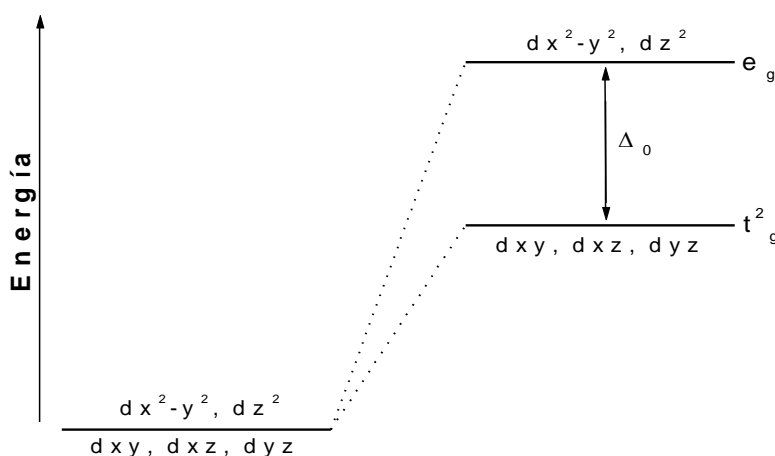


Figura 2.3. Diagrama de niveles de energía para la configuración octaédrica. [1,28]

Considerando el color generado por los iones de los elementos de transición y los de la serie lantánida en medio acuoso, se utiliza la espectrofotometría UV-Vis para observar la evolución de las bandas de adsorción en las distintas etapas de las valoraciones en el método de co-precipitación. Para la toma de los espectros de muestras a diferentes valores de pH, se utilizó un UV-Visible Recording Spectrophotometer marca. (Shimadzu UV-160A) pruebas realizadas en la Universidad del Valle.

### 2.2.1.2 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo (FTIR) [28].

Las moléculas pueden experimentar, en general, varios tipos de movimiento: en el primero las moléculas se pueden mover a través del espacio en alguna dirección arbitraria, y con una velocidad en particular, en el segundo las moléculas pueden rotar alrededor de un eje interno y por último, las moléculas pueden vibrar. En general, para las moléculas poliatómicas, se podría deducir el número de grados de libertad vibracionales, o modos vibracionales, sustrayendo los grados de libertad translacional y rotacional del número total de grados de libertad que poseen las moléculas,  $3N$ , donde  $N$  es el número de átomos en la molécula [28].

Cada uno de los movimientos vibracionales de una molécula ocurren a cierta frecuencia que es característico de ella y del modo vibracional en particular. La energía involucrada en una vibración determinada se caracteriza por la amplitud de la vibración, de tal manera que una energía vibracional grande produce una amplitud del movimiento igualmente grande. Asociado a cada movimiento vibracional de la molécula hay una serie de niveles de energía o estados de energía vibracional. Las moléculas logran subir a un nivel de energía más alto debido a la absorción de un cuanto de energía experimentando así una transición.

Para un modo vibracional determinado, que absorbe radiación infrarroja directamente, el movimiento de vibración asociado con ese modo puede ocasionar un cambio en el momento dipolar de la molécula. Para moléculas que no tienen un momento dipolar permanente, debido a que los dipolos de los enlaces individuales se cancelan, la molécula podría sufrir una vibración de flexión y su momento dipolar cambiaría de cero a algún valor diferente de cero <sup>[28]</sup>.

Dentro de los tipos de vibraciones moleculares pueden distinguirse dos tipos básicos de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y se presentan cuatro posibilidades: tijereteo, balance, aleteo y torsión.

La mayor parte del trabajo vibracional sobre compuestos inorgánicos se centra en la determinación de las estructuras de los compuestos por medio de la comparación de las bandas en tablas o bases de datos. En este trabajo se tratará de identificar bandas características de diferentes grupos funcionales de las especies generadas por los métodos de síntesis empleados con el fin de obtener información acerca del modo de coordinación de los ligandos presentes y su evolución en las diferentes etapas de los métodos utilizados. Los espectros se obtuvieron utilizando el equipo de espectroscopía infrarroja marca Shimadzu FT-IR 8400 con Transformada de Fourier que posee la Universidad del Valle.

### **2.2.2 Difracción de rayos X**

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos <sup>[28]</sup>. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias, tanto constructivas como destructivas, entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden

de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción (ver figura 2.4).

Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal, con un ángulo  $\theta$  cualquiera, una porción de los mismos es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetrará hasta la segunda capa de átomos donde otra fracción de radiación es dispersada y la restante sufrirá un efecto similar en la tercera capa y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta dispersión, desde los centros regularmente espaciados del cristal, ocasiona la difracción del haz. Los requerimientos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular <sup>[28]</sup>.

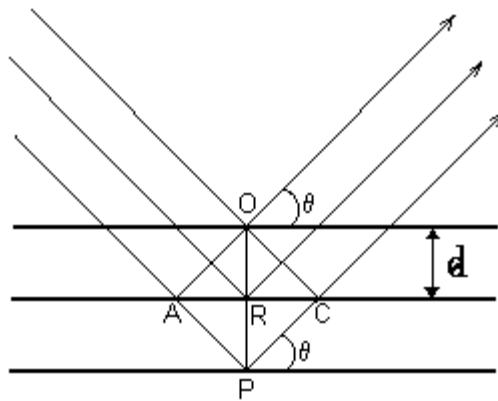


Figura 2.4. Esquema de la difracción de rayos X sobre la red cristalina de un sólido.

Las condiciones para una interferencia constructiva del haz con un ángulo  $\theta$ , se puede escribir de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2.2)$$

La ecuación 2.2 recibe el nombre de *ecuación de Bragg* y es de fundamental importancia en la difracción de rayos X <sup>[28]</sup>. Hay que señalar que los rayos X aparentemente experimentan una reflexión especular por el cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\sin\theta = n\lambda/2d \quad (2.3)$$

para los otros ángulos la interferencia es destructiva.

La difracción de rayos X ha proporcionado una abundante información a la ciencia y a la industria sobre la estructura interna de los materiales. Además, estos estudios han proporcionado un mayor entendimiento sobre la relación estructura y propiedades físicas de los metales, los cerámicos, los polímeros y otros sólidos. La difracción de rayos X también proporciona un medio adecuado y práctico para identificar cualitativamente fases cristalinas presentes en un sólido.

La difracción de rayos X, utilizando el material en polvo, es un método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre las fases cristalinas presentes en una muestra sólida. Este método se basa en el hecho que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción característico. Así, si se encuentra un patrón de picos exactamente igual al de un patrón de una fase de referencia dada en el difractograma de una muestra desconocida, se asume que ella está presente en la muestra.

La identificación de las fases cristalinas presentes en una muestra es una labor empírica y las intensidades de los picos comparadas con los patrones de referencia permite también identificar, parámetros de la celda unitaria, simetría del grupo espacial, índices de Miller, tamaño del cristalito, entre otros. En este trabajo, el estudio de compuestos sólidos por difracción de rayos X permite determinar fases cristalinas presentes en las distintas muestras al igual que el grado de cristalinidad que podrían tener las muestras y la evolución de las fases cristalinas en las diferentes etapas de los métodos empleados. Se caracterizaron para el método de co-precipitación, muestras sólidas obtenidas al filtrar las suspensiones coloidales que contenían cada uno de los cationes de interés, y la mezcla de las mismas, así como también la suspensión de los tratamientos en rotaevaporador. En el método Pechini se caracterizó el sólido obtenido al pre-calcinar la resina y someterlo a diversos tratamientos térmicos. Para obtener los difractogramas, se utilizó el Difractómetro de Rayos X Siemens D-5000, Erlangen, Germany que posee INGEOMINAS.

### **2.2.3. Análisis térmico diferencial**

El análisis térmico considera un grupo de técnicas las cuales determinan la variación de las propiedades físicas de una sustancia, en función de la temperatura, cuando la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. En este trabajo se utilizó el análisis térmico diferencial [29].

El análisis térmico diferencial, comúnmente denominado ATD, es una técnica que registra la diferencia en temperatura entre una muestra de prueba y un material de referencia a medida que las dos sustancias se someten a regímenes de temperatura idénticos en condiciones de calentamiento o enfriamiento a una velocidad controlada; el registro obtenido se denomina “curva de ATD”. Si la sustancia a estudiar es térmicamente activa en el rango usado, su curva de ATD estará constituida por una serie de picos tal que su posición indica la temperatura a la que ocurre la reacción correspondiente, reacciones que estarán determinadas por la composición química y la estructura cristalina de la sustancia; el área bajo el pico estará relacionada con la energía implicada en la reacción que se ha generado.

La diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia se representa en función de la temperatura, o en función del tiempo. El ATD puede usarse para estudiar propiedades térmicas y cambios de fase que no conducen a un cambio en la entalpía. La línea de base, en la curva de ATD, debería exhibir “discontinuidades” a las temperaturas de transición a las que ocurren las diferentes reacciones.

El mérito de la curva de ATD es que todos los cambios de energía que ocurren en la muestra durante el calentamiento, son claramente observables, considerando que la sensibilidad del equipo sea adecuada. Algunos materiales solo muestran cambios en los puntos de fusión, ebullición o volatilización; aunque dos sustancias diferentes muestren aproximadamente la misma temperatura de reacción, el área bajo el pico y/o la forma serán diferentes, por esto, cada sustancia presenta una curva de ATD característica que permite o facilita su identificación.

La técnica tiene un limitado uso en estudios de identificación pero en algunas ocasiones el ATD revela pequeñas distinciones estructurales que no se pueden evidenciar claramente por otras técnicas.

También revela el rango de estabilidad de cualquier material o la temperatura a la cual un material podría calentarse para que experimente un cambio específico.

Se utilizó el ATD para observar las reacciones de la materia prima obtenida por los métodos empleados y determinar las temperaturas a la cuales se deben realizar los tratamientos térmicos para obtener la fase ZnO cristalizada. Las curvas de ATD de las muestras sólidas de interés fueron obtenidas utilizando el equipo TA Instruments 1600TA que posee el departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Antioquia.



#### **2.2.4. Microscopía Electrónica <sup>[30]</sup>**

Dado que la longitud de onda de los electrones es mucho más pequeña que la de la luz, la resolución óptima alcanzada con las imágenes de Microscopía electrónica MEB son varios órdenes de magnitud mayor que las del microscopio de luz; por lo tanto, éstas pueden revelar detalles muy finos de la estructura de los materiales. Magnificaciones de 350000 veces pueden ser obtenidas rutinariamente para el estudio de muchos materiales. La energía de los electrones en estas técnicas determina el grado relativo de penetración de los electrones en una muestra específica, en otras palabras ella determina el “espesor” del material del cual se obtiene información útil.

En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales debido a la interacción del haz de electrones con la superficie. Estas señales involucran electrones retro-dispersados, secundarios y Auger; fotones debido a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de energías diferentes. Todas estas señales se han utilizado para estudiar las superficies pero las más comunes son las que corresponden a: electrones retro-dispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones.

El microscopio electrónico de barrido puede proporcionar información morfológica y de tamaño de partícula, o de grano, de los materiales sólidos en polvo o densificados; la microestructura de las piezas densificadas se estudia haciendo uso de MEB.

La Microscopía electrónica de barrido en este trabajo permitió visualizar, mediante imágenes de alta resolución, la superficie de las muestras en polvo obtenidas de los métodos empleados, para determinar la forma, el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas. Para conocer estas características se utilizó microscopía electrónica de barrido Zeis DSM950, Oberkochem, Germany que posee el Instituto de Cerámica y Vidrio-CSIC de Madrid-España.

#### **2.2.5 Distribución de tamaño de partícula**

Actualmente existen diferentes técnicas destinadas al estudio del tamaño de partícula en polvos cerámicos y su distribución. La dispersión de la luz de una fuente monocromática puede ser usada para determinar el tamaño y distribución de las partículas. Cuando un haz de luz choca contra una asociación de partículas, parte de este es transmitido, parte es absorbido y parte es dispersado. Para tamaños de partícula lo suficientemente pequeños, una gran intensidad de la luz dispersada se

presenta a ángulos bajos, entonces la mayoría de la luz dispersada es enviada en una sola dirección.

Los datos de tamaño de partícula pueden ser encontrados midiendo la variación de intensidad de la luz dispersada. La relación entre los datos de intensidad medidos para el tamaño de partícula y la luz dispersada está gobernada por la teoría de difracción. De acuerdo con la teoría de difracción de Fraunhofer, la intensidad de la luz dispersada por las partículas es proporcional al tamaño de partícula. Sin embargo, el tamaño del patrón de difracción (ángulo de dispersión  $\theta$ ) es inversamente proporcional al tamaño de partícula y se representa por la ecuación (2.4)

$$\text{Sen}\theta = 1.22\lambda / D \quad (2.4)$$

Tanto para las muestras obtenidas por el método Pechini como por el de Co-precipitación se les realizó pruebas de tamaño de partículas con un contador láser-Malvern Instruments Ltd (UK) con un tratamiento previo de las muestras de 10 min en ultrasonido con unas gotas de dispersante-defloculante. El objetivo de estas pruebas es observar la distribución de tamaño de partícula obtenida por los métodos empleados.

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

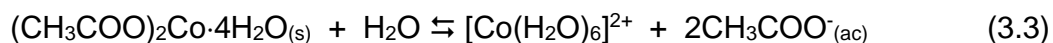
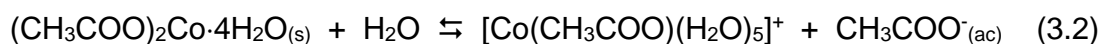
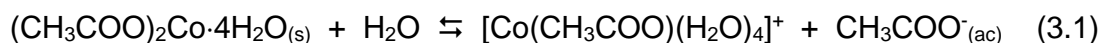
### 3.1. OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS DE Zn-Pr-Co

#### 3.1.1 Método de co-precipitación: Curvas de valoración

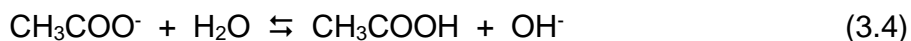
Con el fin de determinar las diferentes etapas que ocurren durante la adición del precipitante y poder contar con un medio efectivo de control del método de síntesis, se obtuvieron las curvas de valoración de los sistemas de interés.

##### 3.1.1.1 Disolución de la sal de cobalto en medio acuoso

La disolución del precursor de cobalto genera diversas especies químicas según las reacciones que se indican a continuación:



Como consecuencia de estas reacciones se produce un aumento en el pH de la solución debido a la hidrólisis en el sistema del ión acetato, ecuación 3.4.



Debido a que el catión de cobalto no sufre hidrólisis espontánea, dado que la proporción de hidrólisis es  $h = 0.645$  de acuerdo a la ecuación (1.4), las especies  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  y  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  y no se hidrolizan, es entonces la reacción de hidrólisis del ión acetato lo que justificaría el incremento de pH que experimenta inicialmente el sistema.

En la figura 3.1(a) se muestran las curvas de valoración potenciométrica para diferentes concentraciones del precursor de cobalto. El comportamiento del sistema es muy sensible tal como lo muestra la continua variación del pH en la región inicial de las curvas; una posible causa es la volatilidad del precipitante,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Durante la adición del precipitante al sistema que contiene la concentración  $4.8 \cdot 10^{-2}$  M de la sal de cobalto, se presentan cambios de color y debido a la variación “continua” del pH no es posible determinar de manera precisa a qué valores de pH ellos ocurren. En las

demás concentraciones,  $9.1 \cdot 10^{-2} \text{M}$  y  $1.1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ , no se genera ningún cambio de color pero se favorece la formación de precipitado.

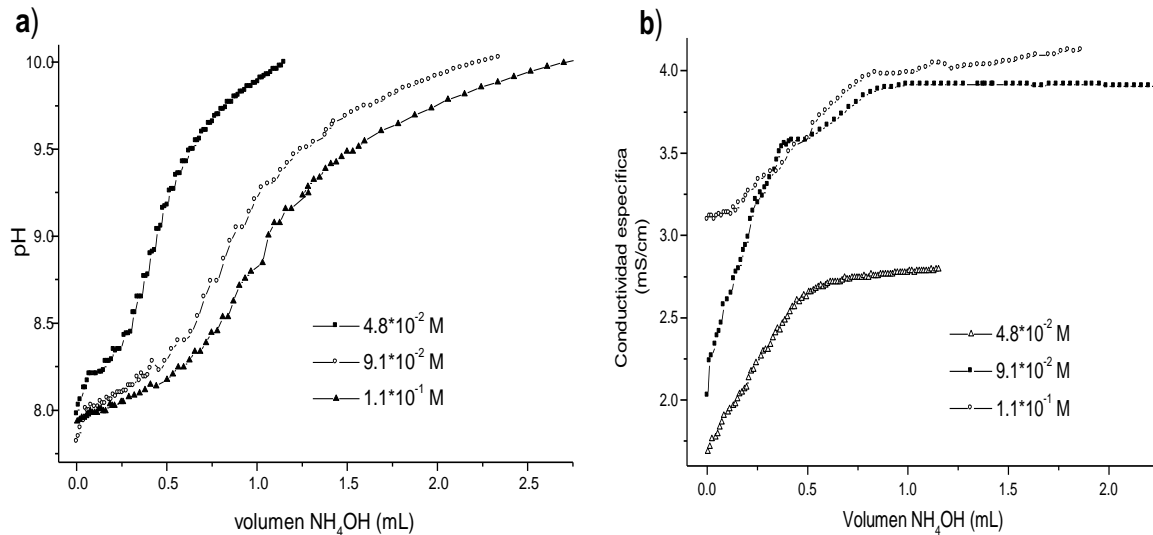


Figura 3.1 Curvas de valoración a) potenciométrica y b) conductimétrica para diferentes concentraciones de cobalto en medio acuoso.

El cambio de color en la solución mencionado anteriormente, que ocurre solamente en el sistema con concentración  $4.8 \cdot 10^{-2} \text{M}$ , consiste en el paso de un color rosa que presenta la solución inicialmente, debido a la existencia de los diferentes complejos acu del ión  $\text{Co(II)}$  [3,31], a un color naranja oscuro y posteriormente a color vino-tinto. Por otro lado, el precipitado que se forma en los sistemas, a los valores de pH indicados en la tabla 3.1, tiene un color azul y cambia a una tonalidad verdosa a valores de pH elevados.

En la tabla 3.1 se muestran los valores de pH y conductividad específica más importantes que se presentan en los sistemas estudiados, además se indican algunas observaciones del sistema.

Tabla 3.1 Datos obtenidos para las valoraciones del cobalto en medio acuoso.

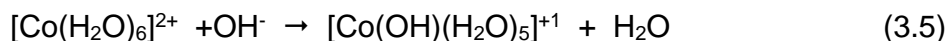
Concentración (M)	pH <sub>i</sub>	k <sub>i</sub> (mS/cm)	pH <sub>p</sub>	pH <sub>f</sub>	k <sub>f</sub> (mS/cm)	Observaciones
$4.8 \cdot 10^{-2}$	7.78	1.66	8.21	10.0	2.81	Cambio de color pH 8.6
$9.1 \cdot 10^{-2}$	7.82	2.03	8.11	10.04	3.91	No hay cambio de color
$1.1 \cdot 10^{-1}$	7.94	3.10	8.03	10.05	4.13	No hay cambio de color

Pese a que la cantidad de precipitado es mayor, a concentraciones más altas de cobalto, este catión no precipita en su totalidad permaneciendo una pequeña cantidad en solución, conformando especies solubles como lo indica el estudio de UV-Visible realizado.

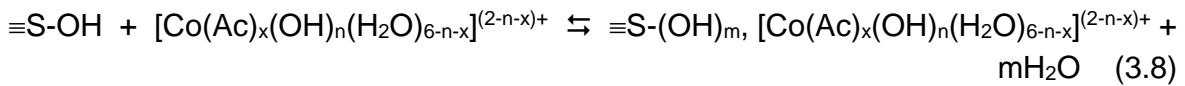
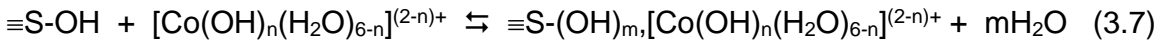
La forma de las curvas potenciométrica mostradas en la figura 3.1(a) es similar, independiente de la concentración, y solo se observa un ligero desplazamiento de las mismas hacia la derecha al incrementar la concentración inicial del precursor. Por otro lado, la figura 3.1(b) muestra las curvas de valoración conductimétrica para las diferentes concentraciones de cobalto. Ellas están constituidas por diferentes tramos aproximadamente lineales. Los puntos donde ocurren cambios de pendiente en la curva corresponden a los puntos de equivalencia del sistema. La conductividad específica, aumenta al aumentar la concentración del precursor y la forma de estas curvas indican que la valoración corresponde a la de un ácido débil con una base débil.

Las curvas de valoración potenciométrica de la figura 3.1(a), correspondientes a diferentes concentraciones del precursor de cobalto, éstas muestran un comportamiento tipo “ácido débil-base débil”<sup>[32]</sup>, que se corrobora con la figura 3.1(b).

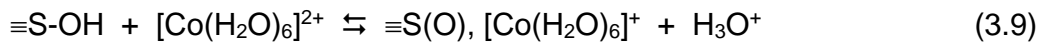
Inicialmente, el precursor de cobalto al disolverse puede dar origen a complejos acuo de cobalto-ión acetato  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  dado el carácter quelante del ión acetato y la especie hexa-acuo  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , de acuerdo a las ecuaciones 3.1-3.3. El pequeño incremento de pH que presenta al adicionar el precursor de cobalto a la solución acuosa y que se evidencia por el punto de inicio de las curvas de valoración de la figura 3.1(a), se debe principalmente a la neutralización del ácido acético generado a través de las reacciones 3.4. En la misma figura, se observa un pequeño consumo de  $\text{OH}^-$ , un pequeño “plateau” al inicio de la curva donde ocurren cambios de color del sistema y posterior formación de precipitado<sup>[32]</sup>. En esta región se presenta un equilibrio entre las especies iniciales y las posibles especies polinucleares que dan origen a embriones y luego a la formación de los núcleos de la fase sólida según el esquema de Tezâk, (ver figura 1.1). Es en esta región de variación lenta del pH donde ocurren las principales reacciones que favorecen la formación de los complejos químicos que conforman los embriones y núcleos de la fase sólida. Las reacciones que pueden ocurrir son las de hidrólisis ocasionadas por la adición de la base:



Debido a la formación de un precipitado en esta primera zona de la curva, se debe presentar sobresaturación del sistema principalmente de la especie neutra  $[\text{Co}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , para que se formen las partículas coloidales en el seno de la solución. Después de la zona de poca variación del pH, se presenta un punto estequiométrico que está asociado con las reacciones que suceden sobre la superficie de los coloides, compuestos de cobalto, tales como las de fisisorción que deberían ocurrir de acuerdo a las siguientes reacciones:



Si el que se adsorbe es el ión hexaacuocobalto(II), se tendría que:



$\equiv\text{S-}$  representa un sitio superficial de los coloides y  $\equiv\text{S-OH}$  son hidroxilos superficiales. La reacción 3.8 ocurre si el catión no está hidrolizado <sup>[20,32]</sup>.

La curva de valoración conductimétrica, figura 3.1(b), presenta un comportamiento del tipo “ácido débil-base débil” <sup>[33]</sup>. El aumento de la conductividad que se observa en estas curvas lleva a considerar que se presenta un incremento de iones en la solución y/o su movilidad a través del sistema. La adición de la base débilmente ionizada a la solución, a un pH parcialmente básico, ocasiona que la conductividad tienda a ser constante <sup>[17,33]</sup>. Para las concentraciones superiores,  $9.1 \cdot 10^{-2}\text{M}$  y  $1.1 \cdot 10^{-1}\text{M}$  de cobalto(II), las curvas de valoración conductimétrica presentan tres zonas lineales y una zona de transición entre las dos iniciales. La primera zona representaría un aumento progresivo de iones en la solución. En la zona de transición, y en la zona lineal final, se presentaría la formación de especies polinucleares y partículas coloidales, respectivamente. La última región tiende a nivelarse por la adición de una base débilmente ionizada a una solución con pH básico. <sup>[17]</sup>

### 3.1.1.2. Disolución de la sal de cobalto en medio ácido

La figura 3.2(a) muestra las curvas de valoración potenciométrica obtenidas para diferentes concentraciones del precursor de cobalto disueltas en una solución 0.5 N

de  $\text{HNO}_3$ . El comportamiento de las curvas es muy similar, independiente de la concentración de precursor, salvo una pequeña variación de las mismas en la zona central; este cambio es más evidente para los sistemas que presentan mayor concentración de cobalto. El precipitado se forma solamente para el sistema con mayor concentración de cobalto y en este caso ocurre a pH 8.43 y el color azul y la textura de este precipitado son similares a las que presenta el precipitado del sistema anterior.

La figura 3.2(b) muestra las curvas de valoración conductimétrica correspondientes a las diferentes concentraciones de cobalto disueltas en una solución 0.5 N de  $\text{HNO}_3$ . La forma de las curvas es muy similar, independiente de la concentración, y están constituidas por tramos lineales; la conductividad específica aumenta al incrementar la concentración. Estas curvas son del tipo valoración de ácido fuerte con base débil.

El sistema es muy estable a la adición de precipitante y reproducible en comparación con el anterior; y por lo tanto, más controlable, tal como lo muestra la figura 3.2.

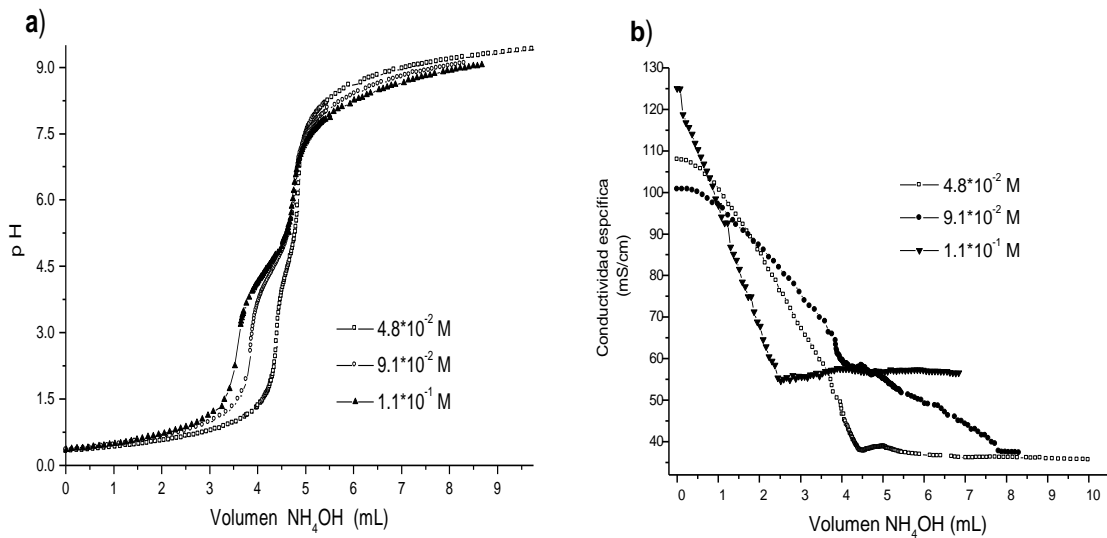


Figura 3.2 Curvas de valoración a) potenciométrica y b) conductimétrica obtenidas para el cobalto disuelto en una solución de 0.5 N de  $\text{HNO}_3$ .

La adición del precursor  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  a la solución acuosa con ácido ocasiona un ligero incremento del pH en la solución de partida; éste efecto depende de la concentración del precursor incrementándose el valor de pH al aumentar la concentración. Con relación a la conductividad específica, ésta se incrementa con el aumento de la concentración figura 3.2(b). El aumento inicial del pH en el sistema se puede justificar considerando el efecto básico del ión acetato indicado en la ecuación (3.4).



Este sistema presenta cambios de color para todas las concentraciones y los cambios ocurren a valores de pH determinados que se modifican levemente a medida que se aumenta la concentración inicial del precursor de cobalto(II). Los cambios de color y el precipitado tienen las mismas características del sistema anterior, sin ácido, y los cambios de color ocurren en un pequeño rango de pH.

Los valores de pH a los cuales se presentan cambios de color del sistema dependen de la concentración de cobalto, (ver tabla 3.2). La gama de colores que adquiere el sistema durante la adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$  es bastante amplia, debido a la formación de diferentes complejos y los cambios se presentan en un rango de pH estrecho; el color final de la solución es rojo oscuro.

Tabla 3.2. Datos obtenidos para las valoraciones en medio ácido para el cobalto.

Concentración (M)	pH <sub>i</sub>	k <sub>i</sub> (mS/cm)	pH <sub>p</sub>	pH <sub>f</sub>	k <sub>f</sub> (mS/cm)	Observaciones
$4.8 \cdot 10^{-2}$	0.32	108	No hay	9.44	36.6	Cambio de color pH 8.45
$9.1 \cdot 10^{-2}$	0.36	100.8	No hay	9.09	37.3	Cambio de color pH 8.40
$1.1 \cdot 10^{-1}$	0.37	97.3	8.43	9.07	37.8	Cambio de color pH 8.12

Las curvas de valoración potenciométrica de la figura 3.2(a) presentan un comportamiento del tipo “ácido fuerte-base débil” que se reitera en las curvas de valoración conductimétrica de la figura 3.2(b).

Las curvas de la figura 3.2(b) muestran un alto consumo de  $\text{OH}^-$ , primera zona donde el pH varía poco, en el cual la neutralización del ácido es el proceso más predominante:



Posteriormente, se presenta el primer punto de equivalencia, indicando que la neutralización se ha completado. Después viene nuevamente un pequeño consumo de  $\text{OH}^-$  representado por una segunda zona de poca variación del pH, y a partir de ese punto las curvas toman una forma y comportamiento muy similar respecto al sistema sin ácido.

Las reacciones que ocurren al interior del sistema de cobalto con ácido son similares a las que se indicaron para el sistema sin ácido. La principal diferencia entre los dos

sistemas es que el sistema con ácido presenta un comportamiento más controlable y reproducible. Las curvas de valoración conductimétrica de la figura 3.2(b) corresponden, igualmente, al del tipo “ácido fuerte-base débil” donde se observa un descenso constante inicial en la conductividad. El primer cambio de pendiente se asocia al punto de equivalencia de la neutralización del ácido y los dos ligeros cambios de pendiente posteriores, no muy pronunciados, se asocian a la segunda zona donde el pH varía lentamente, reacciones de hidrólisis y policondensación con la posterior formación de núcleos, y el segundo punto estequiométrico, la finalización del desarrollo de estas reacciones; por último, la estabilidad del valor de la conductividad se debe a la reacción de neutralización del ión amonio (3.12) y la adsorción de iones  $\text{OH}^-$  sobre la superficie de las partículas coloidales [33], [34].



### 3.1.1.3 Espectroscopía UV-Visible del cobalto en solución

Debido a que el sistema que contiene cobalto(II), presenta diferentes tonalidades o cambios de color se realizó un seguimiento por espectrofotometría UV-Vis, a muestras obtenidas a diferentes pHs. La figura 3.3 corresponde a una muestra líquida de acetato de cobalto disuelta en una solución acuosa acidificada tomada a un pH de 0.74. El espectro obtenido consta de una banda ancha de intensidad moderada en la región del visible. La banda se encuentra a 512 nm acompañada con un hombro que según la literatura estaría situado a 453 nm [1]. Dado que la transición de  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^5\text{T}_{1g}(\text{F})$  es esencialmente una transición de dos electrones de  $\text{t}^5_{2g}\text{e}^2_g$  a  $\text{t}^3_{2g}\text{e}^4_g$  se espera sea débil, y la asignación usual es: [1,3,35]

$$\lambda_2(\text{hombro}) = {}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^5\text{T}_{1g}(\text{F})$$

$$\lambda_3 = {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$$

El espectro también presenta tres bandas en la región ultravioleta 253 nm, 284 nm, 310 nm asociadas a transiciones  $\text{n} \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . [36,37] de los ligandos acetato, amoníaco y el nitrato.

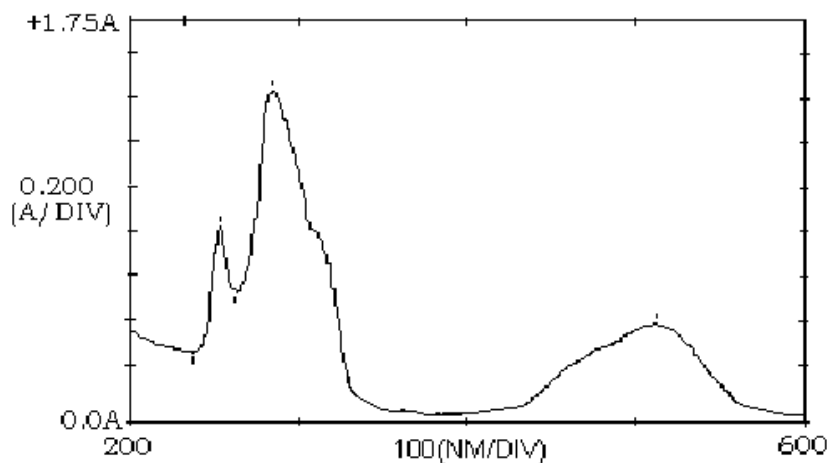


Figura 3.3. Espectro UV-VIS para la valoración del precursor de cobalto(II), pH 0.74.

En la figura 3.4(a), se muestra el espectro de una solución de cobalto(II) a pH 7.90. Como se observa no hay cambios significativos con relación al espectro de la figura 3.3, únicamente un ligero desplazamiento del  $\lambda_2$ (hombro) hacia frecuencias más bajas; algo similar ocurre con la banda ubicada a 282 nm.

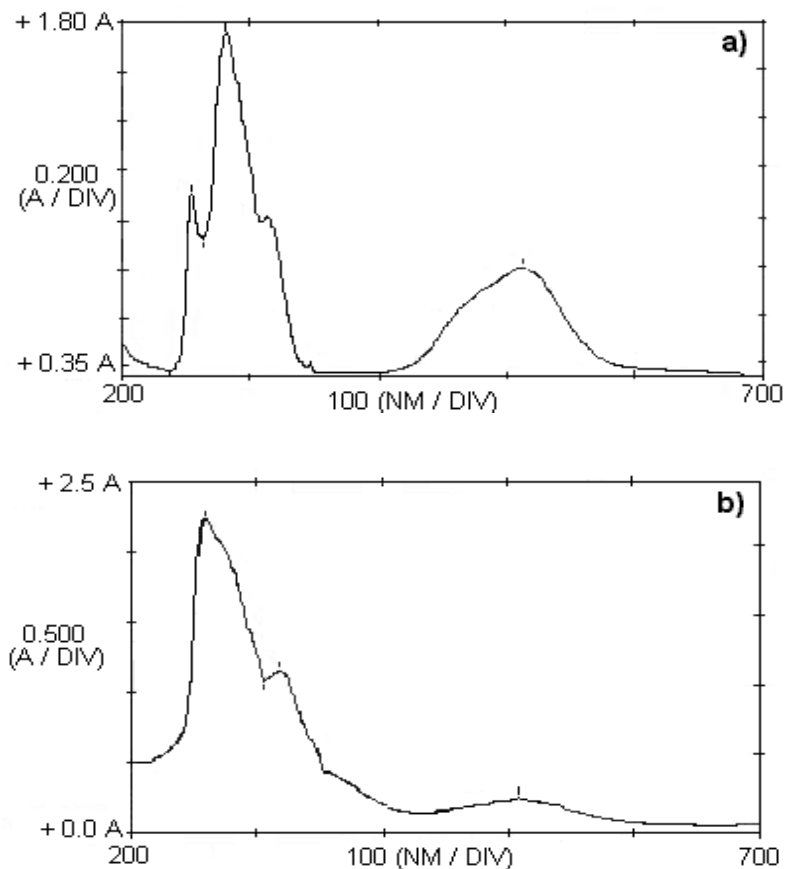


Figura 3.4 Espectro UV-Vis para la valoración del precursor de cobalto(II) (a) pH 7.9 y (b) pH 8.5.

A pH 8.6, las bandas en la región ultravioleta han aumentado su intensidad opacando significativamente, la banda en el visible del ión cobalto(II), demostrando de esta manera que éste ión aún se encuentra presente en solución. También se observa el aumento en la intensidad de la banda ubicada a 253 nm y probablemente la separación del  $\lambda_2$  (hombro), desplazamiento hacia bajas frecuencias. De acuerdo con los espectros UV-VIS obtenidos, figura (3.3-3.4), las especies que absorben la radiación no cambian significativamente entre el  $\text{pH}_i$  (0.74) y el  $\text{pH}_f$  (8.6), poniendo en evidencia que parte del ión  $\text{Co(II)}$  sigue en solución, aún después de que se forma el precipitado. De acuerdo a los resultados obtenidos, el cobalto estaría formando complejos con el acetato, y con el amoníaco.

#### 3.1.1.4. Caracterización del precipitado obtenido del sistema con cobalto.

El sólido se obtuvo a un pH de 8.8, a partir de una suspensión de acetato de Cobalto- $\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$  acidulado se analizó utilizando espectroscopía infrarroja (FTIR), figura 3.5. Las bandas más significativas se indican en la tabla 3.3, además se realiza la asignación de las mismas a grupos funcionales que pueden estar presentes en las muestras.

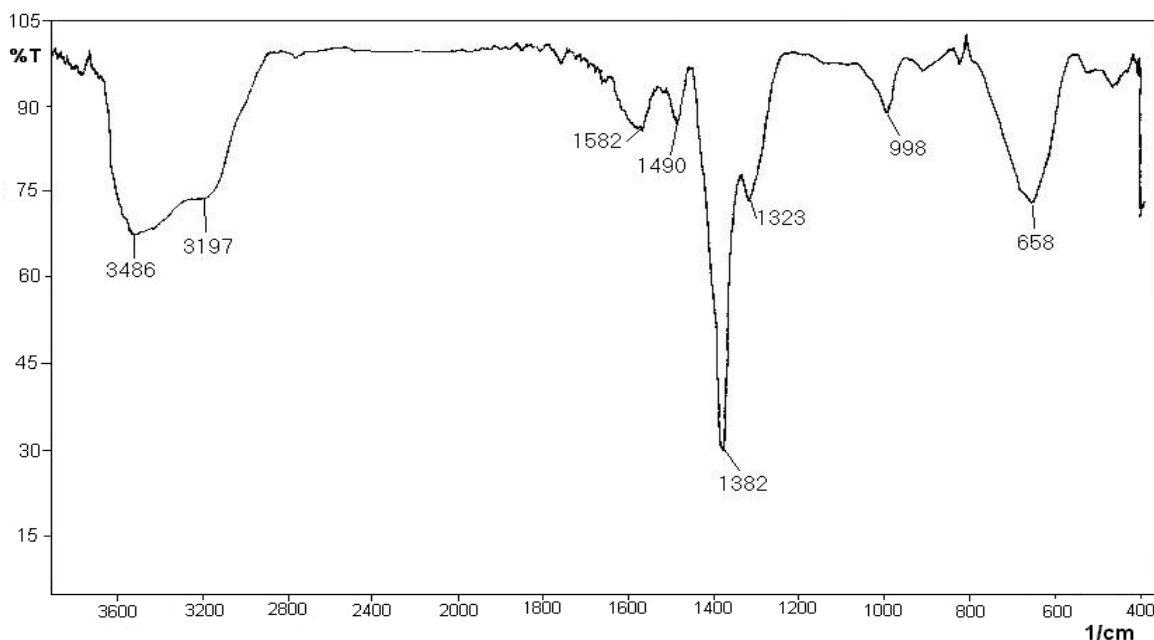


Figura 3.5 Espectro Infrarrojo del sólido obtenido por el método de precipitación de una solución de  $1.14 \cdot 10^{-1}$  M de Cobalto(II).

Tabla 3.3 Bandas representativas del espectro IR del sólido obtenido de la suspensión de cobalto(II).

Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Intensidad
3486	$\nu_1$ OH, hidroxilo	Media-ancha
3197	$\nu_1$ OH <sub>2</sub>	Media-ancha
1582	$\nu_a$ COO	Pequeña-ancha
1490	$\nu_s$ COO	Pequeña-ancha
1382	$\nu_3$ NO <sub>3</sub>	Fuerte-aguda
998	$\nu_1$ NO <sub>3</sub>	Pequeña-aguda
658	$\nu$ M-O	Media-ancha

Como se observa en la figura 3.5 es un espectro de infrarrojo sencillo. Las bandas  $\nu_a$ COO, 1582 cm<sup>-1</sup>, y  $\nu_s$ COO, 1490 cm<sup>-1</sup>, pertenecientes al grupo funcional carboxilo, modos de tensión asimétrico y simétrico del ión acetato, respectivamente, con una diferencia de frecuencia de vibración  $\Delta\nu = 92$  cm<sup>-1</sup>; [38,39] indican que el acetato estaría como un ligando bi-dentado quelante. Las otras bandas corresponden a nitratos, grupos OH<sup>-</sup> y agua, tal como se muestran en la tabla 3.3. De acuerdo al espectro pueden existir varios tipos de compuestos en el precipitado, que se forman durante la adición del NH<sub>4</sub>OH, y que pueden estar constituidos por cobalto, acetato, nitrato o amonio [35].

Para identificar las fases cristalinas presentes en la muestra sólida estudiada se utilizó difracción de rayos X; el difractograma obtenido se muestra en la figura 3.6. El difractograma muestra algunas fases poco cristalizadas, y como se mencionó en el análisis del espectro FTIR, no existe un único compuesto sino una mezcla de varios de ellos. Las fases identificadas son:  $\alpha$ -Co(NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O (JCPDS 25-1219), y el oxoacetato Co<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> (JCDPS 22-0595). No fue posible identificar todas las fases, en el difractograma existen unos picos poco cristalinos, anchos y poco definidos, que debido a estas características no se han podido asignar a un compuesto en especial. El carácter poco cristalino de la muestra pone de manifiesto su alta reactividad lo que puede favorecer, posteriormente, procesos como la re-dispersión y el desgaste químico, la sinterabilidad del polvo cerámico, etc.

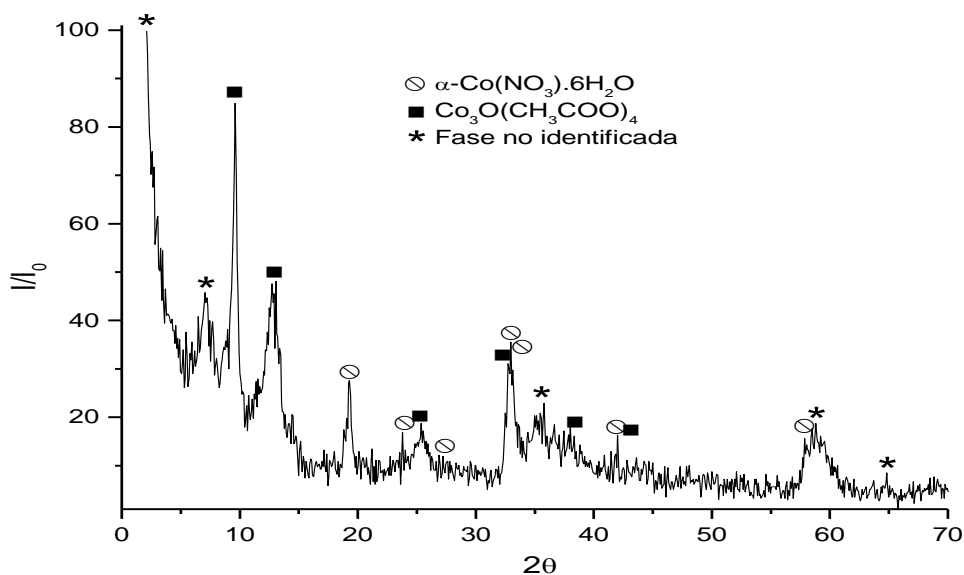


Figura 3.6 Difractograma del sólido obtenido de la precipitación de las soluciones de cobalto(II) por el método de co-precipitación.

### 3.1.1.5 Disolución del precursor de praseodimio en medio acuoso

La figura 3.7 muestra las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica para soluciones con diferente concentración de la sal de praseodimio. En la figura 3.7(a) se observa un desplazamiento de las curvas hacia la derecha al incrementar la concentración de acetato de praseodimio pero el comportamiento, o forma, de las mismas para todas las concentraciones es similar. La figura 3.7(b) muestra las curvas de valoración conductimétricas para las diferentes concentraciones de praseodimio. En ellas se observan diferentes tramos cercanamente lineales. La conductividad específica, aumenta al aumentar la concentración del precursor. La forma de las curvas corresponden a la valoración de un ácido débil con una base débil.

La disolución de la sal de praseodimio en el agua genera una disminución del valor de pH del sistema e incremento de la conductividad específica; este comportamiento depende de la concentración inicial del precursor, ver tabla 3.4.

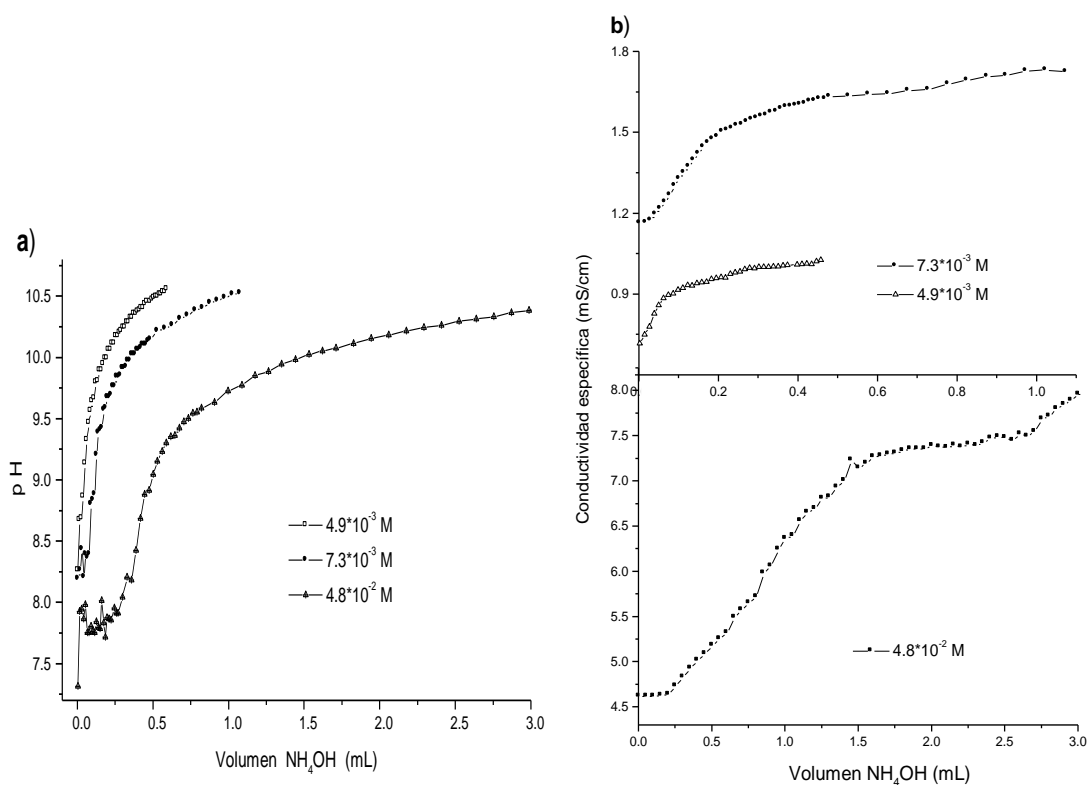


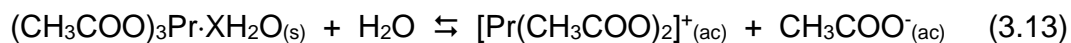
Figura 3.7 Curvas de valoración a) potenciométrica y b) conductimétrica para diferentes concentraciones de praseodimio disueltas en medio acuoso.

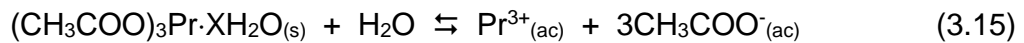
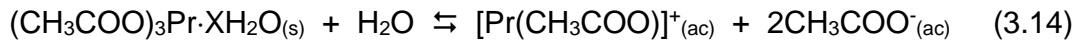
En la tabla 3.4 se muestran los valores de pH y conductividad específica más representativos para el sistema que contiene la sal de praseodimio disuelta en una solución acuosa.

Tabla 3.4 Datos obtenidos para las valoraciones en medio acuoso para el praseodimio.

Concentración (M)	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>i</sub>	k <sub>i</sub> (mS/cm)	pH <sub>p</sub>	pH <sub>f</sub>	k <sub>f</sub> (mS/cm)
4.9*10 <sup>-3</sup>	7.53	7.06	0.33	8.69	10.56	0.49
7.3*10 <sup>-3</sup>	7.37	7.10	0.53	8.44	10.53	1.72
4.8*10 <sup>-2</sup>	7.36	7.12	1.37	7.87	10.51	3.39

El proceso de disolución del acetato de praseodimio puede representarse a través de las siguientes reacciones:

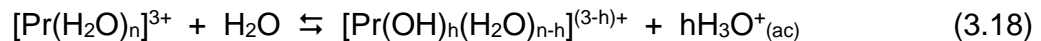
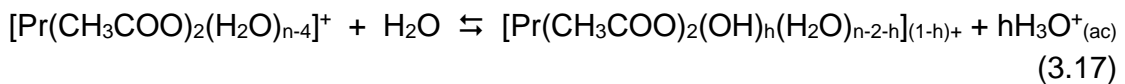
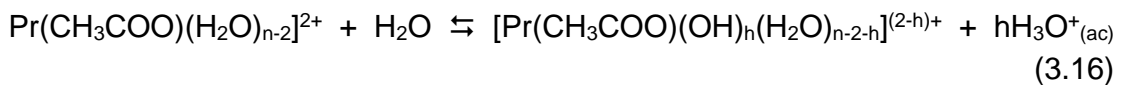




Este proceso genera un leve aumento del pH en la solución debido a la hidrólisis del ión acetato y depende de la concentración de la sal lantánida, ver tabla 3.4. Ensayos previos a las curvas de valoración han demostrado que este metal sufre hidrólisis espontánea lo que se manifiesta en una leve disminución del pH durante la disolución, que se compensaría con la basicidad del ión acetato, ecuación (3.4).

Las curvas de valoración para el praseodimio tienen un comportamiento similar a las del sistema que contenía cobalto sin ácido; se presenta inicialmente inestabilidad del pH con variaciones bruscas de este parámetro, al adicionar el  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ver figura 3.7(a). Para el sistema de praseodimio no se presentan cambios de color, únicamente ocurre la formación de precipitado a ciertos valores de pH bien definidos, los cuales dependen de la concentración del lantánido. El color verde inicial de la solución de praseodimio se mantiene constante a lo largo de la valoración; incluso el precipitado que se forma tiene el mismo color de la solución.

Las curvas de valoración potenciométricas de soluciones de acetato de praseodimio, figura 3.7(a) presentan una primera zona donde ocurre la neutralización de los protones,  $\text{H}^+$ , generados por el proceso de hidrólisis espontánea de las especies acuo del catión  $\text{Pr}^{3+}$   $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ,  $[\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{n-4}]^+$ ,  $[\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_{n-2}]^{2+}$ , que se obtendrían a través de las siguientes reacciones:<sup>1</sup>.

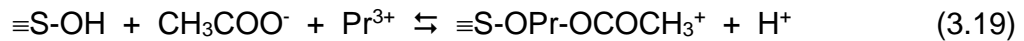


En dicha zona el pH varía de manera irregular, no controlada, debido a un alto consumo de  $\text{OH}^-$ . Como se mencionó anteriormente, en esta zona deben ocurrir reacciones de hidrólisis y condensación de las especies hidrolizadas; las especies polinucleares que se conforman deben unirse para dar origen a los embriones y posteriormente a los núcleos de la fase sólida, tal como lo plantea Tezâk en su diagrama (figura 1.1).

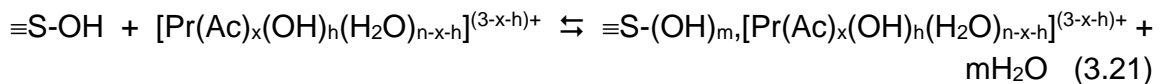
<sup>1</sup> El subíndice h en las ecuaciones (3.16-3.18) equivale a la proporción de hidrólisis [19]



Las ecuaciones (3.16-3.18) indican las reacciones de hidrólisis que experimentarían las especies contenidas en el seno de la solución. Además, los hidroxilos OH<sup>-</sup> adicionados pueden promover la hidrólisis de la especie acuosa de praseodimio a través de la reacción, ecuación (1.7) y formar “puentes” entre los complejos polinucleares que se constituyen durante la adición de base<sup>[20,32]</sup>. La siguiente zona en las curvas, el incremento abrupto del pH, además de la conformación y crecimiento de los núcleos debe contener información de las reacciones superficiales de adsorción que se desarrollarían a través de las siguientes reacciones<sup>[40]</sup>:



La última reacción ocurre si el catión no está hidrolizado ( $\equiv\text{S-OH}$  representa un grupo hidroxilo superficial del coloide, que debe ser un compuesto de praseodimio). Si en el sistema existen especies hidrolizadas, resultado de las ecuaciones 3.16-3.18, puede ocurrir un proceso de fisorción en la superficie del coloide a través de la siguiente reacción<sup>[32]</sup>:



Un proceso equivalente puede suceder si se considera la estequiometría del intercambio de protones, lo que involucraría la hidrólisis de los complejos en la superficie<sup>[32]</sup>:



La ecuación anterior solo considera la especie acuosa, pero la misma se puede presentar para otras especies hidrolizadas indicadas anteriormente.

Según la literatura<sup>[32]</sup> dos procesos pueden ocurrir dependiendo del pH de sistema: (1) que la hidrólisis del catión suceda y se incremente la posibilidad de su adsorción ecuación (3.21)<sup>[32]</sup>, o (2) que la hidrólisis ocurra como se indica en la ecuación (3.22). Varias de las reacciones propuestas, que describen los fenómenos que pueden ocurrir en el sistema, ocasionan un incremento en la concentración de H<sup>+</sup> en el sistema, lo que exige un suministro adicional de NH<sub>4</sub>OH, para neutralizar los protones generados por la adsorción superficial de los complejos de praseodimio.<sup>[32]</sup>

Por otro lado, la existencia de una apreciable cantidad de especies hidrolizadas del tipo  $[\text{Pr}(\text{Ac})_x(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{\text{N}-x-h}]^{(3-x-h)+}$  y  $[\text{Pr}(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{\text{N}-h}]^{(3-h)+}$  favorece el proceso de condensación, formación de especies polinucleares, y la posterior conformación del precipitado.

En la figura 3.7(b) se muestran las curvas de valoración conductimétrica correspondientes a soluciones de praseodimio en medio acuoso. La curva de valoración conductimétrica para la concentración  $4.8 \cdot 10^{-2}$  M de praseodimio(III) presenta cuatro regiones lineales claramente evidenciadas. La primera región corresponde a una ligera capacidad “buffer” del sistema, generada por la presencia del ión acetato. La segunda región muestra un ascenso constante en la conductividad debido al aumento de los iones  $\text{OH}^-$  y a la formación de especies hidrolizadas. En la tercera región se observa un valor constante de la conductividad, debido a la formación del precipitado y probablemente a la disociación del ión amonio, ecuación (3.12), que ocurre alrededor de pH 9.5, ocasionando la reacción del protón  $\text{H}^+$ , producto de la disociación con el  $\text{OH}^-$  suministrado por la base que se adiciona [34].

En la última región, se presenta un ligero aumento de la conductividad presumiblemente ocasionado por la re-disolución del precipitado que libera iones al sistema.

### 3.1.1.6 Disolución de la sal de praseodimio en medio ácido

En la figura 3.8(a) muestra las curvas potenciométricas correspondientes a diferentes concentraciones de praseodimio disueltas en 0.5N de  $\text{HNO}_3$ . La forma de las curvas es muy similar y el comportamiento es parecido al de las curvas obtenidas bajo las mismas condiciones para el cobalto.

Las curvas de valoración potenciométrica para el acetato de praseodimio disuelto en una solución ácida, figura 3.8(a), no presenta muchas variaciones comparadas con el sistema ácido correspondiente al cobalto, figura 3.2(a). El comportamiento de este sistema es muy estable y controlable a la adición del precipitante, con un valor de pH de formación del precipitado más bajo que para el sistema en medio acuoso, ver tablas 3.4-3.5. La cantidad del precipitado formado en ambos sistemas es dependiente de la concentración de precursor utilizada y se precipita casi en su totalidad.

Las curvas de valoración conductimétrica, figura 3.8(b), correspondientes a las diferentes concentraciones de praseodimio disueltas en una solución acidificada con 0.5 N de  $\text{HNO}_3$ , tienen forma muy similar a las curvas de conductividad específica del

cobalto en medio ácido. Estas curvas son independientes de la concentración, y están constituidas por tramos lineales. Estas curvas tienen la forma de una valoración de ácido fuerte con base débil.

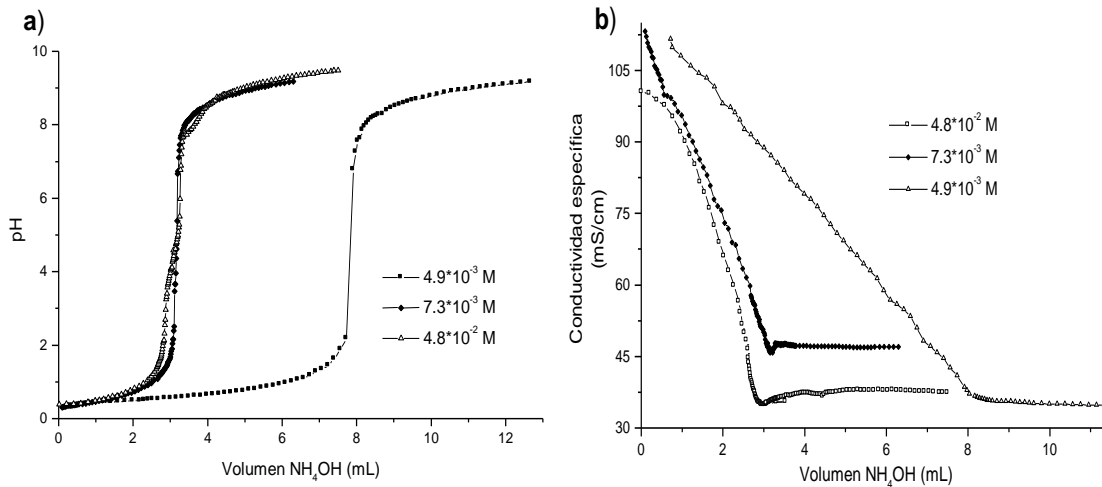


Figura 3.8 Curvas de valoración (a) potenciométrica y (b) conductimétrica en función a diferentes concentraciones de praseodimio disuelto en una solución 0.5 N de HNO<sub>3</sub>.

En la tabla 3.5 se muestran los valores de pH y conductividad específica más representativos para el sistema que contiene la sal de praseodimio disuelta en una solución 0.5 N de ácido nítrico. En ella se puede observar que el valor de pH al cual ocurre la formación de precipitado es dependiente de la concentración de la sal de praseodimio, mayor concentración menor pH.

Tabla 3.5 Datos obtenidos para las valoraciones en medio ácido para el ión praseodimio(III)

Concentración (M)	pH <sub>i</sub>	k <sub>i</sub> (mS/cm)	pH <sub>p</sub>	pH <sub>f</sub>	k <sub>f</sub> (mS/cm)
4.9*10 <sup>-3</sup>	0.36	48.25	8.30	9.19	34.67
7.3*10 <sup>-3</sup>	0.38	92.4	8.09	9.21	47.15
4.8*10 <sup>-2</sup>	0.35	117.7	7.85	9.50	37.41

Las reacciones que ocurren en el sistema de praseodimio en ácido son similares a las indicadas para el sistema acuoso; de nuevo el comportamiento del primero se puede controlar mejor garantizando una mejor reproducibilidad del proceso.

Al comienzo la disolución del precursor de praseodimio en el medio ácido puede generar las siguientes reacciones:

- i) Disolución del precursor, Pr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> [ver (3.15)]

- ii) Hidrólisis espontánea del complejo acuoso de praseodimio  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  y de las especies,  $[\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_{n-2}]^{2+}$ ,  $[\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{n-4}]^+$ , [ver (3.16)-(3.18)].
- iii) Protonación del ión acetato. [ver (3.23)]



Las curvas de valoración potenciométrica, figura 3.8(a), muestran una región inicial donde el consumo de  $\text{OH}^-$  es notorio, zona de poca variación del pH; esta zona debe corresponder a la neutralización de los  $\text{H}^+$  provenientes de la hidrólisis espontánea del complejo acuo y del ácido presente en el sistema. Luego, en las curvas correspondientes a las concentraciones  $7.3 \cdot 10^{-3}\text{M}$  y  $4.8 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , se presenta el primer punto estequiométrico, donde pueden ocurrir simultáneamente los tres procesos, indicados en las ecuaciones (3.16)-(3.18). Indudablemente la neutralización del medio ácido, ecuación 3.24, es el proceso predominante:



Es posible que también suceda, pero en menor proporción la reacción:



Posteriormente, considerando las mismas curvas de valoración ( $7.3 \cdot 10^{-3}\text{M}$  y  $4.8 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ), se presenta un pequeño consumo de precipitante, segunda zona de poca variación del pH, la cual, se puede atribuir a procesos de hidrólisis, policondensación de las especies de praseodimio y aglomerados de las mismas que darían origen a los embriones y núcleos de la fase sólida, (ver esquema de Tezâk en la figura 1.1). Además, en esa zona, se presenta la máxima capacidad "buffer" debida al ión acetato; por ello una mayor concentración del precursor  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Pr}$ , en el sistema más notoria es ésta característica. Una explicación más amplia ya se enunció para el sistema de praseodimio en una solución sin ácido.

Las curvas de valoración conductimétrica figura 3.8(b) son del tipo "ácido fuerte-base débil" [33]. En ésta se observa una región inicial donde ocurre un rápido descenso en la conductividad ocasionado por la neutralización del ácido presente en el sistema por el  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionado, ecuación 3.24. En necesario aclarar que en dicha neutralización también se debe considerar la reacción planteada en el análisis anterior para las curvas potenciométricas, ecuación 3.25. Para las concentraciones  $7.3 \cdot 10^{-3}\text{M}$  y  $4.8 \cdot 10^{-2}\text{M}$  de praseodimio se observa un ligero aumento en la conductividad,

correspondiente a la segunda zona donde el pH varía lentamente, en la figura 3.8(b), lo que indica que hay un incremento de la cantidad de iones en el sistema que puede deberse a la liberación de iones  $H^+$  de la superficie de los coloides, ecuaciones (3.19), (3.20) y (3.22). Posteriormente, la conductividad adquiere un valor constante probablemente debido al equilibrio iónico entre la interfase sólido-líquido y la adsorción de  $OH^-$  sobre la superficie de los coloides. Los puntos de equivalencia determinados a partir de los cambios de pendiente, en las curvas de valoración conductimétrica, coinciden con los que se obtienen de la valoración potenciométrica (figura 3.8(a)). La diferencia con las curvas sin ácido es el valor de pH al cual ocurre la formación de precipitado.

### 3.1.1.7. Espectroscopía UV-Visible del praseodimio en solución

Puesto que los orbitales 4f en los iones lantánidos están protegidos de los campos externos por las capas 5s y 5p, el campo cristalino es una perturbación relativamente menor y los espectros de compuestos de los lantánidos en general no difieren mucho entre sí del ión gaseoso. Así, las transiciones electrónicas llamadas transiciones f-f, ocurren de un estado J de una configuración  $f^n$  a otro estado J de esta configuración, las bandas de absorción son extremadamente agudas, ver figura 3.9; normalmente, todas las bandas de absorción encontradas en el espectro visible y ultravioleta cercano de los iones lantánidos +3 tienen esta característica. Aunque las bandas de absorción presentan una pequeña dependencia con la naturaleza; del ligando, ciertos iones lantánidos  $M^{3+}$ , aquellos con tres o más electrones en f; tienen una o más transiciones que muestran un aumento en la intensidad cuando se intercambia el ligando. Hay también bandas debido a transferencia de carga ligando-metal con los ligandos reductores. El color verde de la solución del ión praseodimio(III) está asociado a su estado electrónico fundamental  $^3H_4$ . Así como el color es debido a transiciones f-f, ellas son virtualmente independientes del ambiente de los iones [3].

El efecto del pH del sistema sobre las bandas principales de absorbancia se indican en la tabla 3.6. En esta tabla se puede observar la disminución de la absorbancia con el aumento del pH, lo que indica la progresiva desaparición de la especie absorbente que debe participar en la formación del precipitado; este efecto se puede ver más claramente en la figura 3.9. En los espectros correspondientes a muestras obtenidas a pH 1.01, y pH 7.85, figura 3.9(a) y (b), son evidentes las bandas correspondientes a la especie absorbente que contienen el ión praseodimio(III), mientras que en la figura 3.9(c), estas bandas son muy incipientes, lo que indica que el proceso de precipitación presenta una alta eficiencia para este catión, ya que una gran parte de los complejos que se tenían en solución han participado en la formación del precipitado.

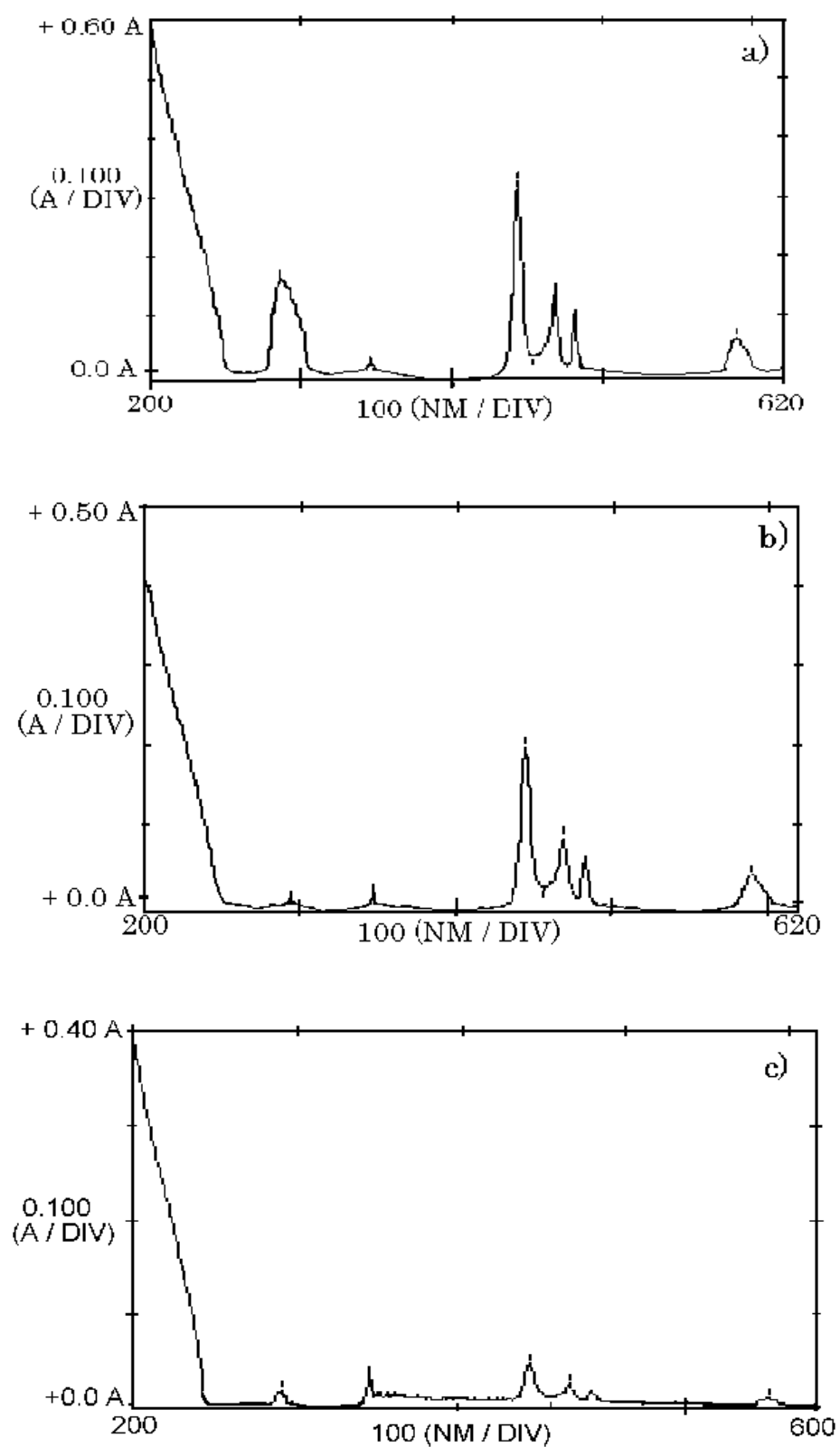


Figura 3.9 Espectro de UV-Visible correspondiente a una muestra líquida del sistema de Pr obtenida a un valor de a) pH 1.01, b) pH 7.85 y c) pH 8.6.

Tabla 3.6. Efecto del pH sobre la absorbancia de las principales bandas del espectro UV-VIS del acetato de praseodimio en una solución ácida.

pH 1.01		pH 5.0		pH 8.5	
Banda	ABS	Banda	ABS	Banda	ABS
590	0.057	589	0.053	591	0.011
469	0.136	469	0.122	469	0.024
444	0.326	444	0.288	445	0.046
287	0.161	289	0.091	295	0.015

### 3.1.1.8. Caracterización del precipitado obtenido del sistema con praseodimio

El espectro infrarrojo del precipitado obtenido de una suspensión coloidal de praseodimio, a pH 8.5, se muestra en la figura 3.10. En este espectro las bandas características para el acetato están ubicadas alrededor de  $1500\text{ cm}^{-1}$ ; el modo vibracional  $\nu_a$  (COO) en  $1551\text{ cm}^{-1}$  y el modo  $\nu_s$  (COO) en  $1411\text{ cm}^{-1}$ . La frecuencia de separación entre las dos bandas,  $\Delta\nu = 140\text{ cm}^{-1}$ , es típica del ión acetato como ligando bi-dentado tipo “puente” [38,39]. La asignación de bandas se indica en la tabla 3.7.

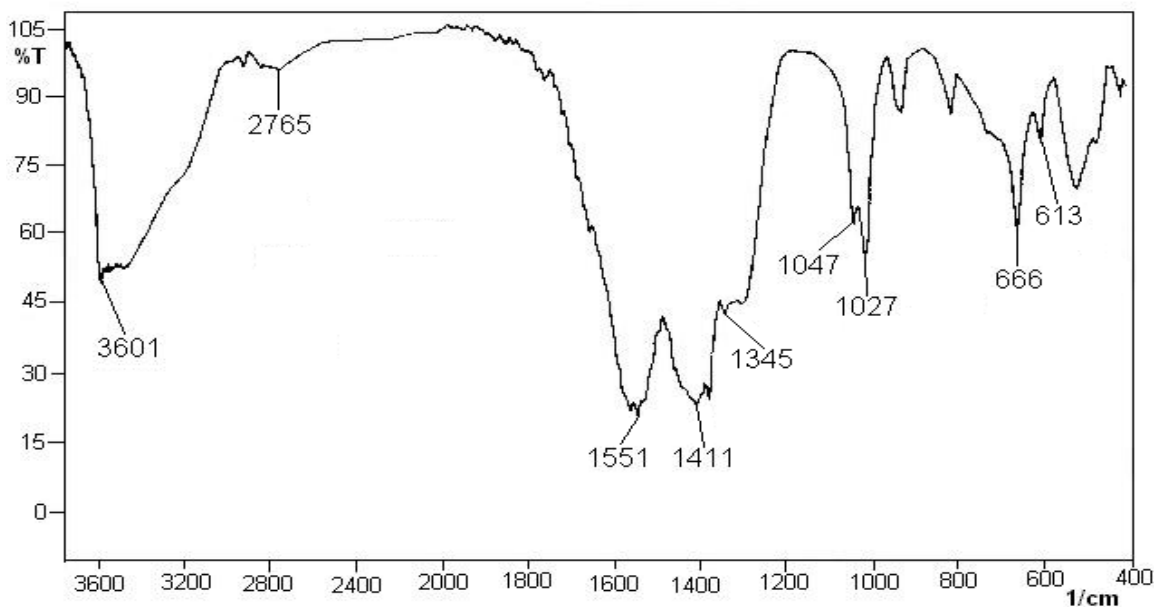


Figura 3.10 Espectro Infrarrojo del sólido obtenido en la precipitación a partir de una solución de acetato de praseodimio(III).

Considerando las bandas que se observan en el espectro de la figura 3.10, y la asignación de grupos funcionales a las bandas, tal como se indica en la tabla 3.7, se pueden concluir que los principales compuestos de praseodimio existentes en la muestra deben contener: como ligandos, hidroxilos; acetatos en forma bi-dentada tipo puente y moléculas de agua.

Tabla 3.7. Bandas más importantes del espectro IR del precipitado obtenido a través del método de precipitación para una solución de praseodimio.

Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Intensidad
3601	$\nu_1$ OH, cristalización	Pequeña
2765	$\nu_1$ CO <sub>2</sub>	Pequeña
1551	$\nu_a$ COO	Fuerte
1411	$\nu_s$ COO	Fuerte
1345	$\delta$ CH <sub>3</sub>	Media
1047	$\rho$ CH <sub>3</sub>	Media
666	$\nu$ M-O	Media
613	$\pi$ COO, $\pi$ CH	Pequeña

El difractograma de rayos-X, figura 3.11, corresponde al sólido obtenido de la precipitación de una solución de praseodimio obtenida a pH 8.5. La muestra no está bien cristalizada, los picos son anchos y poco definidos. Comparando la ubicación de los picos con los difractogramas del banco de datos de la JCPDS, se determinó que las fases cristalinas que pueden existir en la muestra corresponden al acetato de praseodimio (JCPDS 30-1026); aparecen otros picos que no se pudieron identificar. Estos resultados de DRX corroboran la información obtenida por FTIR.

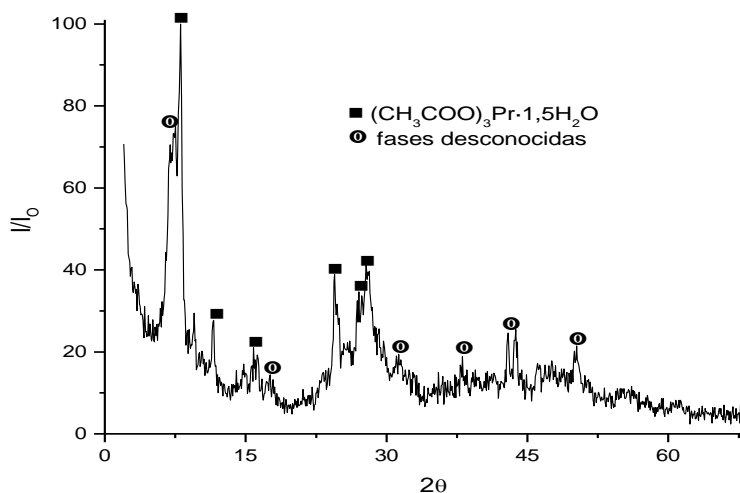


Figura 3.11 Diffractograma de rayos X correspondiente al sólido obtenido de la suspensión coloidal de praseodimio(III).



### **3.1.1.9. Mezclado de las suspensiones coloidales individuales**

Después de estudiar separadamente los sistemas de cinc, praseodimio y cobalto, se procedió a mezclarlos. Se prepararon individualmente soluciones de cada uno de los precursores de los cationes de interés, a las condiciones pre-establecidas de acuerdo a los resultados del estudio anterior. La mezcla se re-dispersó utilizando el equipo de alta cizalla y se dejó envejecer por un día. El sistema envejecido se sometió a tratamientos en el rota-evaporador. La suspensión coloidal obtenida de la mezcla se depositó en el balón del rota-evaporador y se eliminó la mayor parte del solvente sometiendo el sistema a una temperatura de  $\sim 100^{\circ}$  C. Este proceso se repitió tres veces y el gel obtenido al final se pre-calcinó a  $200^{\circ}$  C. El producto obtenido se maceró y el polvo generado por este proceso fue el que se utilizó para realizar la caracterización respectiva.

### **3.1.2. Método Pechini**

Realizado el proceso indicado en el numeral 2.1.2 del capítulo II, se procedió a la obtención de los polvos cerámicos de Zn-Pr-Co utilizando el método de precursor polimérico. El polvo negro obtenido de la pre-calcinación de la resina fue la materia prima que se utilizó para utilizar los estudios posteriores que revelaron las condiciones más adecuadas de temperatura y duración del tratamiento térmico para obtener el material requerido.

### **3.1.3. Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos a través de los métodos de síntesis empleados**

#### **3.1.3.1. Difracción de rayos X (DRX)**

En la figura 3.12 se muestran los difractogramas correspondientes a polvos cerámicos obtenidos por co-precipitación después de filtrar la suspensión coloidal mezcla, que contenía los cationes de interés, y secar el producto húmedo en una estufa a  $70^{\circ}$  C durante 2 días.

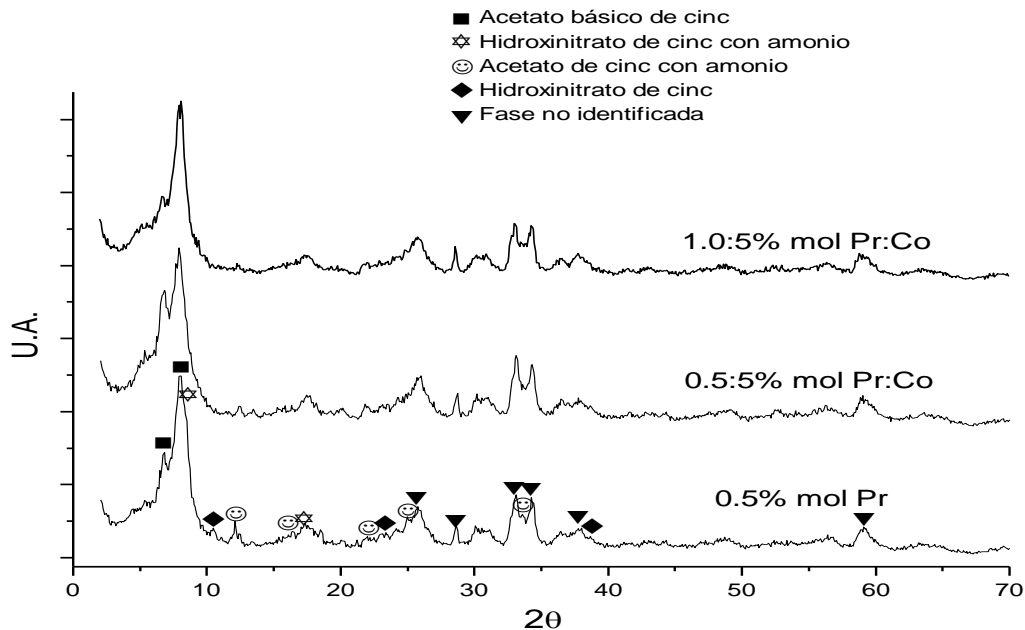


Figura 3.12 Difractogramas de rayos X correspondientes a polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co filtrado.

Debido a que las fases cristalinas más importantes en el sistema deben ser aquellas que contienen cinc, por el alto porcentaje de este elemento en el sistema, se tomaron como referencia estructuras patrones de este catión y se analizó lo que sucede con ellas durante el proceso de síntesis. Trabajos previos <sup>[42]</sup> indican que los principales compuestos de cinc presentes en las muestras sólidas obtenidas durante la síntesis del ZnO son: Acetatos básicos de cinc,  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2(2-x)NH_3 \cdot xH_2O$ ,  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot (NH_3)_2$ ,  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot (NH_3)_2$ ,  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot (NH_3)_2 \cdot x(H_2O)_x$ , y  $Zn(OH)(NO_3)$ . Por otro lado, durante el desarrollo de este trabajo se han ido conociendo las especies químicas y compuestos que están presentes en las suspensiones individuales de Pr y Co. El objetivo es determinar como pueden interactuar las especies químicas y compuestos de Pr y Co con los compuestos que existen en el sistema de cinc; conformación de una solución sólida o formación de compuestos que contengan Zn, Pr y/o Co.

Considerando la formación de especies superficiales de praseodimio y cobalto, sobre las partículas coloidales de los compuestos de cinc, tal como se indicó a través de las ecuaciones, se pueden interpretar los resultados que muestran los difractogramas de la figura 3.12. Debido a que las muestras sólidas obtenidas del filtrado de la mezcla se secaron a 70° C, esto puede favorecer la eliminación de moléculas de H<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> fisorbidas, y la difusión de los cationes de Co<sup>2+</sup> y Pr<sup>3+</sup> ubicados sobre la superficie de los coloides. Al incrementar la temperatura del tratamiento de las muestras de la difusión de los cationes se realiza el interior de las partículas. Indudablemente, la

difusión del  $\text{Co}^{2+}$ , a través de la estructura que conforma el  $\text{Zn}^{2+}$ , es mucho más favorable que la del  $\text{Pr}^{3+}$  dada la relación entre los radios iónicos (tanto el  $\text{Co}^{2+}$  como el  $\text{Zn}^{2+}$  presentan un radio iónico de  $\sim 0.74 \text{ \AA}$ ); por otro lado, el  $\text{Pr}^{3+}$  tiene un radio iónico de  $\sim 1.09 \text{ \AA}$  por lo que, si difunde, lo podría hacer a través de los canales interlaminares en aquellos compuestos que presenten una estructura en capas tipo brucita; los acetatos básicos de cinc y el  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$ , principalmente; si esto no ocurre el praseodimio debe ubicarse en la superficie de los coloides tipo compuestos de cinc. No hay que olvidar que también se tienen en el sistema partículas coloidales de praseodimio.

Ahora bien, teniendo en cuenta los difractogramas de la figura 3.12, y tomando los valores de “d” para los picos que allí aparecen, las fases presentes en las muestras son principalmente acetatos básicos de cinc (picos intensos a  $\sim 13.14 \text{ \AA}$  y  $\sim 11.12 \text{ \AA}$ , este último correspondiente a la fase anhidra <sup>[43]</sup>,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$  (pico intenso a  $\sim 10.61 \text{ \AA}$  y  $5.14 \text{ \AA}$ ) e hidroxinitrato de cinc (pico intenso a  $\sim 8.41 \text{ \AA}$ ) <sup>[44]</sup>. De los datos de los difractogramas de la figura 3.12, y comparándolos los que se encuentran en la literatura <sup>[43,44]</sup>, se puede concluir que en las muestras hay un incremento del espacio interlaminares de la estructura del  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$ . Esto puede ser ocasionado por la intercalación de iones de praseodimio y cobalto, además de moléculas neutras de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ , en la estructura tipo brucita que presenta este compuesto.

En la figura 3.13 se muestran los difractogramas correspondientes a sólidos obtenidos de la resina pre-calcinada, y molido, que se obtiene del desarrollo del método Pechini. Estos difractogramas corresponden a muestras sólidas que contienen diferente concentración de praseodimio y/o cobalto; las muestras presentan fases bien cristalizadas. Aunque aún no se han podido identificar la totalidad las fases cristalinas presentes en estas muestras es evidente que la fase mayoritaria, a la que corresponde el pico más intenso, es el  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Para la determinación de las otras fases cristalinas presentes se debe considerar que, durante las etapas iniciales del proceso, se conforman compuestos orgánicos principalmente citratos de (Zn-Pr) o citratos de (Zn-Pr-Co), al igual que sucede en otros sistemas <sup>[45]</sup>; posteriormente se formarían oxicarbonatos, durante el calentamiento de la muestra, del tipo,  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_6$  (JCPDS 19-1458).

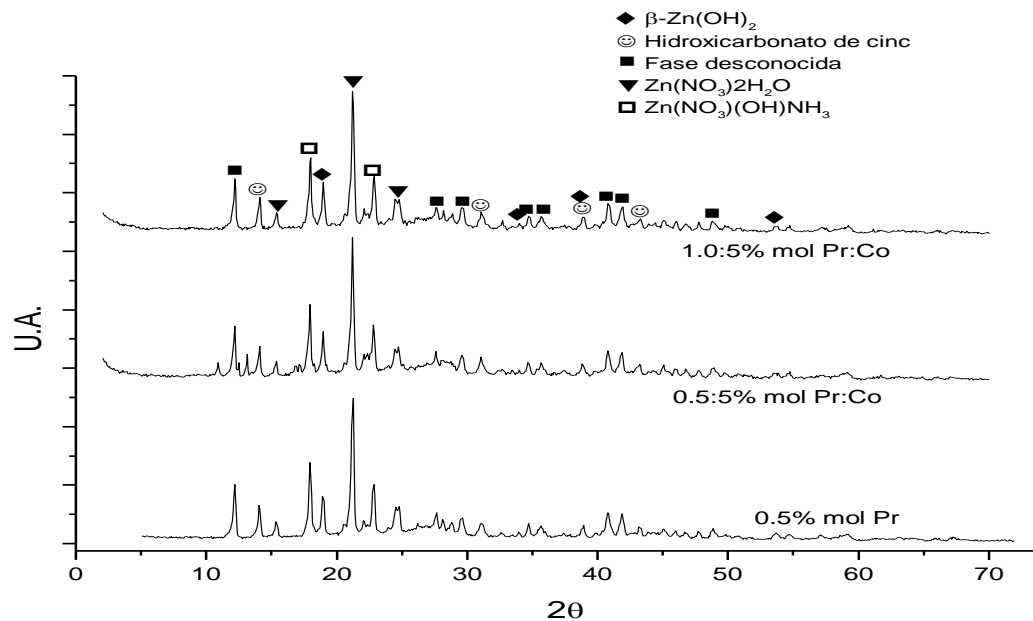


Figura 3.13 Difractogramas de rayos X correspondientes a polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co obtenido por el método Pechini.

En la figura 3.14 se observan los difractogramas correspondientes a muestras sometidas a tres procesos de re-dispersión, envejecimiento y tratamiento en rotaevaporador, tanto en agua, (figura 3.14(b)), como en etanol, (figura 3.14(b)). Independiente de la naturaleza del solvente, al final del proceso, la única fase presente en el polvo cerámico obtenido es cincita bien cristalizada.

Considerando los resultados que indica la figura 3.14, la interacción entre el etanol y el agua con las partículas coloides presentes en el sistema, y el tratamiento térmico al que se someten las muestras durante el proceso, se debe favorecer la re-cristalización de partículas de ZnO dopadas con cobalto, y la presencia de óxido de praseodimio como aditivo. Por lo tanto, el desgaste químico de los coloides, constituidos principalmente por compuestos de cinc, ocasionado por el solvente, genera el desprendimiento de  $Zn^{2+}$  y complejos de cinc que favorecerían la formación del ZnO; adicionalmente la difusión del cobalto y el praseodimio serían otros fenómenos fisicoquímicos importantes durante la síntesis por co-precipitación.

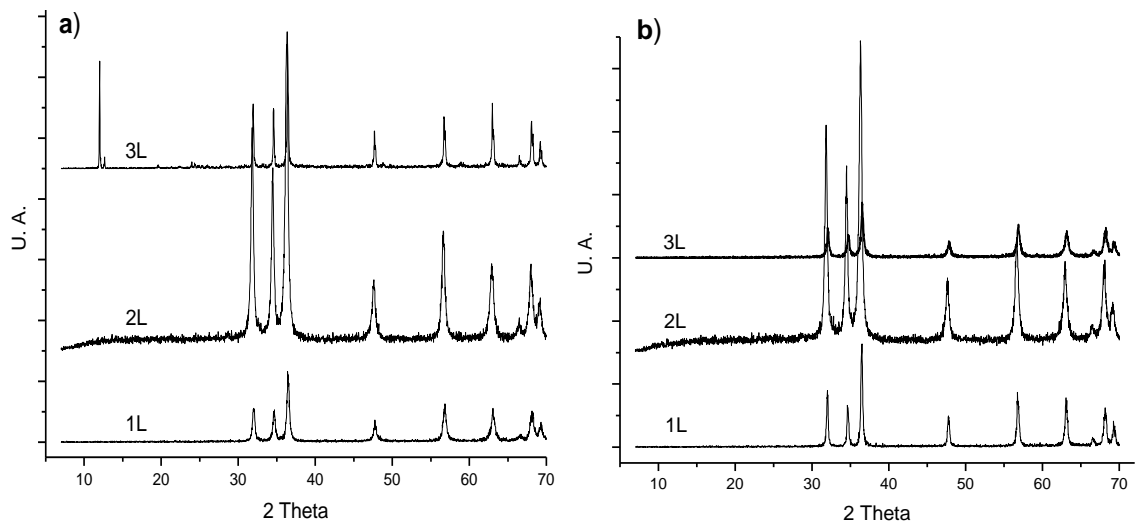


Figura 3.14 Difractogramas de rayos X de sólidos obtenidos del sistema Zn-Pr-Co por procesos de lavado y re-dispersión en (a) etanol y en (b) agua.

### 3.1.3.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD)

Con el fin de conocer el efecto de los tratamientos térmicos sobre muestras sólidas obtenidas por los métodos de co-precipitación y precursor polimérico, y determinar las temperaturas más adecuadas para realizar el tratamiento térmico, se realizaron ensayos de análisis térmico diferencial, ATD, cuyos resultados se indican en las figuras 3.15 y 3.17.

La figura 3.15(a) presenta las curvas de ATD correspondientes a muestras sólidas obtenidas a través del método de co-precipitación variando la concentración de praseodimio. La figura 3.15(a) muestra, para ambas curvas, un solo pico exotérmico  $\sim 320^\circ\text{C}$  que debe corresponder a la oxidación de la fase orgánica de compuestos presentes en la muestra, figura 3.12, y la simultánea iniciación de la cristalización de la cincita ZnO. En las ecuaciones 3.26 a 3.33 se indican las reacciones que pueden ocurrir en el sistema durante el tratamiento térmico. Según la literatura <sup>[46]</sup>, la oxidación del acetato de cinc genera una reacción exotérmica a  $\sim 325^\circ\text{C}$  que corresponde al único pico en la figura 3.15(a). Este pico debe contener, además, información sobre las reacciones indicadas en las ecuaciones 3.26 y 3.27, que también pueden ocurrir durante el tratamiento y que corresponden a la descomposición de los compuestos que existen en las muestras según los resultados de DRX.

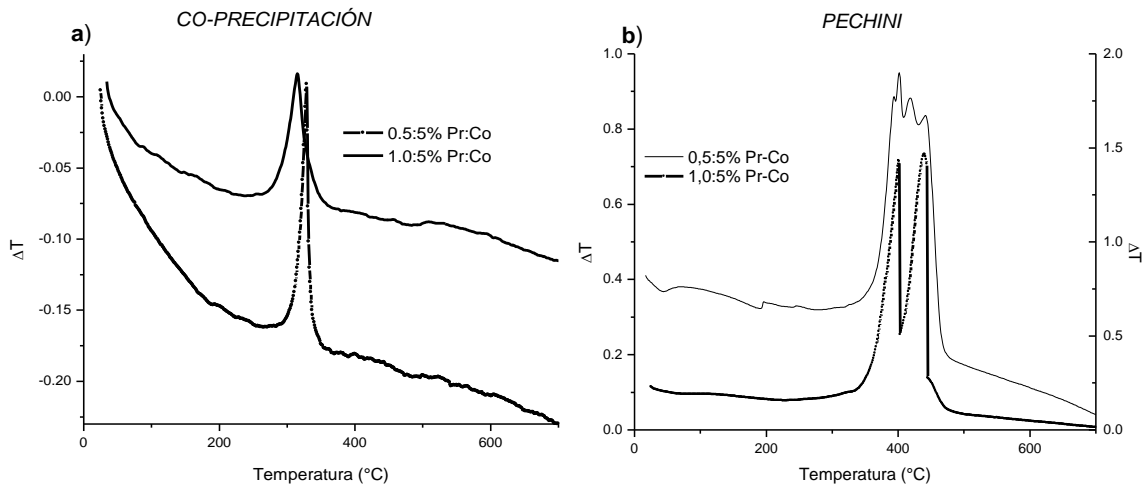
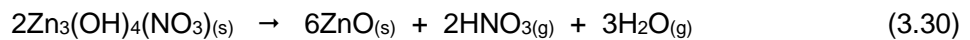
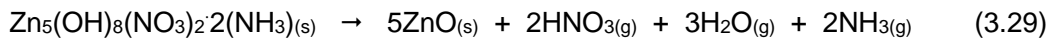
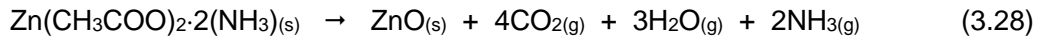
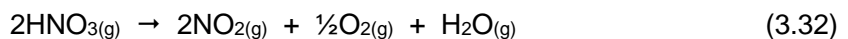


Figura 3.15 Curvas de ATD correspondientes a muestras en polvo obtenidas por (a) coprecipitación y (b) método Pechini básico.



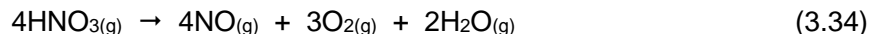
Hay que destacar en esta curva la variación de la línea base lo que pone en evidencia el cambio que sufre el empaquetamiento de los polvos cerámicos, principalmente por la sinterización de las partículas finas, ocasionando diferencias entre la difusividad térmica de la muestra y el material de referencia.

Las reacciones 3.29 a 3.31, muestran la degradación de los nitratos que conducen a la formación de ácido nítrico, ( $\text{HNO}_3$ ), este ácido en estado gaseoso puede descomponerse fácilmente de acuerdo a las siguientes reacciones:

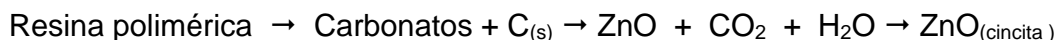




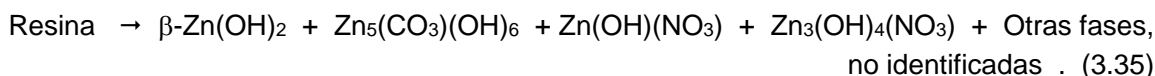
Reacción global:



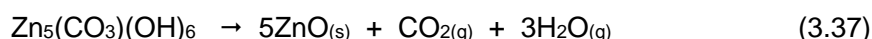
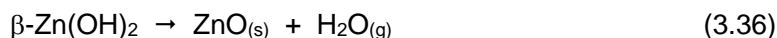
La figura 3.16(b) muestra las curvas de ATD correspondientes a polvos cerámicos obtenidos por el método de precursor polimérico variando la concentración de praseodimio y manteniendo constante la concentración de cobalto. La presencia de varios picos exotérmicos para la concentración 0.5:5% mol Pr:Co indica que, además de la transformación de los compuestos intermedios de ZnO determinados por DRX ocurren otros procesos como descomposición de los compuestos, combustión de la parte orgánica y cristalización del ZnO, procesos que pueden ocurrir a temperaturas de  $\sim 400^\circ$ ,  $\sim 420^\circ$  y  $\sim 440^\circ$  C, respectivamente. De acuerdo a la figura 3.15(b), el segundo proceso, indicado anteriormente, ocurre en forma simultánea con el último al aumentar la concentración de Pr. La presencia de dos picos exotérmicos indica que el proceso de transformación ocurre en dos etapas que se puede esquematizar de manera general así:



Considerando que las fases identificadas por difracción de rayos X, que existen en los compuestos, son  $\beta$ -hidróxido de cinc, hidroxicarbonato de cinc, nitratos e hidroxinitratos de cinc, y adicionalmente fases no identificadas es posible plantear una reacción que ilustre de manera general la producción de estos compuestos a partir de la resina polimérica sometida a pre-calcinación a una temperatura de  $200^\circ$  C; tal reacción sería:



La descomposición de los nitratos e hidronitratos ocurrirían tal como se indican en las ecuaciones (3.32) y (3.33). Las reacciones indicadas en las ecuaciones (3.36) a (3.37), muestra las posibles transformaciones de las especies  $\beta\text{-Zn(OH)}_2$  y  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_6$  a  $\text{ZnO}$  [44]:



La reacción correspondiente a la ecuación (3.37) debe ocurrir a una mayor temperatura que la reacción de la ecuación (3.35)

Indudablemente, la concentración de praseodimio tiene un efecto notorio en las curvas de ATD obtenidas por el método Pechini, tal como se observa en la curva 3.15(b). Para el método de co-precipitación controlada, la influencia de la concentración de praseodimio es insignificante.

La figura 3.16 compara el efecto de la presencia del cobalto en las muestras en polvo, obtenidas por los métodos de co-precipitación controlada y precursor polimérico, con relación al tratamiento térmico. En la figura 3.16(a), la curva correspondiente a la muestra obtenida por co-precipitación y que contiene una concentración 0.5% en moles praseodimio, muestra un comportamiento muy irregular. Se utilizó otra atmósfera para realizar el ensayo, atmósfera reductora, pero el resultado fue similar. La curva, en la misma figura, correspondiente a la concentración de 0.5% en moles praseodimio obtenida por Pechini muestra que a  $\sim 390^{\circ}\text{C}$  comienzan los procesos que se han descrito previamente (ecuaciones 3.27, 3.28 y 3.29); el pico intenso a  $\sim 480^{\circ}\text{C}$  representa principalmente la consolidación de la cristalización de la fase cincita.

En la figura 3.16(b) se comparan los métodos empleados para sintetizar la muestra con concentración 0.5:5% en moles de Pr:Co con relación al comportamiento térmico de cada polvo cerámico. En ella se observa un único pico a  $\sim 320^{\circ}\text{C}$ , para la muestra obtenida por co-precipitación y tres picos exotérmicos, por encima de  $\sim 400^{\circ}\text{C}$ , para la muestra obtenida por el método Pechini; para ambos casos los procesos fisicoquímicos relacionados con estos picos se han descritos anteriormente, (ver las reacciones de las ecuaciones 3.27, 3.28 y 3.29). De acuerdo a estos resultados, el material de interés se obtiene a más baja temperatura en el método de co-precipitación que en el de Pechini. En general, la incorporación de cobalto a la matriz de ZnO en los métodos utilizados ocasiona cambios drásticos en el comportamiento térmico de las muestras. Estos cambios pueden estar relacionados con el cambio del estado de oxidación del cobalto, la difusión del cobalto a través de la red de ZnO y posterior sustitución del Zn por el Co, entre otros posibles fenómenos.



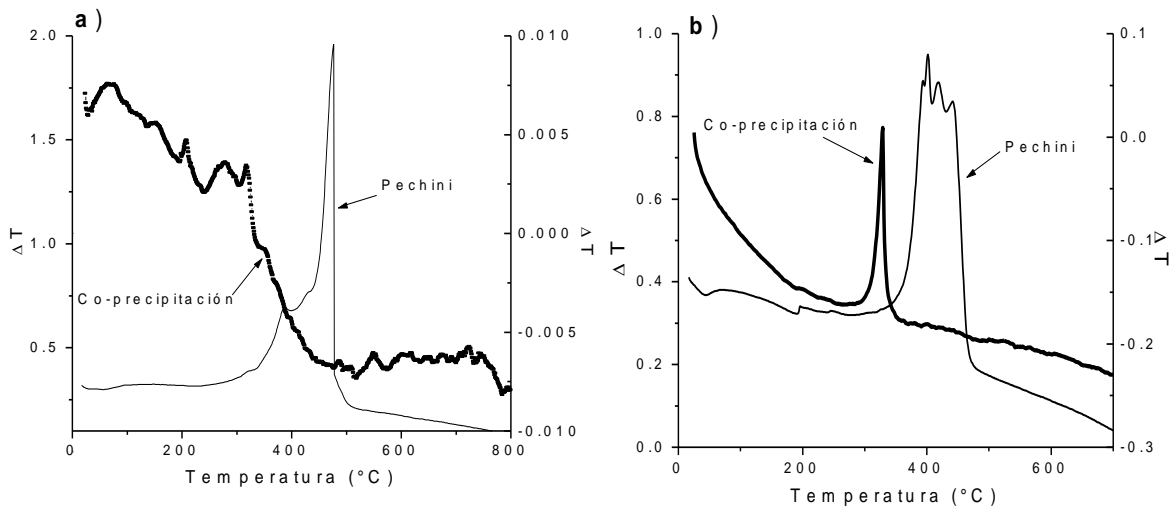


Figura 3.16 Curvas de ATD del polvo cerámico del sistema Zn-Pr-Co, (a) composición 0.5% en moles de Pr y (b) composición 0.5% en moles de Pr-5% en moles de Co.

La figura 3.17 muestra el efecto de la adición del cobalto sobre el comportamiento térmico de las muestras obtenidas por el método de co-precipitación. Como se observa, el cobalto favorece un mejor comportamiento de la muestra frente a la acción de la temperatura; ocurre un proceso muy bien definido de oxidación de la parte orgánica y conformación de la cincita.

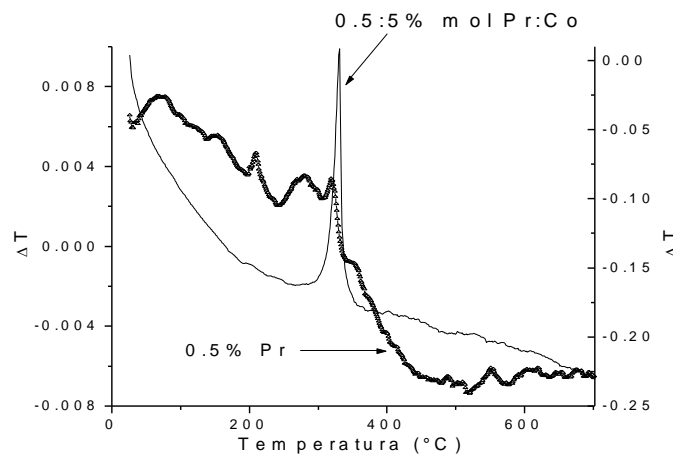


Figura 3.17 Curvas de ATD correspondientes a muestras en polvo obtenidas por el método de co-precipitación.

En general, para las muestras obtenidas por el método de co-precipitación la transformación térmica de los compuestos intermedios a la fase cincita de ZnO ocurre a menor temperatura que para las muestras obtenidas por Pechini, y de una manera más evidente cuando tiene cobalto como aditivo. Para las muestras que contienen exclusivamente praseodimio el comportamiento es irregular en los dos métodos

usados, pero presenta un mejor comportamiento cuando el polvo cerámico es obtenido por el método de precursor polimérico.

### **3.1.3.3. Caracterización de la morfología y tamaño de partícula de los polvos cerámicos obtenidos.**

La figura 3.18(a) corresponde a la distribución del tamaño de partícula de una muestra obtenida por el método Pechini; en ella se observa un valor medio de tamaño de partícula de  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Por la forma de la curva se puede inducir la presencia de aglomerados de partículas primarias, de tamaño nanométrico, como se ve claramente en la figura 3.19(a).

Para el método de co-precipitación controlada se obtiene una distribución de partícula, como la que se indica en la figura 3.18(b); esta distribución es claramente bimodal. La primera región, a bajos valores de tamaño de partícula, corresponde a partículas que presentan un tamaño promedio de  $\sim 1 \mu\text{m}$ . La segunda zona, altos valores de tamaño de partícula, corresponde a aglomerados de partículas con un tamaño promedio de  $\sim 50 \mu\text{m}$ . Estos resultados indican que a través del método de co-precipitación controlada se pueden producir partículas individuales y aglomerados, figura 3.19 (b) que de acuerdo al tamaño son menos reactivas que las obtenidas por el método Pechini.

En la figura 3.19 se muestran las micrografías obtenidas por MEB de los polvos cerámicos sintetizados. La figura 3.19(a) corresponde a polvos obtenidos por el método Pechini. Dado el pequeño tamaño de partícula que se obtiene a través de este método, la reactividad de las mismas es muy alta lo que ocasiona que, aún a temperaturas bajas de tratamiento se conformen enlaces sólidos entre las partículas, generando aglomerados duros, o agregados, difíciles de romper. Por otro lado, las partículas obtenidas por el método de co-precipitación, figura 3.19(b) son más grandes, por lo tanto menos reactivas y forma aglomerados blandos que se rompen fácilmente con una molienda.

Considerando los resultados obtenidos de distribución de tamaño de partícula y microscopia de barrido se puede afirmar que a través del método Pechini se pueden sintetizar partículas más reactivas, de tamaño nanométrico, que las partículas obtenidas por el método de co-precipitación.

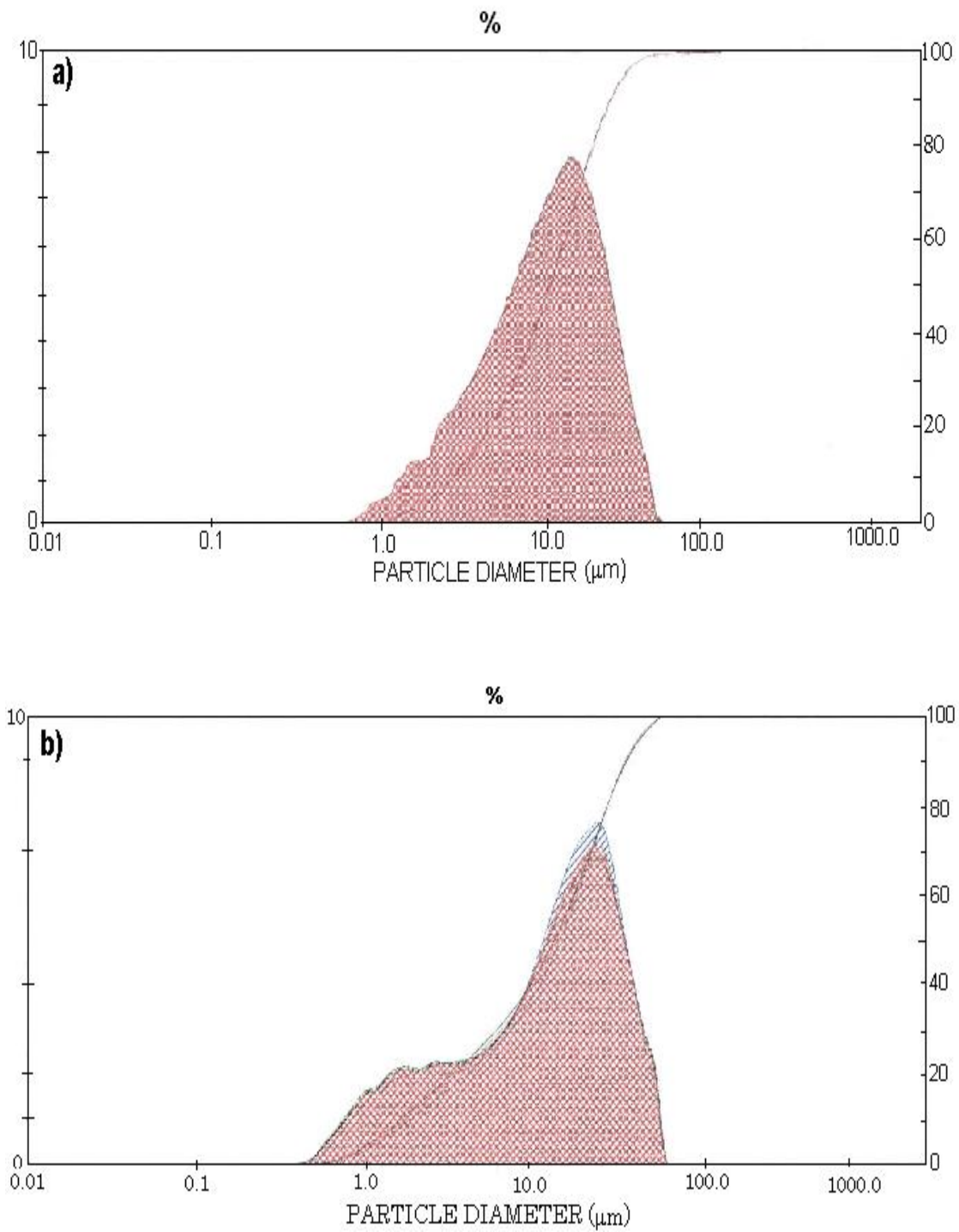


Figura 3.18 Distribución de tamaño de partícula de los polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co obtenido por (a) el método Pechini y (b) el método de Co-precipitación controlada.

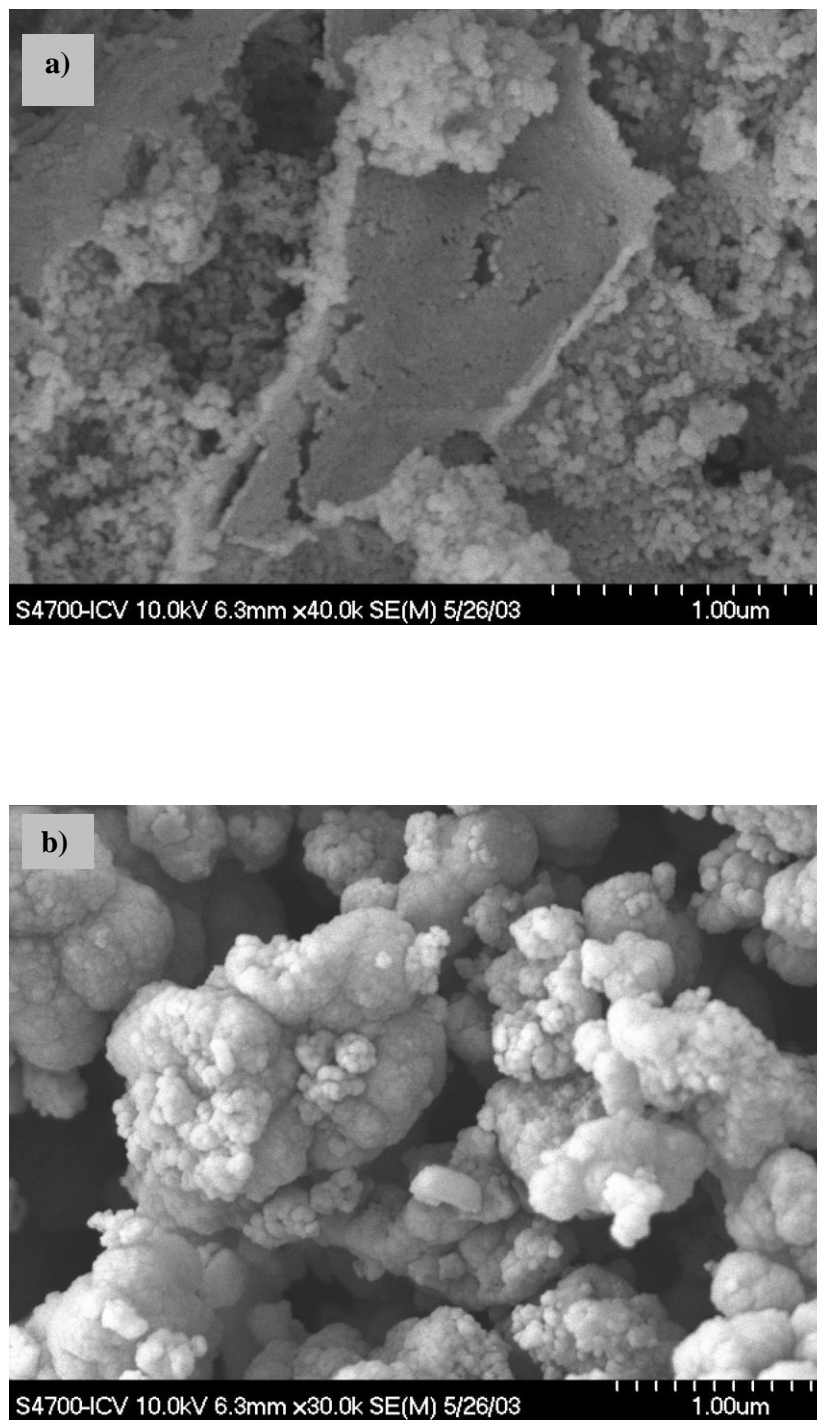


Figura 3.19 Micrografía de barrido del sistema Zn-Pr-Co en polvo obtenida por (a) el método Pechini y (b) método de co-precipitación

### 3.2. UN POSIBLE USO DE LOS POLVOS CERÁMICOS OBTENIDOS: MATERIA PRIMA PARA VARISTORES.

Finalmente con la materia prima obtenida se realizaron pruebas para la fabricación de desviadores de sobre-tensión (varistores), propuesta que está contemplada en otro trabajo de grado [47]. La figura 3.20 muestra las curvas I-V (corriente-voltaje) obtenidas para varistores conformados utilizando los polvos cerámicos sintetizados en este trabajo. Los varistores se sinterizaron a una temperatura de 1200° C durante dos horas. El método Pechini presenta la mejor respuesta eléctrica (I-V) donde la zona no-lineal es más “plana” y el voltaje de ruptura es bajo. El comportamiento eléctrico de los varistores obtenidos por el método de co-precipitación es diferente del varistor conformado con la materia prima obtenida por el método Pechini. Además, el solvente utilizado durante el proceso de re-dispersión EtOH o H<sub>2</sub>O, afecta los resultados eléctricos, obteniéndose un mejor comportamiento para los varistores que se conformaron utilizando polvos cerámicos “lavados” con etanol. En general, la materia prima obtenida por los métodos empleados, Pechini y Co-precipitación; permite obtener dispositivos que presentan un comportamiento varistor y dependiendo del proceso de síntesis pueden presentar mejores características eléctricas; este resultado pone en evidencia la íntima relación que existe entre las características de la materia prima, el procesamiento cerámico utilizado para obtener el material y las características físicas finales del dispositivo.

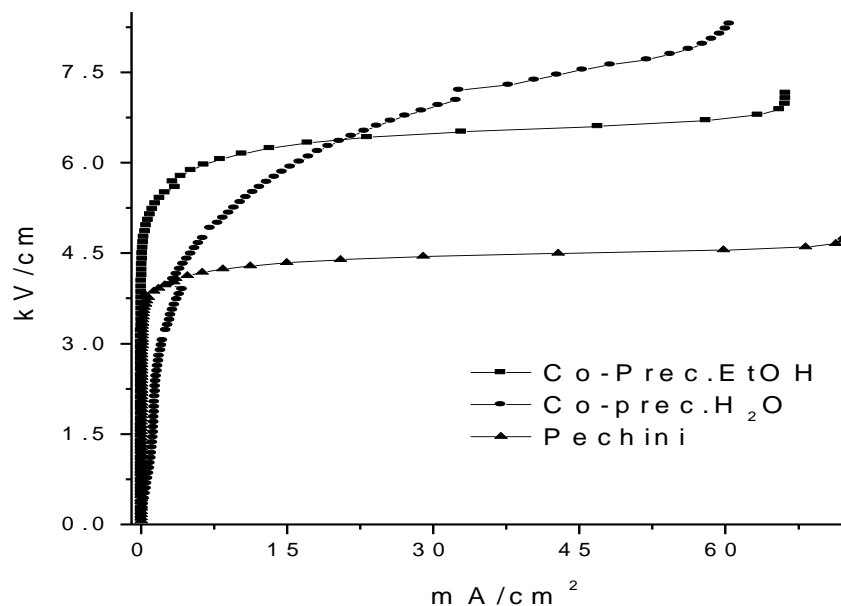


Figura 3.20. Curvas corriente-voltaje de varistores conformados utilizando el producto obtenido por los métodos de co-precipitación (H<sub>2</sub>O y EtOH) y Pechini.

# **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

1. Las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica, obtenidas en el presente trabajo para los sistemas estudiados, constituyen un muy adecuado elemento de control del proceso de síntesis para garantizar la reproducibilidad del mismo. Además, estas curvas permiten determinar las diferentes etapas del proceso y determinar lo que ocurre entre un fenómeno u otro. Es necesario trabajar más en este tema para realizar caracterización “*in situ*” del sistema y determinar de manera más precisa el desarrollo de las diferentes reacciones que ocurren en el seno de sistema que llevan a la formación de especies mono y polinucleares y a la conformación de la fase sólida.
2. Además de optimizar los parámetros de los procesos de síntesis, se estudiaron los principales fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante el proceso para poder tener un mayor conocimiento sobre los mecanismos de formación de las nanopartículas. En el proceso de co-precipitación la neutralización de especies generadoras de  $H^+$ , presencia de una condición amortiguadora de las soluciones debida a la presencia del ión acetato, procesos de hidrólisis y policondensación de especies presentes en los diferentes sistemas individuales, generación de partículas coloidales y por lo tanto de una fase sólida en el seno de la solución, constituida principalmente por complejos intermedios metaestables que favorecen la presencia de ZnO-cincita, son los procesos más relevantes durante la síntesis de los polvos cerámicos. Otros fenómenos ocurren durante el proceso térmico y las etapas de “lavado” y re-dispersión de la mezcla que conducen a la conformación de la materia prima del sistema (Zn-Pr-Co) a bajas temperaturas ( $\sim 350^\circ C$ ).
3. Los parámetros más importantes de los métodos de síntesis utilizados, co-precipitación controlada y precursor polimérico (Pechini), fueron rigurosamente controlados para obtener polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co con características pre-determinadas en composición química, pureza, morfología adecuada y un tamaño de partícula nanométrico, materia prima que al sinterizar adecuadamente presenta un comportamiento eléctrico tipo-varistor.
4. Se caracterizó la materia prima obtenida por los métodos de co-precipitación y Pechini utilizando difracción de rayos X, microscopia de barrido y distribución de tamaño de partícula. Los resultados indican que los polvos cerámicos presentan como fase cristalina única la cincita, ZnO, y que el cobalto puede

estar conformando una solución sólida con el cinc; el praseodimio puede constituir una fase adicional en muy pequeña cantidad.

5. El método de co-precipitación controlada permite la obtención de un polvo cerámico con características similares a las obtenidos por el método de precursor polimérico, aunque con mayor tamaño de partícula y aglomerados menos duros. Dada su reproducibilidad, las temperaturas bajas de síntesis y su menor costo hacen que éste presente más ventajas de proyección industrial frente al método Pechini.
6. Para la obtención de los polvos cerámicos utilizando el método de resina intermedia, o método Pechini modificado, se consideró el efecto de parámetros tales como concentración de los precursores (las mismas usadas para el método de Co-precipitación), pH del sistema, cantidad ácido cítrico y etilenglicol y la temperatura y el tiempo de los tratamientos térmicos sobre las características del polvo cerámico final.
7. Se han establecido dos metodologías para la síntesis de polvos cerámicos de Zn-Pr-Co, una materia prima cuyas características fisico-químicas se han determinado a lo largo de las diferentes etapas del proceso haciendo uso de difracción de rayos X, espectroscopias infrarroja y UV-Visible, análisis térmico y Microscopía de barrido.



**REFERENCIAS  
BIBLIOGRAFICAS**

**BIBLIOGRAFÍA**

- [1] GREENWOOD, N. N., y EARNSHAW, A., "**Chemistry of the elements**", Great Britain, Butterworth-Heinemann Ltd., 1995. p. 1290-1316, 1399-1411, 1429-1449.
- [2] **The New Enciclopedia Britanica**, Vol 9, Enciclopædia Britannica, Inc., 15<sup>th</sup> ed., 1995, USA, p. 666.
- [3] COTTON, F. A., y WILKINSON, G., "**Advanced Inorganic Chemistry. A comprehensive text**"; 5<sup>a</sup>.ed., New York, Wiley-Interscience, 1980, p. 567-1000.
- [4] KIRK, R. E., y OTHMER, D. F., "**Enciclopedia de Tecnología Química**", Tomo IV, 1<sup>a</sup> ed., UTEHA, México, 1962, p. 294, 633-34, 924-946.
- [5] **The New Enciclopedia Britanica**, Vol 3, Enciclopædia Britannica, Inc., 15<sup>th</sup> ed., 1995, USA. P. 411.
- [6] **The New Enciclopedia Britanica**, Vol 12, Enciclopædia Britannica, Inc., 15<sup>th</sup> ed., 1995, USA. p. 918.
- [7] GUPTA, T. K., "Application of Zinc Oxide", **J. Am. Ceram. Soc.**, 73[7] 1817-1840(1990).
- [8] **The New Enciclopedia Britanica**, Vol 23, Enciclopædia Britannica, Inc., 15<sup>th</sup> ed., 1995, USA. p. 623-24.
- [9] JAYARAM, V., RAJKUMAR, J., y RANI, B. S., "Synthesis of Metastable Wurtzite-based Zinc Oxide-Cobalt(II) Oxide Solid Solutions by spray Pyrolysis", **J. Am. Ceram. Soc.**, 82[2] 473-476(1999).
- [10] KIRK, R. E., y OTHMER, D. F., "**Enciclopedia de Tecnología Química**", Tomo X, 1<sup>a</sup> ed., UTEHA, México, 1962, p. 767-799.
- [11] MUKAE, K., "Zinc oxide varistors with praseodymium oxide", **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 66[9], 1329-1331(1987).

- [12] **The New Enciclopedia Britanica**, Vol 21, Enciclopædia Britannica, Inc., 15<sup>th</sup> ed., 1995, USA. p. 457.
- [13] GANGULI, D., y CHATTERJEE, M., **Ceramic Powder Preparation a Handbook**. Kluwer academic Publishers, 1997, USA, p. 107-110.
- [14] SONDER, E., QUINBY, T.C., y KINSER, D. L., "ZnO Varistors made from powder produced using a Urea process". **Am. Ceram Soc. Bull.**, 65[4] 665-68(1986).
- [15] SOSSINA, H. M., y DAVID J. W., "Aqueous Preparation of Spherical Zinc Oxide Powder for varistor Application", **J. Am. Ceram. Soc.**, 72[10], 2004-2008 (1989).
- [16] HISHITA, S. Y., SHIRASAKI, Y. S-I, "Zinc oxide Varistors made from powders prepared by amine processing". **J. Am. Ceram. Soc.**, 72[2], 338-40(1989).
- [17] RODRIGUEZ-PAÉZ, J. E., CABALLERO, A. C., VILLEGAS, M., y MOURE, C., "Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles". **J. Eur. Ceram. Soc.**, 21, 925-30(2001).
- [18] HOHENBERGER G., y TOMANDL G., "Sol-gel processing of varistor powders", **J. Mater. Res.**, 7[3] 546-48(1992).
- [19] MATIJEVIC, E., "Preparation and characterization of monodispersed metal hydrous oxide sols", **Progr. Colloid & Polymer Sci.**, 61, 24-36(1976).
- [20] JOLIVET, J., **Metal oxide chemistry and Synthesis**, John Wiley & Sons, Ltd., 2000.
- [21] PARFITT, G. D., **Dispersion of Powders in Liquids. With special reference to pigments**, 3<sup>th</sup> ed., edit. Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986, p. 206-268.
- [22] RODRIGUEZ-PAÉZ, J. E., "Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación", **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.**, 40[3] 173-184(2001).
- [23] NIELSEN, A. E., "Precipitación", **Croat. Chem. Acta.**, 42[2] 319-333(1972).
- [24] TEŽÁK, B., "Coulombic and Stereochemical Factors of Colloid Stability of Precipitating Systems", **Disc. Faraday Soc.**, 42,175, pág. 175-186(1966).

- [25] WALTON, A. G., ***The formation and properties of precipitates***, Robert E. Krieger Publishing Company, 1979.
- [26] EDWARD, J. A., SAKKA, S., KLEIN, L. C., "Polymerized complex route to the synthesis of multicomponent oxides". ***Sol-gel Science and technology. Ceramic Transactions.***, 55(1995).
- [27] Pechini, M. P., ***U.S. Patent***, N° 3, 333, 697, July(1967).
- [28] SKOOG, D. A., ***Principios de Análisis Instrumental***, 5a ed., McGraw-Hill, España, 2001, p. 297-298, 353-366, 410-412, 435-449, 592-597, 867-870.
- [29] MACKENCIE, R. C., ***Differential Thermal Analysis, Fundamental Aspects***, ed. Academic Press, Great Britain, 1970, p. 3, 12-14, 32-33.
- [30] GRUNDY, P. J., y JONES G. A., ***Electron Microscopy in the study of Materials***, ed. J. W. Arrowsmith, Ltd., Great Britain, 1976, p. 98-124.
- [31] LIVAGE J., HENRY M., SANCHEZ C., Sol - gel Chemistry of transition metal oxides, ***prog. Solid St. chem.***, vol.18, ,p. 259-341(1988)
- [32] ÁVILA, H., CRUZ, A. M., VILLEGAS, M., . CABALLERO, A. C., RODRÍGUEZ – PÁEZ, J. E. "Estudio Comparativo de dos Métodos de Síntesis para la Obtención de Polvos Cerámicos de ZnO - Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CoO", ***Bol. Soc. Ceram. y Vidr.***, aceptado para publicación (2003).
- [33] CROW D. R., ***Principles and applications of electrochemistry***, Blackie Academic & Professional, 1994.
- [34] PEREZ, S. V., ***Química de las disoluciones, diagramas y cálculos gráficos***, Alambra, S. A., España, 1989.
- [35] EDWARDS, D. A., y HAYWARD, R. N., "Transition metal acetates", ***Can. J. Chem.*** 46, 170(1968).
- [36] PRETSCH, E., CLERC, T., SEIBL, J., y SIMON, W., ***Tables of Spectral data for structure determination of organic compounds***, 2a. ed., Springer-Verlog, Berlin Heidelberg, 1989.

- [37] SUTTON, D., **“Espectros electrónicos de complejos de los metales de transición”**, ed. Reverté, S.A., España, 1975.
- [38] NAKAMOTO K., ***Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds***, Part A, John Wiley & sons, Inc, 5a ed. (1997).
- [39] DOEUFF, S., LIVAGE J., HENRY M., y SANCHEZ C., “Hydrolysis of titanium Alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid”, ***J. Non-Cryst. Solids***. 89, 206-216(1987).
- [40] STUMM, W., **“Chemistry of the Solid-Water interfase”**, John Wiley & Sons, Inc, 1992.
- [41] BUTLER, I. S., HARROD, J. F., **“Química inorgánica, principios y aplicaciones”**, Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., USA, 1992, p. 160-61, 244, 553.
- [42] VIDAL, K. A., **“Determinación de complejos intermedios cinc en el sistema  $Zn(CH_3COO)_2-NH_4OH-H_2O$  durante la síntesis de  $ZnO$ ”**, Trabajo de grado, Universidad del Cauca, 2003.
- [43] KAWAI A., SUGAHARA Y. “Preparation of zinc oxide Powders from 2-dimensional hydroxide -zinc complexes of basic zinc acetate, chloride and nitrate”, ***Ceramic powder science IV, Ceramic transactions*** Vol. 22, Ed. Hirano G. L. Messing, H. Hausner. *The American Ceramic Society*, 75-80 (1991)
- [44] AUFFREDIC J. P., LOUER D., “Etude Thermodynamique de la decomposition thermique des hydroxinitrates de zinc”, ***J. Solid State Chem.***, 46, 245-252(1983).
- [45] HENNINGS, D., y MAYR, W., “Thermal decomposition of (BaTi) citrates into Barium titanate”, ***J. Solid. State Chem.***, 26, 329-338(1978).
- [46] GARDNER, T. J., SPROSON, D. W., MESSING, G. L., “Precursor chemistry effects on development of particulate morphology during evaporative decomposition of solutions”, ***Mat. Res. Soc. Symp. Proc.***, Vol 32 (1984) Published by Elsevier Science Publishing Co., Inc.

- [47] CRUZ, A. M., "**Obtención de varistores del sistema cinc-praseodimio-cobalto**", Trabajo de grado, Universidad del Cauca, 2003.

**ANEXOS**

## 1. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

El trabajo de investigación ha sido presentado en tres eventos de carácter investigativo:

**Evento:** I Congreso de Materiales y II encuentro Nacional de Ciencia y tecnología de Materiales.

**Lugar y fecha:** Bucaramanga, 1 – 5 de noviembre de 2001.

**Título:** Obtención de Varistores de Oxido de Cinc con Oxido de Praseodimio y Cobalto. A. M. Cruz, H. Ávila, M. S. Castro, J. E. Rodríguez – Páez.

**Modalidad:** Póster.

**Evento:** IV Feria Empresarial Universidad del Cauca.

**Lugar y fecha:** Popayán, Noviembre 28 y 29 de 2002.

**Título:** Obtención de varistores del sistema Zn – Pr – Co. H. Ávila, A. M. Cruz, J. E. Rodríguez – Páez.

**Modalidad:** Exposición.

**Evento:** VI Reunión Nacional de Electrocerámica y V Conferencia Iberoamericana.

**Lugar y Fecha:** Castellón – España, Universidad Jaume I, 19 – 21 de junio de 2003.

**Título:** Estudio Comparativo de dos Métodos de Síntesis para la Obtención de Polvos Cerámicos de ZnO - Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CoO. H. Ávila, A. M. Cruz, A. C. Caballero, M. Villegas, J. E. Rodríguez – Páez.

**Modalidad:** Póster

Además se cuenta con dos publicaciones en revistas internacionales sobre materiales y una tercera publicación está en trámite de publicación.

- A. M. Cruz, H. Ávila, M. S. Castro, J. E. Rodríguez-Páez, “Síntesis de Cerámicos de ZnO dopados con praseodimio y cobalto”, Mat. Res. 6 [2] 211 – 217 (2003).
- H. Ávila, A. M. Cruz, M. Villegas, A. C. Caballero, J. E. Rodríguez – Páez, “Estudio Comparativo de dos Métodos de Síntesis para la Obtención de Polvos Cerámicos de ZnO - Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CoO”, Bol. Soc. Ceram. y Vidr., aceptado para publicación (2003).



- 
- A. M. Cruz, H. Ávila, M. Villegas, A. C. Caballero, J. E. Rodríguez – Páez, “Efecto del Método de Síntesis de la Materia Prima Sobre la Micro-estructura y Propiedades Eléctricas de los varistores del sistema Zn – Pr – Co”, Bol. Soc. Ceram. y Vidr., enviado para publicación (2003).

## 2. FUTUROS TRABAJOS

El trabajo de investigación sobre varistores del sistema Zn – Pr – Co, presentado en este documento fue una visión general sobre la síntesis y caracterización de materia prima para la elaboración de desviadores de sobretensión (varistores), pero existen muchos aspectos en los que se podría profundizar más con el fin de optimizar la obtención, pensando principalmente en las características eléctricas finales de los dispositivos.

A continuación se presentan una serie de propuestas de estudio de acuerdo a los resultados obtenidos de esta investigación:

### **Estudio más profundo del comportamiento de cada una de los elementos utilizados en este trabajo**

Dado que el cobalto es un elemento estratégico (aplicado en muchas áreas) y su estudio es amplio; se debe profundizar los conocimientos aportados por este trabajo. Es evidente que hay muy poca información sobre los compuestos generados por los métodos empleados, por ello es importante ahondar específicamente en este elemento. En el caso del praseodimio, la información puntual sobre este elemento es muy escasa, por lo tanto, cualquier estudio que se haga referente a este lantánido es valiosa.

### ***Estudio sobre la naturaleza del gel que se conforma durante el método de coprecipitación controlada:***

Durante el desarrollo de la parte experimental se mencionó la aparición de un gel transparente y viscoso al someter las muestras obtenidas por el método de coprecipitación a un tratamiento en rotavapor, pero la naturaleza de este gel no fue objeto de estudio en el presente trabajo. Sería importante determinar los complejos presentes en el gel, analizar si el uso de acetatos como precursores hace que el gel se forme con estas características o por el contrario su formación depende de las

variables involucradas en el secado, tales como la temperatura o el número de revoluciones utilizadas, etc.

***Estudio de los compuestos formados con los tratamientos térmicos derivados de la información dada por las curvas de ATD.***

Las curvas de ATD han proporcionado información sobre la evolución de los polvos cerámicos sometidos a un rango de temperatura para obtener la fase cristalina ZnO. Los picos exotérmicos y la dependencia de la concentración de los elementos utilizados debería profundizarse, para plantear los fenómenos y efectos de los elementos en las reacciones que allí están ocurriendo. Esta técnica de análisis debe complementarse con otras técnicas térmicas, tales como termogravimetría (TG); para obtener más información de los procesos.