

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

ESCUELA DE POSGRADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS

**OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS MEDIANTE EL MÉTODO DE
PRECIPITACIÓN CONTROLADA: CARACTERIZACIÓN E
INCORPORACIÓN EN MATRICES TERMOESTABLES**

**TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE MAGÍSTER (M.Sc.) EN
MATERIALES, DISEÑO Y PRODUCCIÓN**

ING. CARLOS WIME DÍAZ CAMPOVERDE

DIRECTOR: VÍCTOR GUERRERO, PH.D.

QUITO, MARZO DE 2007

© Escuela Politécnica Nacional 2007

Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Carlos Wime Díaz Campoverde, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.

Ing. Carlos Wime Díaz Campoverde

CERTIFICACIÓN

Certifico que el siguiente trabajo fue realizado en su totalidad por el Sr. Ing. Carlos Wime Díaz Campoverde como requerimiento parcial a la obtención del título de Magíster en Materiales, Diseño y Producción.

Víctor H. Guerrero, Ph.D.

DIRECTOR DE TESIS

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto: “Síntesis de Nanopartículas Cerámicas para la Obtención de Materiales Compuestos de Matriz Polimérica”, que se ejecuta en el Departamento de Materiales de la Escuela Politécnica Nacional.

AGRADECIMIENTO

Al Dr. Víctor Guerrero, por su dirección y ayuda, fundamentales para culminar este proyecto.

A los doctores Francisco Cadena y Luis Lascano, por su valiosa colaboración y ayuda.

Al M.Sc. Francisco Quiroz, por su colaboración al momento de utilizar los equipos del CIAP.

Al Quím. Iván Chango, por su valiosa guía y acertados consejos, además de amigo, un gran profesional.

A la Ing. Mariela Sánchez, por ser parte fundamental en este trabajo, su colaboración y conocimientos fueron valiosos.

A todos los miembros del CIAP, por su valiosa ayuda.

A la Sra. Ruth Tapia y a los integrantes del Laboratorio de Cerámica de la Escuela Politécnica Nacional.

Al Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional, y en especial a la Ing. Alicia Guevara, por su contribución en los análisis de DRX.

Al Dr. Jorge Enríquez Rodríguez del Departamento de Física de la Universidad del Cauca (Popayán-Colombia), por su colaboración con la caracterización morfológica de las muestras.

A la Dra. Marina Villegas del Departamento de Electrocerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, por su ayuda en la caracterización de las muestras enviadas

A las señoras Gloria Castellanos, Laura Paredes y Sara Garzón por su gran ayuda y constante apoyo.

DEDICATORIA

El presente trabajo está dedicado a toda mi familia, en especial a mi padre José y a mi madre Elba, su ejemplo de constancia, dedicación y trabajo me han ayudado a lograr esta meta.

A mi hermana Yenni Laurita, que siempre ha estado a mi lado apoyándome y dirigiendo mi camino.

RESUMEN

A medida que la sociedad avanza, se ha hecho necesaria la investigación sobre nuevos materiales que se puedan emplear en aplicaciones tales como catalizadores, sensores, revestimientos superficiales, etc. Muchas de estas aplicaciones demandan la utilización de polvos cerámicos con propiedades particulares que puedan satisfacer determinados requerimientos. Es por ello que se ha buscado desarrollar procesos que mejoren las propiedades de los polvos cerámicos existentes. Entre estos procesos se encuentran aquellos que permiten obtener óxidos nanoparticulados con estructuras y composiciones específicas. Uno de estos procesos consiste en la precipitación de una fase sólida en un líquido con miras a obtener polvos de dimensiones nanométricas. Si en estos polvos se sustituye además un átomo de la red cristalina por un átomo extraño al material principal, se puede obtener nanopolvos cerámicos con novedosas y útiles propiedades eléctricas, mecánicas o químicas.

En este trabajo se ha sintetizado polvo cerámico de óxido de circonio con calcio por el método de precipitación controlada. Para la síntesis de los polvos cerámicos se han utilizado oxocloruro de circonio, acetato de calcio, ácido nítrico e hidróxido de amonio. La cantidad de calcio en los sistemas sintetizados fue de 20 y 15% molar.

El polvo cerámico obtenido se sometió a un tratamiento térmico a 900°C durante 2 h y su caracterización se realizó utilizando espectroscopía de infrarrojo para determinar grupos funcionales, difracción de rayos X para la estructura cristalina, y microscopía electrónica de barrido para determinar el tamaño y la morfología de las partículas obtenidas. De la caracterización de los polvos cerámicos se determinó que se obtuvieron los compuestos $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$ y $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ de estructura cristalina cúbica, con tamaño de partícula de 2 y 3 μm y aglomerados con tamaño promedio de 40 μm .

Además de sintetizar partículas cerámicas, en este proyecto se incorporaron volúmenes de 2 y 4% de nanopartículas sintetizadas por el método de Pechini a

una matriz epóxica. El objetivo fue formular un revestimiento anticorrosivo utilizando la incorporación in-situ, con la cual se obtiene una buena interacción entre nanopartículas y polímero. El revestimiento formulado fue aplicado sobre placas de acero, mismas que, una vez revestidas, se introdujeron en una solución salina. En esta solución se evaluó el grado de corrosión producido sobre la superficie de las placas y los efectos en el revestimiento.

Al evaluar los efectos corrosivos de la solución salina sobre las placas metálicas revestidas se logró establecer que la adición de las nanopartículas cerámicas inhibe la presencia de corrosión en la superficie metálica de la placa, incluso luego de haber transcurrido 40 días de inmersión. Las placas que no contaban con un revestimiento que incorpora nanopartículas presentaron un comportamiento muy diferente al de las placas revestidas únicamente con polímeros. En estas, el efecto corrosivo en la superficie metálica se evidenció a los pocos días de inmersión y su avance fue muy notorio en cada observación.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABLAS	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS	xviii
CAPÍTULO 1. NANOPARTÍCULAS	4
1.1 DEFINICIÓN	4
1.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS	5
1.3 PRINCIPIOS FÍSICO-QUÍMICOS EN EL PROCESO DE PRECIPITACIÓN	7
1.3.1 ETAPAS DE LA PRECIPITACIÓN	7
1.3.1.1 Formación de los núcleos	7
1.3.1.1.1 Nucleación homogénea	9
1.3.1.1.2 Nucleación heterogénea	11
1.3.2 CRECIMIENTO DE LOS CRISTALES	11
1.3.3 FLOCULACIÓN	13
1.3.4 EFECTO DEL DISOLVENTE	14
1.3.5 MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS PRECIPITADAS	154514
1.4 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA (MPC)	15
CAPÍTULO 2. POLÍMEROS Y NANOCOMPUESTOS	22
2.1 POLÍMEROS, CLASIFICACIÓN Y PROPIEDADES	22
2.1.1 SEGÚN SU ORIGEN	22
2.1.2 SEGÚN SUS PROPIEDADES	23
2.1.3 CUALIDADES DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS	24
2.2 ADITIVOS Y REFUERZOS	25
2.2.1 ADITIVOS	25
2.2.2 REFUERZOS	272726
2.3 NANOCOMPUESTOS	27
2.4 MÉTODOS DE INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	28

2.5	PROPIEDADES DE LOS NANOCOMPUESTOS	<u>312930</u>
2.5.1	BARRERA CONTRA GASES	<u>312934</u>
2.5.2	RESISTENCIA MECÁNICA	<u>332932</u>
2.6	RECUBRIMIENTOS	<u>342934</u>
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN		<u>362935</u>
3.2	OBJETIVOS	<u>372936</u>
3.2.1	OBJETIVO GENERAL	<u>372936</u>
3.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	<u>372936</u>
3.3	ESTRATEGIA METODOLÓGICA	<u>382937</u>
3.3.1	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CIRCONIO CON CALCIO	<u>382937</u>
3.3.2	OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS	<u>392938</u>
3.3.2.1	Primer tipo de procesamiento de polvos cerámicos	<u>392938</u>
3.3.2.2	Segundo tipo de procesamiento de polvos cerámicos.	<u>412940</u>
3.3.3	INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS A UN POLÍMERO TERMOESTABLE	<u>452944</u>
3.4	EQUIPOS Y REACTIVOS DE LABORATORIO UTILIZADOS	<u>482948</u>
3.4.1	EQUIPOS	<u>482948</u>
3.4.2	REACTIVOS	<u>492949</u>
3.5	CARACTERIZACIÓN	<u>512950</u>
3.5.1	ANÁLISIS DE GRUPOS FUNCIONALES	<u>512950</u>
3.5.2	ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA	<u>522954</u>
3.5.3	ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA	<u>532952</u>
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		<u>552954</u>
4.1	SÍNTESIS DEL POLVO CERÁMICO	<u>552954</u>
4.1.1	VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA	<u>552954</u>
4.1.2	GRUPOS FUNCIONALES	<u>572956</u>
4.1.3	ESTRUCTURA CRISTALINA	<u>642963</u>
4.1.4	ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA	<u>702969</u>

4.2	RECUBRIMIENTOS CON NANOCOMPUESTOS	<u>742972</u>
	CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	<u>892987</u>
5.1	CONCLUSIONES	<u>892987</u>
5.2	RECOMENDACIONES	<u>902988</u>
	BIBLIOGRAFÍA	<u>¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.89</u>
	ANEXOS	<u>¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.94</u>
	ANEXO 1.1	
	DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X PARA UN COMPUESTO DE ÓXIDO DE CIRCONIO CON 15 % DE CALCIO	95
	ANEXO 1.2	
	DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X PARA UN COMPUESTO DE ÓXIDO DE CIRCONIO CON 20% DE CALCIO	96
	ANEXO1.3	
	DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X PARA UN COMPUESTO DE ÓXIDO DE CIRCONIO CON 13.4% DE CALCIO	97
	ANEXO 2	
	TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS Y APLICACIONES EN NANOCOMPOSITES	<u>1002998</u>
	ANEXO 3.1	
	MICROGRAFÍAS DE POLVO CERÁMICO DE ÓXIDO DE CIRCONIO CON 15% DE CALCIO	99
	ANEXO 3.2	
	MICROGRAFÍAS DE POLVO CERÁMICO DE ÓXIDO DE CIRCONIO CON 20% DE CALCIO	100
	ANEXO 4	
	DESIGNACIÓN DEL GRADO DE DELAMINACIÓN DE ACUERDO AL PORCENTAJE DE ÁREA DELAMINADA SEGÚN NORMA ISO 4628/5	

DESIGNACIÓN DEL TAMAÑO PROMEDIO DE LAS ZONAS DELAMINADAS

~~10329101~~

ANEXO 5

EQUIVALENCIA ENTRE LAS NORMAS ISO 4628/219 Y ASTM D 71420 PARA LA
DESIGNACIÓN DEL GRADO DE AMPOLLAMIENTO

~~10429102~~

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas.	5
Figura 1.2. Crecimiento de un cristal por medio de una dislocación helicoidal.	12
Figura 1.3. Diagrama de procesamiento por el MPC para la obtención de polvos cerámicos.	16
Figura 1.4. Diagrama de fases para $ZrO_2 - CaO$.	18
Figura 2.1. Polímero termoplástico semicristalino.	23
Figura 2.2. Etapas de formación de un polímero termoestable.	24
Figura 2.3. Etapas de formación de un elastómero.	24
Figura 2.4. Partículas de dimensiones nanométricas.	28
Figura 2.5. Diferencia entre una buena y mala distribución y dispersión.	29
Figura 2.6. Cuchilla de alta velocidad para dispersión de cargas nanométricas en polímeros.	3029
Figura 2.7. Transmisión del oxígeno en nanocompuestos de Nylon 6.	3229
Figura 2.8. Campos de aplicación de los nanocompuestos poliméricos.	3429
Figura 3.1. Diagrama de procesamiento por MPC para la obtención de polvos cerámicos de óxido de circonio con 50% de calcio.	3929
Figura 3.2. Diagrama de procesamiento por MPC para la obtención de polvos cerámicos de óxido de circonio con 15 y 20% de calcio.	4229
Figura 3.3. Agitación de la solución hasta lograr su homogenización.	4329
Figura 3.4. Solución homogenizada y parcialmente traslúcida.	4429
Figura 3.5. Precipitado envejecido 24 horas.	4429
Figura 3.6. Cuchilla de dispersión de alta velocidad.	4529
Figura 3.7. Diagrama de incorporación de polvos cerámicos en un polímero.	4629
Figura 3.8. Limpieza de las placas por decapado químico.	4729
Figura 3.9. Equipo aplicador de la capa de pintura.	4729
Figura 3.10. Placas inmersas en solución salina.	4829

Con formato: Fuente: 12 pto

Figura 3.11. Equipo para espectroscopía infrarroja Perkin-Elmer.	5229
Figura 3.12. Equipo para difracción de rayos X.	5329
Figura 3.13. Esquema simplificado del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.	5429
Figura 4.1a. Curva de valoración potenciométrica en la síntesis de $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$.	5629
Figura 4.1b. Curva de valoración potenciométrica en la síntesis de $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$.	5729
Figura 4.2. Espectro IR correspondiente a la muestra $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ en rojo y dolomita en gris.	59
Figura 4.3. Espectro IR correspondiente a la muestra $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$.	60
Figura 4.4. Espectro IR correspondiente a la muestra $Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.866}$.	63
Figura 4.5. Difractograma de la muestra de óxido de circonio con 15% de Ca.	65
Figura 4.6. Difractograma de la muestra de óxido de circonio con 20% de Ca.	67
Figura 4.7. Difractograma de la muestra de óxido de circonio con 50% de Ca.	69
Figura 4.8. Micrografías de las partículas del compuesto $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$.	7029
Figura 4.9. Micrografías de las partículas del compuesto $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$.	7129
Figura 4.10. Micrografía de las partículas del compuesto $Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.866}$.	7229
Figura 4.11. Curva de calibración del equipo de corrientes inducidas.	7429
Figura 4.12. Placa P1 con zonas de ampollas y puntos de corrosión presentes luego de 3 días de inmersión.	7629
Figura 4.13. Inicio y propagación de una ampolla con corrosión.	7629
Figura 4.14 a. Placa P1 con presencia moderada de corrosión.	7729
b. Ampliación a 8X de una zona de corrosión elevada.	7729
Figura 4.15. Placas P2 y P3 con puntos de inicio de corrosión al cabo de 3 días de inmersión.	7829
Figura 4.16. Placas P2 y P3 con delaminación tras 15 días de inmersión.	7929
Figura 4.17. Placa P4 y P5 con puntos de inicio de corrosión al cabo de 3 días de inmersión.	7929
Figura 4.18. Placa P4 (izquierda) no presenta delaminación y P5 (derecha) presenta delaminación tras 15 días de inmersión.	8029

Con formato: Normal

Figura 4.19. Placa P4 a los 22 días de inmersión en solución salina.	8129
Figura 4.20. Placa P4 a los 32 días de inmersión en solución salina.	8129
Figura 4.21. Placa P4 a los 40 días de inmersión en solución salina.	8229
Figura 4.22. Placa P4, 50 días después de la inmersión en solución salina.	8229
Figura 4.23. Placa P6 con 4% de polvo cerámico al cabo de 7 días de inmersión en solución salina.	8329
Figura 4.24. Desprendimiento de la película de pintura de la base metálica observada en la placa P6 transcurridos 7 días de inmersión.	8329
Figura 4.25. Delaminación de la placa P6, 18 días después de la inmersión.	8429
Figura 4.26. Placas P7 y P8 con revestimiento que no contiene polvo cerámico, luego de 8 días de inmersión.	8429
Figura 4.27. Placas P7 y P8 con pintura que no contiene polvo cerámico, luego de 18 días de inmersión.	8529
Figura 4.28. Placas P7 y P8 con pintura que no contiene polvo cerámico, 32 días de inmersión.	8529

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Composición de los cinco subsistemas o etapas que pueden ocurrir entre la estructura ideal de líquido (EIL) y la estructura ideal de sólido (EIS).	8	Con formato Código de campo cambiado
Tabla 2.1. Incremento de las propiedades mecánicas en un compuesto reforzado con Cloisite.	3329	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto Con formato
Tabla 3.1. Cantidades utilizadas para sintetizar 15 g de óxido de circonio con calcio por precipitación controlada.	4329	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto Con formato
Tabla 3.2. Equipo utilizado para síntesis de nanopartículas por el método de precipitación controlada.	4929	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto Con formato
Tabla 3.3. Equipo utilizado para incorporar las nanopartículas al polímero termoestable.	4929	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto Con formato
Tabla 3.4. Reactivos utilizados para sintetizar nanopartículas de óxido de circonio con calcio por precipitación controlada.	5029	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto Con formato
Tabla 3.5. Reactivos utilizados para incorporar partículas de polvo cerámico a un polímero termoestable.	5029	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto Con formato
Tabla 3.6. Características de los polvos cerámicos incorporados a la matriz polimérica.	5029	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto Con formato
Tabla 4.1. Bandas presentes en los espectros de infrarrojos de los compuestos obtenidos.	6129	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto Con formato
Tabla 4.2. Tamaño estimado de cristalito para el compuesto $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$.	6429	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto Con formato
Tabla 4.3. Tamaño estimado de cristalito para el compuesto $Zr_{0,80}Ca_{0,20}O_{1,80}$.	6629	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto Con formato
Tabla 4.4. Tamaño estimado de cristalito para la muestra $Zr_{0,866}Ca_{0,134}O_{1,866}$.	6829	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto Con formato
Tabla 4.5. Tamaño y estructura de polvos cerámicos obtenidos por otros investigadores.	7329	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto Con formato
Tabla 4.6. Nomenclatura y características de las placas sumergidas.	7529	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto Con formato
Tabla 4.7. Porcentaje de área delaminada, grado y tamaño de delaminación observados en las placas metálicas revestidas e inmersas en solución salina.	8629	Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, 11,5 pto

LISTA DE ABREVIATURAS

[S]	Sobresaturación
[K _{sp}]	Constante del producto de solubilidad
[a _A]	Actividad del catión A en la solución acuosa
[a _B]	Actividad del catión B en la solución acuosa
[ΔG _v]	Energía libre volumétrica
[ΔG _s]	Energía requerida para formar una superficie
[ΔG _{hom}]	Cambio de energía libre que acompaña a la formación de los núcleos
[N]	Número de unidades moleculares en el embrión
[Φ]	Afinidad
[<u>γ^s</u>]	Energía superficial
[r*]	Tamaño crítico del embrión
[V]	Volumen molecular
[ΔG _{hom} *]	Energía de activación del proceso de nucleación
[J]	Velocidad de nucleación de la fase sólida
[P1]	Placa con revestimiento sin nanopartículas
[P2]	Placa con revestimiento conteniendo nanopartículas obtenidas por el proceso M4*
[P3]	Placa con revestimiento conteniendo nanopartículas obtenidas por el proceso M4*
[P4]	Placa con revestimiento conteniendo nanopartículas obtenidas por el proceso M3*
[P5]	Placa con revestimiento conteniendo nanopartículas obtenidas por el proceso M3*
[P6]	Placa con revestimiento conteniendo nanopartículas, el revestimiento fue tratado con un volumen adicional de diluyente al

momento de la aplicación, las nanopartículas fueron obtenidas por el proceso M4*

[P7], [P8] Placas con revestimiento sin nanopartículas, el revestimiento fue tratado con un volumen adicional de diluyente al momento de la aplicación

MPC Método de precipitación controlada

* Los procesos de obtención de las nanopartículas de los procesos M3 y M4 se detallan en el proyecto de titulación “Síntesis de Polvo Cerámico de Óxido de Circonio Estabilizado con Calcio de Tamaño Nanométrico por el Método Pechini”, realizado en la Escuela Politécnica Nacional por la Ing. Química Mariela Sánchez, 2006.

INTRODUCCIÓN

El creciente desarrollo de la sociedad y su entorno ha obligado al hombre a buscar nuevos materiales que cumplan funciones específicas, o que cambien propiedades en materiales ya existentes. Es así que al combinar el óxido de circonio ZrO_2 con un 9% de MgO y tras realizar tratamientos térmicos especiales, se puede producir circonia parcialmente estabilizada (PSZ) con una resistencia al impacto especialmente alta [1]. Los polvos cerámicos avanzados se han constituido como nuevos materiales ya que, por sus propiedades tales como: resistencia química, estabilidad térmica y alta resistencia mecánica, pueden ser utilizados en aplicaciones tecnológicas tan variadas como: transductores piezoeléctricos, sensores de gases, detectores piroeléctricos, herramientas de corte, componentes de motores de combustión, entre otras aplicaciones.

Existen diferentes métodos de obtención de polvos cerámicos: pirólisis por llama, electro-exposición, plasma, procesos de química húmeda como el sol-gel, síntesis que permite la preparación de materiales de calidad con alta pureza [2]. En el presente trabajo se utilizó la química húmeda, y más concretamente el método de precipitación controlada. Este método consiste en una sobresaturación química [3], condición que nos permitirá determinar si se favorece la cristalización espontánea en el sistema o la redisolución de la fase sólida [4]. La sobresaturación del sistema se puede lograr a través de la adición directa de un agente precipitante a la disolución de una sal soluble de un catión metálico dado, para formar un compuesto parcialmente soluble [5].

El método de precipitación controlada consta de tres etapas. En la primera etapa se logra la formación de los núcleos con estructura sólida interna, estructura que servirá para su crecimiento, precipitación y formar posteriormente una solución coloidal, con agregados y cristales. En la segunda etapa se deja envejecer la solución coloidal, para someterla luego a un filtrado y a redispersión a través de un equipo de cizalla; el lavado que se realice a la solución permitirá obtener óxidos o hidróxidos del metal deseado. El tratamiento térmico del producto obtenido, consistente en secado en estufa y su posterior calcinación a elevadas

temperaturas, complementa este método. La caracterización de los polvos obtenidos se realiza mediante los métodos de espectroscopía de infrarrojo, difracción de rayos X y microscopía electrónica. Estos análisis permiten determinar grupos funcionales, tipo de estructura cristalina, así como tamaño y morfología de las partículas cerámicas obtenidas [5].

Partiendo entonces de los denominados polvos cerámicos, cuyas propiedades se ven sustancialmente modificadas debido a su gran área superficial ($200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ para un tamaño de 10 nm), se puede obtener diversas aplicaciones. Entre estas aplicaciones está el refuerzo de materiales tradicionales, generalmente de matrices poliméricas, puesto que al incorporar nanopulvos en polímeros no se presentan tantos problemas de separación macroscópica de fases entre el refuerzo y la matriz como los que se observa en los compuestos tradicionales.

Las características de este tipo de nanorefuerzos posibilitan la obtención de nanomateriales extremadamente ligeros y resistentes. Las propiedades intrínsecas de determinados refuerzos hacen posible la obtención de nanocompuestos poliméricos multifuncionales, con aplicaciones inmediatas en campos como pinturas, recubrimientos conductores transparentes, recubrimientos resistentes frente a la abrasión, etc.

En este trabajo se incorporó a una matriz polimérica las nanopartículas de polvo cerámico sintetizadas en un trabajo previo por Mariela Sánchez mediante el método de [Pechini](#) [13]. El polímero utilizado se formuló a partir de dos componentes: una resina epóxica, la cual sirve como vehículo, y una resina amina, que actúa como agente de curado, en una proporción 1:1. El revestimiento formulado con estas dos resinas se aplicó sobre placas de acero que posteriormente fueron sometidas a un ambiente corrosivo acelerado. Este ambiente fue proporcionado por una solución salina al 5% de NaCl, solución que ayuda a simular medios muy agresivos y permite obtener resultados rápidamente.

La evaluación del comportamiento de las placas revestidas inmersas en la solución salina consistió en la determinación del grado de delaminación, el avance

de la corrosión en la superficie metálica y el grado de ampollamiento. Los resultados obtenidos servirán para en el futuro investigar nuevas formulaciones de revestimientos.

CAPÍTULO 1. NANOPARTÍCULAS

En este capítulo se tratará una breve introducción a las nanopartículas, los métodos de síntesis y los diferentes procesos físico-químicos que gobiernan su formación, nucleación, crecimiento y precipitación así como las diversas variables que intervienen en dicha formación.

1.1 DEFINICIÓN

Son partículas cuyo tamaño se encuentra en el intervalo de 1 a 100 nm, que es en el que los efectos de tamaño y superficie son cada vez más notables. Entre los efectos de tamaño más importantes se ha determinado el confinamiento de los electrones. Esto tiene interesantes implicaciones en nanopartículas metálicas y semiconductoras. Estas implicaciones incluyen la manifestación de efectos cuánticos en el material, mismos que pueden percibirse a través de sus propiedades magnéticas y/o de conducción electrónica.

Por otra parte, los efectos de superficie son de gran importancia, ya que en las partículas pequeñas se tiene un incremento en área superficial por unidad de volumen y en energía libre superficial respecto los sólidos volumétricos. Se ha reportado por ejemplo que la temperatura de fusión de nanopartículas de Pt se reduce de 1773°C en un sólido volumétrico a 600°C en nanopartículas de 8 nm en promedio. Por otro lado, la absorción óptica en nanopartículas también es un fenómeno de superficie que depende de las características de la partícula (composición, tamaño, etc.), tal como se presenta en el ejemplo de la figura 1.1, haciéndose evidente al encontrarse en una dispersión coloidal [1].

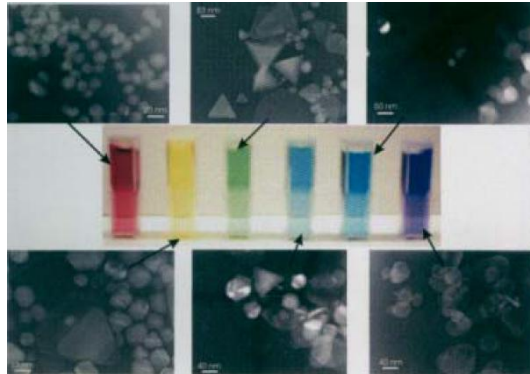


Figura 1.1. Dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas. El color de la dispersión depende de las características de la nanopartícula [1].

1.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS

La síntesis de nanomateriales se efectúa mediante numerosas rutas, de las cuales mencionaremos solo algunas, agrupándolas por el tipo de proceso que las genera. Así tenemos síntesis química (en estado líquido), síntesis térmica por pulverización (en estado gaseoso) y procesos en estado sólido o mecánicos, como la molienda.

Las síntesis a partir de una fase gaseosa incluyen las técnicas de plasma, ablación láser, pirólisis por llama y electro-explosión. De todas estas técnicas, la más empleada comercialmente es la de plasma mediante radiofrecuencia y corriente continua. Mediante esta técnica se puede obtener una amplia gama de nanomateriales y como las temperaturas que se alcanzan durante los procesos son muy altas, no solo se sintetizan materiales cerámicos sino también refractarios. Si bien la ablación láser permite obtener prácticamente cualquier nanomaterial, pues se trata de una técnica mezcla de erosión física y de evaporación, resulta muy lenta y se la reserva para trabajos de investigación [2].

Existen también métodos de complejamiento por polimerización como el de "liquid-mix", el cual resulta muy similar al de gelificación-combustión con ácido cítrico, en el cual se forman citratos amorfos, pero con la diferencia de agregar

etilenglicol a la mezcla de nitratos y citratos. Esto causa un proceso de polimerización que permite la obtención de un gel homogéneo. Debido a la red polimérica resultante se evita la precipitación, la segregación o evaporación de alguno de los cationes de interés [2].

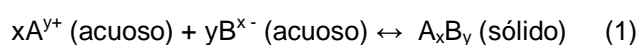
Las técnicas de abrasión y de molido en molino (procesos mecánicos) son las más antiguas y se basan en la molienda, utilizando molinos de bolas de tipo planetario o rotatorio, de polvos gruesos hasta obtener partículas muy finas. Estos molinos permiten moler partículas metálicas o materiales inorgánicos, pero es obvio que no se pueden emplear para materiales orgánicos [2].

Los procesos de química húmeda incluyen la química coloidal, los métodos hidrotérmicos, los de sol-gel y otros procesos de precipitación. Estos procesos consisten en mezclar soluciones de los distintos iones en proporciones adecuadas, controlando parámetros tales como solubilidad y temperatura, para precipitar compuestos insolubles. Estos son filtrados y secados hasta producir un polvo (el cual si no resulta suficientemente fino se lo puede moler en molino). Particularmente, la técnica de sol-gel permite obtener polvos muy finos con un grado de aglomeración muy bajo aunque, en general, debe partirse de materias primas costosas y su implementación es difícil en comparación con otros métodos por vía húmeda. Se basa en la hidrólisis de una solución alcohólica de un alcóxido del metal cuyo óxido se quiere obtener, resultando un gel por concentración de la solución hidrolizada. El gel obtenido se seca y calcina.

Los métodos de síntesis in situ incluyen la litografía, la deposición física o química a partir de vapor y el recubrimiento por "spray". Cuando las partículas se obtienen por raspado de los depósitos, las técnicas no resultan muy eficientes debido a la inhomogeneidad del tamaño de las partículas y, en consecuencia, no son frecuentemente empleadas en la producción de nanocompuestos [2].

1.3 PRINCIPIOS FÍSICO-QUÍMICOS EN EL PROCESO DE PRECIPITACIÓN

La precipitación es la formación de una nueva fase a partir de una fase aparentemente homogénea. Para propósitos ilustrativos, se considera el caso de una simple reacción por adición para la formación de un electrolito, A_xB_y de la siguiente manera.



La relación de equilibrio entre el producto y sus reactivos está expresada como la constante del producto de solubilidad, K_{sp} :

$$K_{sp} = (a_A)^x (a_B)^y \quad (2)$$

Donde a_A y a_B son las actividades de los cationes A y B en la solución acuosa y K_{sp} es la constante de solubilidad. Los valores de K_{sp} tienden a ser muy bajos para muchos hidróxidos, carbonatos, oxalatos en soluciones acuosas [3].

En esta técnica uno de los parámetros más importantes es la sobresaturación (Ecuación 3), ya que el nivel o grado de sobresaturación en la solución ayuda a determinar si se favorece la cristalización espontánea en el sistema o la redisolución de la fase sólida [4].

$$S = \frac{a_A a_B}{K_{sp}} \quad (3)$$

donde S representa la sobresaturación

1.3.1 ETAPAS DE LA PRECIPITACIÓN

1.3.1.1 Formación de los núcleos

El primer paso hacia la formación de los núcleos es la agrupación de las especies químicas a través de enlaces tipo Van der Waals y puente hidrógeno. En

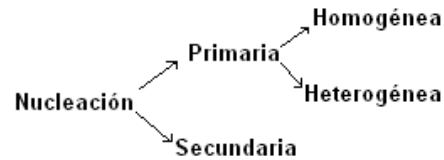
el caso de especies iónicas se pueden presentar dos posibilidades: (a) que se forme un “ensamble” pequeño del cristal, con enlaces fuertes, y que se modela considerando “un embrión en una cavidad”, o (b) que se conforme una agrupación difusa de iones solvatados, virtualmente iguales a su estado inicial, y con enlaces débiles [4]. En la transición de una estructura ideal de líquido (EIL) hacia una estructura ideal de sólido (EIS) mediante el proceso de precipitación, se tiene una gran cantidad de variables involucradas, por lo que se hace necesario considerar cinco estados o sub-sistemas que pueden ocurrir durante el desarrollo del proceso de transición entre EIL y EIS. Estos estados representados en la tabla 1.1 son: 1) producción de complejos mono o polinucleares; 2) formación de embriones; 3) conformación de los núcleos de la fase sólida; 4) formación de partículas primarias y 5) agregación secundaria o formación de estructuras secundarias [4].

Tabla 1.1. Composición de los cinco subsistemas o etapas que pueden ocurrir entre la estructura ideal de líquido (EIL) y la estructura ideal de sólido (EIS).

ESTRUCTURA IDEAL DE LÍQUIDO	
Disolución	
1. Complejos	Monómero, Polinucleares
2. Embriones	Aglomerados de constituyente complejo
3. Núcleo	Unidades con una estructura sólida interna
Suspensión coloidal	
4. Partículas primarias	Agregados con estructura sólida y capa difusa
5. Partículas secundarias	Precipitados (presentan micro y macroestructura (cristales y agregados))
ESTRUCTURA IDEAL DE SÓLIDO	

La nucleación es una etapa importante ya que es el paso del proceso donde se controla el número, tamaño, estructura y morfología de los cristales precipitados.

La descripción teórica de la nucleación depende del mecanismo responsable de la formación de los núcleos, pero los diferentes mecanismos se pueden agrupar así:



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

1.3.1.1.1 Nucleación homogénea

Este mecanismo de formación de fase sólida no requiere la presencia de otra fase sólida en el sistema. El modelo clásico indica que los núcleos se forman por la unión gradual de las especies químicas que existen en el. El cambio de energía libre que acompaña a la formación de los núcleos, ΔG_{hom} , considera la energía ganada por la formación de enlaces (ΔG_V , que se denomina energía libre volumétrica) y la energía requerida para formar una superficie (ΔG_S) [4].

$$\Delta G_{\text{hom}} = \Delta G_V + \Delta G_S \quad (4)$$

Para los núcleos grandes predomina el término volumétrico mientras que para los pequeños el término superficial. Para un embrión de fase sólida, el primer término de la ecuación anterior se puede expresar de la siguiente manera.

$$\Delta G_V = - N \cdot k \cdot T \ln S = - N\Phi \quad (5)$$

Donde N es el número de unidades moleculares (“monómeros”) en el embrión, Φ la afinidad, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

El segundo término está dado por:

$$\Delta G_s = A_n \cdot \gamma^s \quad (6)$$

donde $A_n \sim N^{2/3}$ y γ^s es la energía superficial. Por lo tanto, considerando las ecuaciones (5) y (6) y reemplazando en la ecuación (1), se obtiene [4]:

$$\Delta G_{\text{hom}} = -N\Phi + A_n \gamma^s \quad (7)$$

Ambos términos dependen del tamaño del embrión, N. El primer término siempre es negativo mientras que el segundo siempre es positivo.

El tamaño crítico del embrión está dado por:

$$r^* = \frac{2K_a \cdot V \cdot \gamma^s}{3K_v \phi} \quad (8)$$

donde V es el volumen molecular, K_a y K_v dependen del tamaño del núcleo y varían durante su crecimiento. En particular, K_a aumentará si el tamaño del núcleo aumenta y K_v disminuirá conforme disminuya el tamaño del núcleo. El máximo valor de la energía libre de Gibbs para la formación del núcleo, que es considerada como la energía de activación del proceso de nucleación, está dada por la siguiente expresión:

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{\beta \cdot V^2 \cdot \gamma^s{}^3}{\phi^2} \quad (9)$$

Donde $\beta = \frac{4K_a^3}{27K_v^2}$ es un factor geométrico. La velocidad de nucleación de la fase sólida en una solución sobresaturada está dada por [4]:

$$J = \Omega \cdot \exp\left(\frac{-\beta \cdot V^2 \cdot (\gamma^s)^3}{K \cdot T \cdot \phi^2}\right) \quad (10)$$

Donde Ω es un factor relacionado principalmente con la eficiencia de las colisiones entre especies químicas. De acuerdo con la ecuación (10), incrementando el valor de la sobresaturación y de la temperatura, o disminuyendo el valor de la energía superficial, se disminuye la barrera de energía y por lo tanto la velocidad de nucleación debe incrementarse.

J es críticamente dependiente de la sobresaturación. Para valores altos de [sobresaturación](#), S la velocidad de nucleación es tan alta que el precipitado que se forma está constituido por una gran cantidad de pequeñas partículas. Si el núcleo es más pequeño que una celda unitaria, cuando el cristal crezca tendrá una naturaleza amorfa: las sustancias con celda unitaria grande tenderán a precipitar inicialmente como una fase amorfa tipo gel.

1.3.1.1.2 Nucleación heterogénea

En la nucleación heterogénea la formación de las nuevas partículas de fase sólida está acelerada por la presencia de una fase sólida externa o semillas. Estas semillas aceleran el proceso de nucleación porque reducen el valor de la barrera de energía del proceso. Desde el punto de vista cualitativo, si la superficie del sustrato sólido (semilla) coincide con la estructura cristalina de la fase sólida que precipita, la energía de la intercara entre los dos sólidos es más pequeña que la energía de la intercara entre el cristal y la disolución por lo que la nucleación puede ocurrir sobre la superficie del sustrato a valores de saturación bajos. Estas son las ventajas que utilizan los métodos de síntesis de polvos cerámicos que emplean semillas de una fase sólida predeterminada [4]. Experimentalmente se ha fijado como límite superior de heteronúcleos las cantidades de 10^6 y 10^8 núcleos/cm³, que ocasionan una baja eficiencia del proceso de precipitación si este ocurriera exclusivamente a través de un proceso de nucleación heterogénea [5].

1.3.2 CRECIMIENTO DE LOS CRISTALES

El crecimiento de un cristal en el seno de una disolución es complejo y resulta de una sucesión de procesos tales como: el transporte de iones o moléculas a través de la disolución, la adsorción en la intercara sólido-líquido de estas especies químicas, la difusión superficial y la reacción en la superficie, la incorporación del producto de reacción en la red cristalina. Los procesos como la redisolución y la aglomeración tienden a dificultar el crecimiento cristalino. Tanto

el tamaño del cristal como el grado de sobresaturación de la disolución definirán el tipo de crecimiento.

Si los cristales que están creciendo en una disolución con baja sobresaturación son pequeños, el tiempo necesario para que un núcleo cubra su superficie debe ser menor que el que se requiere para formar un nuevo núcleo. Si los cristales que están creciendo en una disolución sobresaturada son grandes, el tiempo requerido para completar una monocapa sobre la superficie del cristal debe ser comparable o mayor al que necesita para generar un nuevo núcleo.

Experimentalmente se ha observado crecimientos de cristales a valores de sobresaturación inferiores al valor crítico. Esta incoherencia se explica adoptando un patrón de crecimiento originado por una dislocación helicoidal (o de tornillo). Este tipo de dislocación forma una falla (o desnivel) permanente en la superficie, aunque parece plana a simple vista, el desarrollo total forma una espiral con una pendiente de crecimiento (figura 1.2). La dislocación se puede desarrollar por adición directa de material desde la disolución o por la adición de moléculas que difunden a través de la superficie del cristal [6].

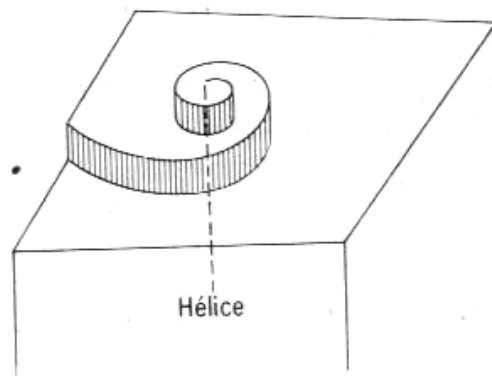


Figura 1.2. Crecimiento de un cristal por medio de una dislocación helicoidal [6].

El crecimiento de un cristal estará controlado por el transporte de iones o moléculas al cristal o por la superación de un valor dado de sobresaturación. Otros parámetros a ser considerados que determinan la velocidad y el crecimiento

de un cristal son el área superficial disponible y las características de las caras cristalinas.

La morfología de los cristales crecidos en una disolución puede dar información de cual fue el mecanismo de crecimiento más importante. Por ejemplo, los cristales crecidos en una disolución pura y a baja sobresaturación son, en general, cristales bien formados que presentan una morfología relacionada con la estructura de su celda unidad.

Dado que los parámetros dependientes de la entropía afectan al crecimiento de cristales, no es extraño que la morfología de un cristal experimente cambios al variar la velocidad de deposición del material sólido. La velocidad se expresa en términos del flujo superficial; esto es, el número de unidades químicas depositadas por unidad de área y por unidad de tiempo sobre la superficie del cristal. En el caso de una velocidad lenta de crecimiento, las partículas precipitadas adquirirán una forma bien definida relacionada con su estructura cristalina [5].

1.3.3 FLOCULACIÓN

Una vez que aparecen partículas sólidas en la disolución, como resultado del proceso de precipitación y dependiendo de su tamaño y naturaleza, estas pueden flocular y posteriormente sedimentar o conformar una suspensión coloidal estable tipo gel.

Una suspensión coloidal, conformada por partículas de tamaño muy pequeño denominadas coloides, puede considerarse estable si el número total de partículas que la componen no se modifica con el tiempo. Los tres principales procesos por los que el número de coloides en suspensión puede disminuir son: (1) El valor elevado de energía libre superficial que poseen y que tiende a decrecer a través de los procesos de cristalización, (2) La sedimentación por gravedad, y (3) La floculación y formación de agregados.

Una dispersión en medio acuoso, a 25°C y que contenga N^0 partículas iniciales por cm^3 , requerirá para reducir a la mitad esta cantidad un tiempo dado por la siguiente expresión [5]:

$$t_{1/2} = 2 \times 10^{11} / N^0 \quad (14)$$

Cuando el proceso de precipitación se inicia mediante un mecanismo de nucleación homogénea, el número de partículas generadas es (10^{12} partículas / cm^3 aproximadamente) mucho mayor a las que se pueden generar por nucleación heterogénea. Para sistemas que presentan nucleación heterogénea el número máximo de partículas de impurezas es de $10^6 - 10^7$ partículas por cm^3 [5].

1.3.4 EFECTO DEL DISOLVENTE

El líquido utilizado como disolvente no solo afecta la forma, el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas sino que puede favorecer la formación de aglomerados de partículas con características diferentes. El uso de un disolvente adecuado durante la formación de partículas permite obtener partículas coloidales monodispersas con una morfología determinada.

El disolvente no solo es un medio para la precipitación sino que también puede ejercer un papel activo en las reacciones químicas que ocurren durante la formación del precipitado. Si las especies químicas presentes en la disolución son muy reactivas, se facilitan las reacciones de intercambio de ligandos con moléculas que contengan átomos de hidrógeno activos [5]. Por ejemplo, en el caso de la formación de partículas de óxido de zinc (ZnO), al utilizar agua como disolvente se favorece la formación de partículas grandes de aproximadamente 10 μm , con morfología bipiramidal, mientras que con etanol se forman partículas pequeñas en forma de plaqueta o esfera [5].

1.3.5 MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS PRECIPITADAS

Las condiciones de precipitación y los factores relacionados con el proceso, afectan la morfología de los cristales que se forman en el seno de una disolución. El hábito de crecimiento de un cristal puede modificarse variando la concentración inicial del precursor y la temperatura del sistema. Normalmente, concentraciones bajas del precursor permiten la obtención de cristales grandes y concentraciones altas favorecen la formación de cristales pequeños. En el trabajo realizado por Rodríguez-Páez [5] para la obtención de partículas de ZnO, se muestra que a concentraciones bajas de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.1M) se obtienen partículas con formas cuasi-esféricas mientras que a concentraciones altas de 1M se obtienen formas irregulares. La velocidad de agitación de la disolución también modifica la morfología de las partículas. Por ejemplo, para el mismo sistema de ZnO, con velocidades de agitación de 300 rpm se obtiene aglomerados con forma de pseudo-plaquetas mientras que a una velocidad de 500 rpm los aglomerados muestran una morfología tipo “donut” y pseudo-plaquetas [5].

1.4 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA (MPC)

El método de precipitación controlada se desarrolló con el fin de obtener partículas con diseño morfológico y dimensional, garantizando así la reproducibilidad del mismo [5]. Aunque actualmente se sigue trabajando en la determinación de los principales fenómenos físico-químicos que gobiernan el desarrollo del MPC, se puede decir que este consta de tres etapas importantes. En la primera se producen compuestos intermedios metaestables 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 redispersión en agua o etanol. En esta etapa se favorece la transformación de fase de los compuestos intermedios o recristalización con formación de nuevas fases. La naturaleza del disolvente empleado favorece la presencia de una fase u otra. Para completar la formación del compuesto de interés, se realiza un tratamiento térmico adecuado [5]. La figura 1.3 muestra las etapas de procesamiento de

polvos cerámicos mediante el MPC para el caso en que se utilizan dos precursores.

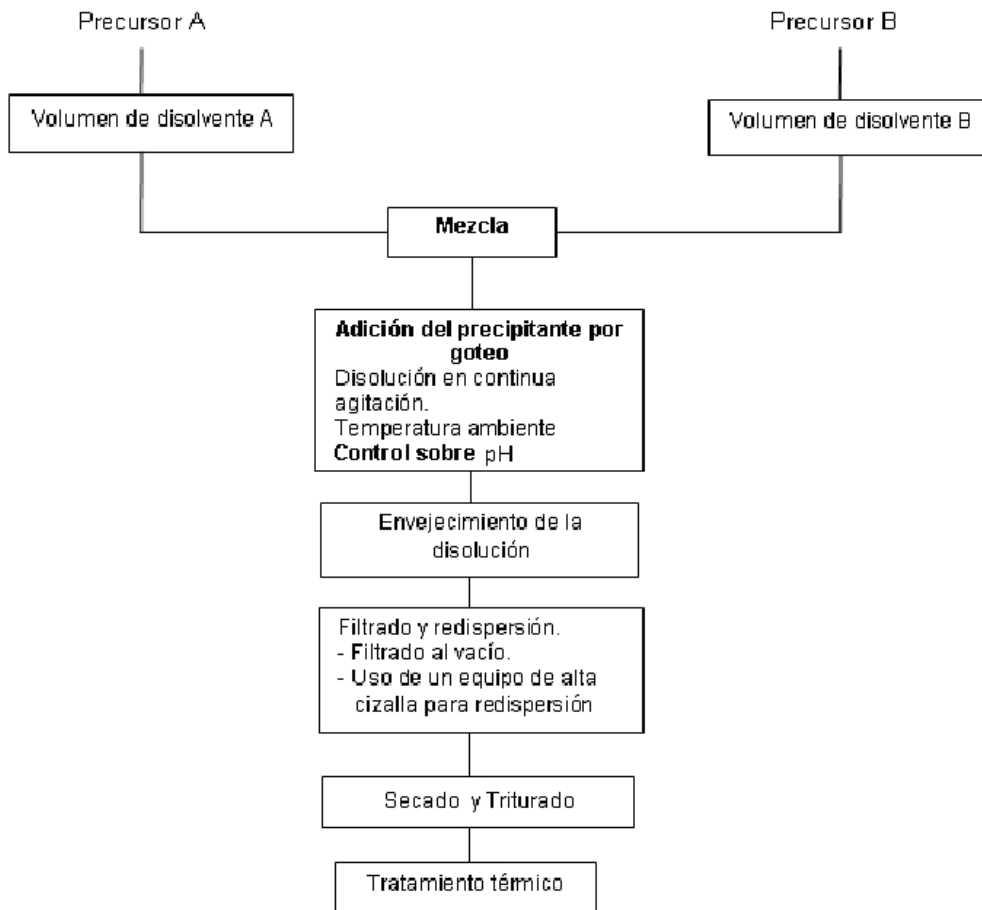


Figura 1.3. Diagrama de procesamiento por el MPC para la obtención de polvos cerámicos.

La morfología, el tamaño y la estructura de las partículas están determinadas por los diferentes parámetros del proceso, los cuales son controlados durante el desarrollo del mismo. 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 [5].

Las ventajas que muestra el MPC frente a métodos de síntesis, como reacciones en fase sólida y fase vapor, usados para obtener polvos cerámicos son:

- Elevada homogeneidad de los polvos sintetizados
- Control sobre las características morfológicas y estructurales
- Bajo costo a nivel industrial

Las desventajas que presenta el MPC son:

- Falta de homogeneidad en la solución
- No se conserva la estequiometría
- Contaminación por aniones (Ej.: cloruros)
- Presencia de especies solubles en el interior de los aglomerados

En los últimos años el método de precipitación controlada ha sido utilizado, mejorado y optimizado por investigadores de todo el mundo para obtener diversos materiales, con propiedades definidas. En el presente trabajo se utilizó el MPC para sintetizar polvos cerámicos de óxido de circonio con calcio. Se eligió sintetizar este compuesto debido a las buenas propiedades mecánicas y estructurales que exhibe al ser estabilizado, cualidades que lo hacen idóneo para una amplia variedad de aplicaciones.

La estabilización de la circonia tiene como objetivo el evitar la transformación tetragonal-monoclínica que el ZrO_2 experimenta cuando varía la temperatura. De esta manera se evitan los cambios de volumen asociados con esta transformación, mismos que pueden conducir a la fractura del cerámico [7]. Para llevar a cabo esta estabilización es común añadir al ZrO_2 óxidos metálicos dopantes tales como CaO, MgO, Y_2O_3 , Yb_2O_5 o ScO_3 . En este trabajo en particular se planteó la obtención de óxidos de circonio con calcio de manera que su estructura no se modifique al variar la temperatura. Para ello se consideró el diagrama de fases correspondiente, el cual se presenta en la figura 1.4, y se

decidió utilizar un par de precursores en proporciones tales que permitan obtener óxidos con estructura cúbica.

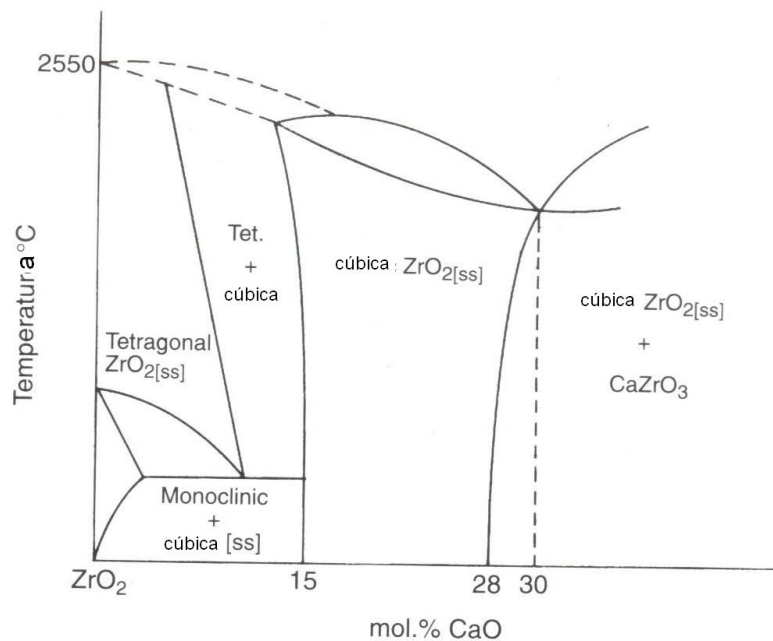


Figura 1.4. Diagrama de fases para $ZrO_2 - CaO$ [7].

Otros óxidos no pueden ser empleados porque no forman solución sólida con la circonia, debido a la diferencia en tamaño entre el Zr^{+4} y los cationes estabilizantes, que tienen un tamaño mayor, siendo imposible el acceso de éstos a la estructura cristalina.

Los óxidos estabilizantes añadidos impiden las transformaciones de fase (reducen la temperatura de inicio de la transformación de fase *tetragonal* \rightarrow *monoclínica*), y estabilizan estructuras del tipo fluorita a temperatura ambiente. En estos casos la temperatura de inicio de la transformación martensítica depende de la cantidad de estabilizante y del tamaño de los granos tetragonales.

La cantidad de estabilizante determina la transformabilidad de la microestructura y el consecuente aumento de tenacidad. Estos materiales dopados se indican por el

símbolo del catión del óxido dopante precedido por la cantidad en porcentaje molar de este elemento [7].

A continuación se presentan diferentes trabajos de investigación en los cuales se ha utilizado el MPC. Estos estudios confirman la factibilidad de sintetizar polvos cerámicos de óxido de circonio estabilizado con calcio por esta vía.

Montenegro y sus colaboradores sintetizaron nanopartículas de SnO_2 mediante el MPC, para lo cual se prepararon soluciones acuosas a diferente concentración de SnSO_4 , con HNO_3 0.1 M y a las que se les adicionó hidróxido de amonio NH_4OH al 28%. El polvo cerámico sintetizado fue posteriormente tratado térmicamente a 60 y 600°C. Los polvos tratados a 60°C mostraron partículas pequeñas sueltas, de aproximadamente 20 μm . En los polvos tratados a 600°C se tuvo la presencia de aglomerados con tamaño medio de partícula de 2 μm [8].

Materiales en polvo a base de circonia han sido obtenidos por Colón Ibáñez y sus colaboradores a partir de cloruro de circonilo hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), preparando una disolución acuosa de concentración 0.5 M y añadiendo amoniaco concentrado en disolución acuosa al 24% en peso, operando a un pH comprendido ente 8 y 10, a una temperatura de 25°C. A la disolución resultante se le añadió un agente químico o aditivo el cual sirvió para modificar la estructura del gel obtenido. El aditivo en este caso fue el peróxido de hidrógeno al 32% en peso de disolución acuosa H_2O_2 , a la disolución final. Los polvos ya secos fueron tratados con una disolución acuosa de ácido sulfúrico, para así aumentar el área superficial específica de las partículas obtenidas. Los polvos de circonia obtenidos exhibieron superficies específicas de entre 15 y 110 m^2/g , tamaños de partícula nanométricos en un rango de 10-100 nm y una proporción de estructura cristalina tetragonal estable [9].

La investigación realizada por A.M. George y sus colaboradores muestra la posibilidad de sintetizar óxido de circonio estabilizado con calcio. Para ello estos investigadores utilizaron nitrato de circonio de alta pureza (con aproximadamente 1.8% de óxido de hafnio) y óxido de calcio. El hidróxido de circonio fue precipitado

a 82°C con adición lenta de amonio, agitando continuamente la disolución. Posteriormente se añadió una concentración molar de 0.07% de óxido de calcio calcinado, manteniendo la agitación de la disolución. La fase sólida fue posteriormente filtrada y secada a 100°C. El polvo cerámico seco fue tratado térmicamente a 1126°C, obteniendo circonia estabilizada de estructura cristalina tetragonal [10].

Circonio estabilizado con 10, 15 y 20% de calcio fue sintetizado por Mondal y sus colaboradores. Para ello estos investigadores precipitaron en ácido oxálico una mezcla de soluciones de oxiclورو de circonio ($ZrOCl_2 \cdot H_2O$) y cloruro de calcio (CaCl) a un pH de 10 y temperatura de 50°C. El precipitado fue lavado en agua destilada caliente. El gel lavado fue secado en un horno a 120°C y posteriormente el polvo cerámico con calcio fue colocado en un molino de bolas por 16 horas, para luego ser tratado térmicamente a 850°C. El polvo cerámico de óxido de circonio con calcio tuvo un tamaño promedio de partícula de 6 μm para los polvos con 15 y 20% de calcio, mientras que en los polvos cerámicos con 10% de calcio, se observó un tamaño promedio de partícula de 14 μm [11].

M.J. Benítez [12] en su proyecto de titulación sintetizó y caracterizó polvo cerámico nanométrico de circonio estabilizado con calcio. Este proyecto se llevó a cabo en la Escuela Politécnica Nacional del Ecuador (EPN), con el apoyo del Departamento de Física de esta institución y la Universidad de Cauca en Colombia. Para la síntesis se utilizó una disolución de oxiclورو de circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 0.3M a la que se le agregó hidróxido de amonio (NH_4OH) hasta un pH de 4.5. El precursor de acetato de calcio ($Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) se disolvió en agua y ácido nítrico 0.1M y se agregó hidróxido de amonio hasta un pH de 9.50. Posteriormente, las disoluciones se mezclaron y se dejaron envejecer. El siguiente paso fue el filtrado, redispersión y tratamiento térmico. Los polvos cerámicos sintetizados al ser caracterizados mostraron una estructura cristalina de fase cúbica y tamaño menor a los 200 nm. Los resultados obtenidos han hecho posible el que se continúe con la investigación sobre la obtención de polvos cerámicos en la EPN.

Para continuar con estas investigaciones se formuló el proyecto: “Síntesis de Nanopartículas Cerámicas para la Obtención de Materiales Compuestos de Matriz Polimérica”, a ser ejecutado en los Departamentos de Materiales y de Física de la EPN. Entre los trabajos auspiciados por este proyecto se encuentran investigaciones como la realizada por Mariela Sánchez [13], en la cual se sintetizó nanopartículas de óxido de circonio con calcio por el método Pechini. Para esta síntesis se utilizó diferentes concentraciones de oxicloruro de circonio y acetato de calcio en calidad de precursores. Las partículas sintetizadas mostraron una estructura cristalina cúbica y una morfología irregular y se evidenció la presencia de aglomerados con un tamaño estimado de 1000 nm y partículas dispersas con tamaño estimado de 80 nm.

En el marco del citado proyecto, y con miras a estudiar los procesos de obtención de compuestos de matriz polimérica, Lenin Paz y Roberto Rojas [14] investigaron la incorporación de partículas a polímeros termoestables con el objetivo de formular recubrimientos anticorrosivos. La idea fue estudiar estos procesos para el caso de la incorporación de partículas micrométricas y luego utilizar el conocimiento adquirido para formular revestimientos que incorporen nanopartículas. La resina utilizada para los recubrimientos consta de dos componentes: el primero es una resina epóxica que sirve como vehículo y el segundo es una resina amina que permite el curado del epoxy. Las cargas utilizadas fueron carbonato de calcio y grafito, en proporciones que varían entre 2 y 10% en relación del volumen total del recubrimiento. Los mejores resultados se obtuvieron para el carbonato de calcio a bajas proporciones. Así, formulaciones al 2% brindaron buena adherencia y resistencia a la corrosión, proporciones mayores al 6% de carga no favorecieron a la protección anticorrosiva, mientras que el grafito en proporciones al 6% brindó mejores propiedades de adherencia y resistencia a la corrosión que el carbonato de calcio.

CAPÍTULO 2. POLÍMEROS Y NANOCOMPUESTOS

El presente [capítulo](#) aborda el tema de los polímeros, su clasificación, [las](#) cualidades que los distinguen y los diferentes aditivos y refuerzos que al ser incorporados en su estructura interna, cambian sus propiedades, sean estas físicas, químicas o mecánicas. Se tratará además de los nanocompuestos, su [formulación a partir de nanopartículas y una](#) matriz polimérica, [y las correspondientes](#) propiedades mecánicas y de barrera.

2.1 POLÍMEROS, CLASIFICACIÓN Y PROPIEDADES

La síntesis de polímeros, es decir, la constitución de macromoléculas a partir de monómeros o de productos intermedios, es posible gracias a que átomos de carbono se unen con su típico enlace químico “orgánico”, con cuatro funciones de enlace cada uno (tetravalentes), entre sí y también con elementos como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Así se forman moléculas de la más variada estructura química, configuración y tamaño [15].

Lo que distingue a los polímeros de los materiales metálicos y cerámicos es que son ligeros, resistentes a la corrosión y aislantes eléctricos, pero tienen relativamente baja resistencia a la tensión y no son adecuados para uso a altas temperaturas. Los polímeros se emplean en innumerables aplicaciones, que incluyen juguetes, artículos estructurales, recubrimientos, pinturas, adhesivos, neumáticos, empaques y muchas otras aplicaciones más.

Los materiales poliméricos se los puede clasificar de diversas maneras. Entre ellas tenemos:

2.1.1 SEGÚN SU ORIGEN

Los materiales poliméricos pueden ser de origen natural (celulosa, lignina) o sintéticos (polietileno, polipropileno). Los materiales poliméricos de origen natural

incluyen al ARN y ADN, vitales en genes y en procesos de la vida. Entre otros polímeros naturales están los polisacáridos (azúcares) y polipéptidos como la seda, queratina y el cabello. El caucho natural es también un polímero natural, constituido por carbono e hidrógeno. Los polímeros sintéticos son aquellos sintetizados por el hombre, y constituyen macromoléculas formadas por un número elevado de unidades repetitivas conocidas como meros.

2.1.2 SEGÚN SUS PROPIEDADES

Se los puede dividir en termoplásticos, termoestables y elastómeros. Los materiales termoplásticos son polímeros con macromoléculas lineales o ramificadas que se deslizan entre sí a temperaturas inferiores a la de su descomposición, de modo que los materiales adquieren una fluidez viscosa [10]. Pueden mostrar una estructura completamente desordenada de sus cadenas y entonces se los denomina amorfos, o pueden mostrar ciertas zonas en las cuales las moléculas tienen una organización geométrica ordenada y entonces se los llama semicristalinos [16]. La figura 2.1 muestra un ejemplo de este tipo de polímeros.

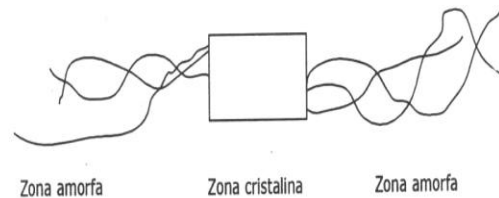


Figura 2.1. Polímero termoplástico semicristalino [16].

Los materiales termoestables forman estructuras tridimensionales (figura 2.2) muy complejas y no llegan a fundir bajo la acción de la temperatura, pero pueden llegar a degradarse a temperaturas elevadas.



Figura 2.2. Etapas de formación de un polímero termoestable [16].

Los elastómeros son sustancias poliméricas de estructura tridimensional más débil, reticuladas químicamente de forma que su temperatura de reblandecimiento se sitúa por debajo del intervalo de temperaturas de utilización. Son uniformemente elásticos hasta la temperatura de descomposición, en la que se destruyen los enlaces de la red química [16]. La figura 2.3 muestra la formación de un elastómero.



Figura 2.3. Etapas de formación de un elastómero [16].

2.1.3 CUALIDADES DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS

Los plásticos son materiales livianos (baja densidad), la mayoría de ellos no conducen el calor ni la electricidad, no soportan temperaturas muy elevadas pero tienen buena resistencia al paso de agua y del oxígeno (permeabilidad). Tienen menores resistencias mecánicas que los metales, pero su baja densidad los convierte en materiales muy competitivos en este campo. La mayor parte de ellos son materiales aislantes pero actualmente se han diseñado polímeros conductores con amplias aplicaciones industriales (electrónica, pinturas anticorrosivas). Sus procesos de fabricación son dos y hasta tres veces más baratos que los correspondientes a los metales.

Los plásticos tienen, en general, buenas propiedades químicas. Muchos de ellos se utilizan para almacenar productos alimenticios, son la base de la formulación de las pinturas que protegen a los metales de la corrosión, etc. No obstante pueden sufrir degradación (como todos los materiales de ingeniería) bajo la acción de diversos factores. El deterioro del material puede ser causado por efectos físicos, entonces se le denomina “envejecimiento físico” y puede estar ocasionado por: absorción de solventes, absorción de humedad, migración de aditivos o cambios en la cristalinidad. Si la modificación de las propiedades es ocasionada por reacciones químicas, se trata de un “envejecimiento químico”. La resistencia química del material depende de las condiciones a las que se encuentra sometido (fundamentalmente temperatura), la naturaleza del medio en el cual se encuentra inmerso (ácido, básico, oxidante, reductor, orgánico, inorgánico), las concentraciones de los agentes, agresividad, entre otras [16].

2.2 ADITIVOS Y REFUERZOS

Los materiales poliméricos no se utilizan solos. Es por ello que se emplea el término plástico para describir a los polímeros sintéticos a los cuales se les añade una serie de sustancias sean estos aditivos, cargas o refuerzos tanto de origen inorgánico como orgánico, que les permiten mejorar las propiedades físicas, mecánicas, químicas y térmicas, para hacer más fácil su procesado, transformación o utilización como materiales de ingeniería.

2.2.1 ADITIVOS

Los aditivos son sustancias, generalmente orgánicas, que se mezclan con los polímeros para mejorar sus propiedades físicas (por ejemplo plastificantes) o químicas (por ejemplo estabilizantes). Los plastificantes son materiales orgánicos pesados que al incorporarse a los polímeros destruyen parcialmente las interacciones entre las cadenas responsables de la cohesión mecánica, con lo cual se transforma al material inicialmente rígido en flexible. Los estabilizantes están destinados a retardar, ralentizar o inhibir los procesos responsables de las

alteraciones durante el procesado o la utilización del material [16]. Los principales estabilizantes son los siguientes:

- Antioxidantes: Se utilizan particularmente en las poliolefinas (PE, PP), cauchos y diversos copolímeros. Su objetivo es retardar la oxidación térmica en el curso de la utilización y transformación de los plásticos. Usualmente se emplean: fenoles, aminas, mercaptanos y fosfitos.
- Estabilizantes térmicos: Se utilizan sobre todo en el caso del PVC, para retrasar o evitar el desprendimiento de ácido clorhídrico (HCl) y la formación de estructuras coloreadas.
- Estabilizantes a la degradación por radiaciones. Los principales estabilizantes pertenecen a cuatro familias:
 - * Los pigmentos, en particular el negro de carbono.
 - * Los absorbedores de ultravioleta (UV), que impiden la penetración de la radiación UV en el seno del polímero.
 - * Los extintores, que desactivan los estados excitados creados por absorción de fotones.
 - * Los estabilizantes polifuncionales, que reúnen en la misma molécula varias funciones estabilizantes (absorber la radiación UV y a la vez, obstaculizar la absorción de fotones).

Además de los estabilizantes, los polímeros incorporan colorantes, pigmentos, agentes antiestáticos y lubricantes, entre otros. Para dar una coloración particular al material se utilizan colorantes solubles en el polímero y pigmentos insolubles que se encuentran dispersados en el seno del mismo. Los antiestáticos permiten limitar la acumulación de cargas eléctricas en la superficie del polímero. Se suelen utilizar aminas, ésteres y fosfatos. Los lubricantes son sustancias que facilitan el procesado, como por ejemplo los estereatos de zinc o calcio, o las ceras de polietileno [16].

2.2.2 REFUERZOS

Los materiales poliméricos compuestos disponen de ventajas con relación a productos competidores, aportando numerosas cualidades funcionales: ligereza, resistencia mecánica y química, mantenimiento reducido, rigidez, tenacidad a temperatura ambiente y a altas temperaturas.

Para mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros se añaden diversos tipos de elementos como esferas (de vidrio), fibras (vidrio, carbono, vegetales) y estructuras laminares (mica). La fase dispersa (refuerzos) es más dura y resistente que la matriz, restringiendo su movimiento. La matriz transfiere parte de esfuerzo aplicado a las partículas, las cuales soportan una parte de la carga. La mejora del comportamiento mecánico depende de la fuerza de cohesión de la intercara matriz-partícula. Estos materiales así formados constituyen los llamados materiales compuestos de matriz polimérica o también plásticos reforzados [16].

2.3 NANOCOMPUESTOS

Los compuestos poliméricos son materiales con un importante interés comercial por sus aplicaciones como aislantes eléctricos, conductividad térmica y compuestos con un elevado rendimiento para uso aeronáutico. Materiales con buenas propiedades sinérgicas son escogidos para crear compuestos con excepcionales propiedades. Por ejemplo, se añaden fibras de carbono con módulo elevado a un polímero de bajo módulo para crear un compuesto rígido de bajo peso y algún grado de tenacidad [18].

Recientemente se ha abierto una gran ventana de oportunidades para investigar las potencialidades de compuestos poliméricos con cargas nanométricas, en el cual las cargas poseen tamaños menores a 100 nm, tal como lo muestra la figura 2.4.

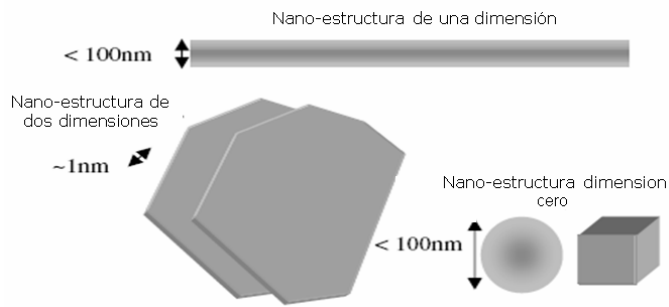


Figura 2.4. Partículas de dimensiones nanométricas [18].

La investigación de este tipo de compuestos, se han hecho extensivas en los últimos años debido a las excelentes propiedades que presentan algunos polímeros cuando se incorpora a su estructura cargas de tamaño nanométrico. Por ejemplo, la inclusión de nanopartículas equiaxiales en termoplásticos, y particularmente en termoplásticos semicristalinos, incrementa el esfuerzo límite, la resistencia a la tracción y el módulo de Young, comparado con polímeros puros. Una fracción volumétrica de apenas el 0.04 de silicatos tipo mica en resina epóxica incrementa los módulos de elasticidad bajo la temperatura de transición vítrea en un 58% y en la zona elástica en un 450%. Además, la permeabilidad al agua decrece en buena magnitud añadiendo un 4.8% en volumen de silicatos.

Para la obtención de nuevas propiedades en los nanocompuestos, los métodos de procesamiento en los cuales se controlan la distribución del tamaño de partícula, dispersión e interacciones interfaciales son críticas. Las tecnologías para el procesamiento de nanocompuestos son diferentes a las usadas para compuestos con cargas micrométricas, la evolución de nuevas formas de procesamiento de nanocompuestos son algunas de las razones de su éxito [18].

2.4 MÉTODOS DE INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Una de las limitaciones que presentan los nanocompuestos es su procesamiento, ya que resulta muy costoso y requiere de una buena distribución y dispersión de las nanopartículas en la matriz, puesto que los agregados pueden

actuar como concentradores de esfuerzos o defectos, limitando así las propiedades del compuesto. La distribución de las nanocargas depende del tamaño de las partículas, de la superficie específica, el volumen de partículas y las condiciones de mezclado durante el procesamiento [14]. La distribución describe la homogeneidad en la matriz y la dispersión indica el nivel de aglomeración. La figura 2.5 ilustra esquemáticamente los conceptos de buena y mala dispersión y distribución.

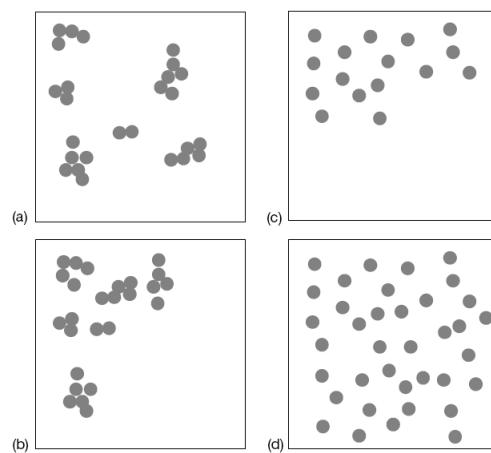


Figura 2.5. Diferencia entre una buena y mala distribución y dispersión. (a) buena distribución y pobre dispersión, (b) pobre distribución pobre dispersión, (c) pobre distribución y buena dispersión, (d) buena dispersión y buena distribución [18]

Existen tres métodos comunes usados para producir nanocompuestos:

- Mezclado en fundido
- Polimerización in-situ
- Método de solventes

En el mezclado en fundido la adición de las nanopartículas al polímero se realiza mientras el polímero está siendo procesado a través de una extrusora, inyectora, o cualquier otra máquina de procesamiento. Los pellets del polímero y las

nanopartículas son procesados usando elevadas fuerzas de corte para ayudar a una mejor distribución y dispersión [17]. Algunas de las limitaciones de este método pueden ser disminuidas si ambos, polímero y nanopartículas, son dispersados o disueltos en una solución. Esto permite modificaciones de la superficie de la partícula, reduciendo la aglomeración de partículas [18].

En la polimerización in situ las nanopartículas son dispersadas en el monómero o solución monomérica, y la mezcla resultante es polimerizada por los métodos tradicionales. Un aspecto fundamental de este método es la potencial interrelación entre el polímero y la superficie de la partícula, es decir, se logra una buena mojabilidad de la partícula con el polímero. La clave para la polimerización in situ es lograr una buena dispersión de las partículas en el polímero y esto se logra aplicando elevadas fuerzas de corte durante el proceso de dispersión, propiciando de esta manera un rompimiento de los aglomerados y una distribución individual y homogénea de las partículas en el polímero. Tal cantidad de energía puede ser obtenida mediante el uso de discos rotores, tal como se muestra en la figura 2.6. Este proceso de dispersión es utilizado por la industria de elaboración de lacas y pinturas, en la cual también se emplean sistemas rotor-estator (Ultra-Turrax), molinos de bolas o una combinación de estas tecnologías [19].

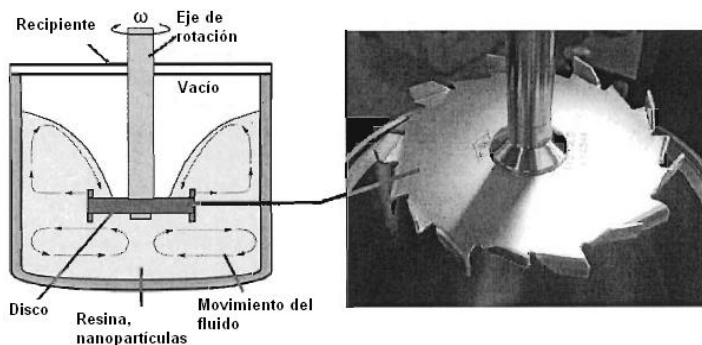


Figura 2.6. Cuchilla de alta velocidad para dispersión de cargas nanométricas en polímeros [19].

En el método de soluciones las nanopartículas son añadidas al polímero en solución usando solventes tales como tolueno, cloroformo o acetonitrilo, los

cuales provocan modificaciones superficiales en las nanopartículas. Cuando se modifica la superficie de las nanopartículas, lo que se trata es de cambiar la funcionalidad o el carácter superficial de las nanopartículas. Los polvos particulados usualmente no se combinan fácilmente con muchos de los materiales poliméricos. Tales modificaciones no solo contribuyen al reforzamiento, sino que incrementan la influencia de las partículas en las propiedades reológicas impartidas, previniendo sedimentaciones y aglomeraciones [17].

2.5 PROPIEDADES DE LOS NANOCOMPUESTOS

Entre los efectos beneficiosos de los nanocompuestos plásticos está el mejoramiento de sus propiedades mecánicas. Esto en un comienzo llevó al desarrollo de aplicaciones en la industria automotriz; pero el reconocimiento de las ventajas que ofrecen los nanocompuestos para el mejoramiento de las propiedades de barrera de los polímeros, ha llevado a la migración de esta tecnología a la industria de los empaques rígidos y flexibles de plástico. Por ejemplo, se ha reportado que un 1% de nanoarcilla provocó la disminución de cerca del 30% en la permeabilidad del oxígeno a través de un tipo de nylon. La saturación del efecto se alcanza en algunos casos con aplicaciones de únicamente el 3% de agente activo. A continuación se presentan algunos ejemplos de los efectos de la incorporación de material nanoparticulado en matrices poliméricas.

2.5.1 BARRERA CONTRA GASES

Una propiedad muy importante en algunos empaques es la transparencia. Esta propiedad se ve afectada únicamente a partir de la adición de valores cercanos al 6% en peso de cargas. Es decir que en el rango de aplicación de los nanocompuestos se puede conservar la transparencia en los empaques rígidos o flexibles.

El nylon 6 es considerado como una de las matrices más prometedoras entre los nanocompuestos. Una aplicación potencial se presenta en la fabricación de botellas y otros envases multicapa de PET para alimentos que requieren protección al oxígeno. Debido a que la barrera natural del nylon se puede mejorar en un factor de entre 2 y 3 con la adición de nanopartículas, este material se puede convertir en una competencia formidable para el EVOH (copolímero termoplástico etileno-alcohol vinílico).

La combinación de una barrera activa al oxígeno (absorbedores de oxígeno) con una barrera pasiva al oxígeno (nanopartículas) proporciona una nueva vía para el desarrollo de nuevos polímeros de alta barrera al oxígeno. Asimismo, permiten obtener una mejora en propiedades tales como: barrera a olores y sabores, dureza, resistencia al calor (para el llenado de productos calientes) y resistencia a grasas y aceites; propiedades todas ellas de gran interés en el sector de envase [20]. La figura 2.7 muestra la transmisión del oxígeno en nanocompuestos de nylon.

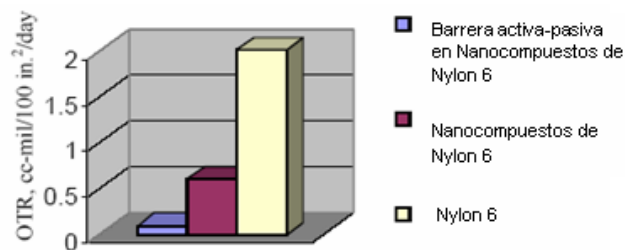


Figura 2.7. Transmisión del oxígeno en nanocompuestos de Nylon 6 [20].

Otra novedad en el campo de los empaques es el desarrollo de procesos de recubrimiento con nanocompuestos para obtener una reducción de los niveles de transmisión de oxígeno, o para agregar sabores y conservantes en los materiales de empaque. Los agentes antimicrobianos son una de las aplicaciones más prometedoras. En el futuro, estos agentes podrían ser incorporados directamente en la película de los empaques [21].

2.5.2 RESISTENCIA MECÁNICA

En recientes estudios se ha demostrado que las nanopartículas proporcionan notables mejoras en el polímero. Estas mejoras abarcan [21]:

- Propiedades mecánicas: resistencia, estabilidad dimensional, etc.
- Menor permeabilidad a gases, agua e hidrocarburos
- Estabilidad térmica
- Retarda la llama y reduce la emisión de humos
- Resistencia química
- Apariencia superficial
- Claridad óptica

La resistencia y el módulo a la tracción son características que mejoran con el uso de nanotecnología. Un nanocompuesto de nylon reforzado con un 5% de arcilla de tipo montmorillonita modificada con una sal de amonio, de nombre comercial Cloisite, muestra un incremento en las propiedades mecánicas (tabla 2.1). Las nanoarcillas en el nylon incrementan la resistencia a la tracción en un 23% para este caso, el módulo a la tracción en un 69% y el módulo a la flexión en un 56%. La cantidad de cambios en propiedades mecánicas está directamente relacionada con la cantidad de nanorelleno usado en el compuesto nanoparticulado [21].

Tabla 2.1. Incremento de las propiedades mecánicas en un compuesto reforzado con Cloisite [21].

Propiedades mecánicas	Nylon 6	Nanocompuesto reforzado con Cloisite
Resistencia a la Tensión (MPa)	82	101
Módulo de Tensión (MPa)	2756	4657
Módulo en Flexión (MPa)	2431	3780
Temperatura de fusión (°C)	57	96

En la figura 2.8 se desglosan algunos de los campos de aplicación de los materiales nanocompuestos según las propiedades que se pretenda potenciar.

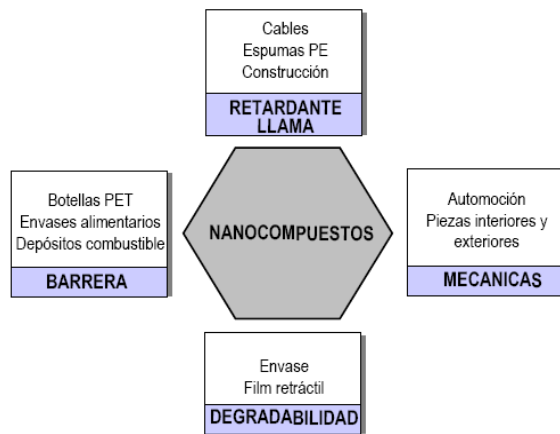


Figura 2.8. Campos de aplicación de los nanocompuestos poliméricos [21].

2.6 RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos cumplen la función de proteger, decorar o pueden ser de tipo funcional, después de su aplicación como una capa delgada. Estos recubrimientos pueden ser caracterizados por la composición básica de sus componentes: pigmentos, resina (aglutinante) y solvente.

Para proteger superficies en inmersión acuosa, como en el caso de la presente investigación, deben utilizarse únicamente revestimientos que reúnan las siguientes características:

- Alto grado de impermeabilidad
- No degradables químicamente por el agua ni las sales
- Que no contengan sustancias hidrosolubles que puedan provocar ampollamiento por ósmosis

Por lo tanto, solo pueden utilizarse en inmersión revestimientos a base de clorocauchos, acrílicos, vinílicos y epóxicos pigmentados con productos

químicamente inertes. De entre estas opciones, se ha escogido los recubrimientos a base de resinas epóxicas, por su buena resistencia química, estabilidad dimensional, buenas propiedades eléctricas y mecánicas, que en algunas formulaciones especiales pueden mantenerse hasta 150°C en atmósfera húmeda. Además, los recubrimientos epóxicos no presentan desprendimiento de volátiles y son fáciles de procesar.

El revestimiento formulado en este trabajo a base de un polímero termoestable (resina epóxica) como matriz y partículas de dimensiones nanométricas como carga o relleno requiere una buena distribución y dispersión de las partículas en el polímero ya que esto evitará la aglomeración de partículas y consecuentemente una pérdida en la integridad de la película que sea aplicada. La función que las nanopartículas cumplen en el revestimiento es la de rellenar las vacantes que existen entre las cadenas de moléculas del polímero, acción que resulta beneficiosa ya que de esta manera se impide el paso de moléculas cuyo tamaño sea mayor al espacio que existe entre la nanopartícula y la molécula de polímero. Otro efecto beneficioso de las partículas nanométricas es que el movimiento de las cadenas poliméricas se ve restringido, lográndose así un aumento de la temperatura de transición vítrea [18] y por ende una mayor resistencia térmica, mejor estabilidad dimensional y mejores propiedades mecánicas.

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN

El presente capítulo expone el proceso experimental para la síntesis de polvos cerámicos de óxido de circonio con calcio desarrollado en la presente investigación. Se establecen criterios que influyen en las características y morfología de los polvos cerámicos sintetizados, además se describen los pasos experimentales efectuados para incorporar los polvos cerámicos a un polímero.

3.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

Los trabajos realizados por M. J. Benítez [12] y J. Rodríguez-Páez [5], sirvieron de base para la presente investigación. En el primero se describe la “Síntesis de polvo cerámico nanométrico de circonia estabilizada con calcio mediante el método Pechini y de precipitación controlada” y el segundo es el “Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional”, por el método de precipitación controlada.

En este proyecto se ha seleccionado el método de precipitación controlada para sintetizar partículas de óxido de circonio estabilizado con calcio. Esta selección se sustenta en la facilidad de procesamiento, bajo costo y utilización de equipo de bajo grado de sofisticación tecnológica que se asocian con este método. Cabe anotar además que para la ejecución de este trabajo se contó con el auspicio del proyecto: “Síntesis de Nanopartículas Cerámicas para la Obtención de Materiales Compuestos de Matriz Polimérica”, ejecutado por los Departamentos de Materiales y de Física de la Escuela Politécnica Nacional.

En este estudio se utilizaron oxiclورو de circonio y acetato de calcio como precursores. Estos precursores fueron seleccionados tomando como base el estudio realizado por M. J. Benítez [12]. El polvo cerámico obtenido fue caracterizado en cuanto a su morfología, tamaño, distribución de tamaño, estructura cristalina y grupos funcionales, por los métodos de microscopía

electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (EI-TF).

Posteriormente, los polvos cerámicos sintetizados por M. Sánchez mediante el método de [Pechini](#) fueron incorporados en una matriz termoestable, formulándose así un revestimiento que sería evaluado en la protección anticorrosiva de acero. Los polvos cerámicos utilizados fueron aquellos sintetizados con relaciones molares de 90:10 y 75:25 entre el Zr y el Ca, tratados a 800°C por 4 horas y que mostraron una estructura cristalina cúbica y un tamaño promedio de partícula de 70 μm . El polímero termoestable empleado es ampliamente usado a nivel comercial en el Ecuador y tiene dos componentes: una resina epóxica y una resina amina.

El revestimiento formulado incorporando nanopartículas fue aplicado sobre placas de acero. Las placas revestidas fueron sumergidas en una solución salina al 5% en peso de NaCl para evaluar así el grado de protección anticorrosiva del revestimiento. Esta solución salina constituye un medio altamente corrosivo que fue utilizado para simular la corrosión en ambientes marinos y obtener resultados en periodos cortos.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un procedimiento de obtención de nanopartículas mediante el método de precipitación controlada, y formular una metodología de incorporación de estas nanopartículas en matrices termoestables.

3.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener nanopartículas de óxido de circonio estabilizado con calcio por el método de precipitación controlada y caracterizarlas en lo relacionado con su morfología y tamaño.

- Determinar la variación de la morfología y tamaño de las nanopartículas al variar la concentración del calcio en la formulación.
- Caracterizar y seleccionar los materiales poliméricos termoestables adecuados para la formulación de recubrimientos.
- Incorporar nanopartículas a una matriz polimérica termoestable.

3.3 ESTRATEGIA METODOLÓGICA

3.3.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CIRCONIO CON CALCIO

Los compuestos de partida para la obtención de polvos cerámicos de óxido de circonio con calcio son oxiclорuro de circonio y acetato de calcio. Estos precursores se someten a una reacción de descomposición en una solución acuosa de ácido nítrico que se trata con una base alcalina, como es el hidróxido de amonio. Las soluciones acuosas de ácido nítrico se utilizan porque al descomponerse el ácido nítrico en NH_3 este se convierte en un “catalizador de la forma” de partícula, formando enlaces más fuertes entre el átomo central metálico (Zr^{+4}) y el ligando (NH_3) que los formados por el agua. Mediante la adición controlada de la disolución concentrada de amoníaco, se consigue obtener una solución coloidal. Por otro lado, durante la síntesis se mide el pH de la solución a intervalos regulares. Esto permite tener una idea del momento en el cual se inicia la formación de los embriones y su posterior estabilización en núcleos de partículas del óxido metálico requerido.

Obtenida la solución coloidal se deja envejecer la misma por un determinado período, lo que permite incrementar la concentración de circonio en el precipitado. La disolución envejecida se redispersa con un equipo de alta cizalla, para homogenizarla y evitar posibles aglomerados. El secado, un posterior tratamiento térmico y la caracterización de los polvos obtenidos por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (EI-TF), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) finalizan el procesamiento de polvos cerámicos.

En el presente trabajo se realizaron dos tipos de procesos independientes, el primero para reproducir la metodología empleada por otros investigadores al utilizar agua como disolvente de los precursores y el segundo utilizando una disolución acuosa de ácido nítrico en lugar de agua para lograr mantener la estequiometría del producto final. Las figuras 3.1 y 3.2 muestran los procesos seguidos en este trabajo.

3.3.2 OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS

3.3.2.1 Primer tipo de procesamiento de polvos cerámicos

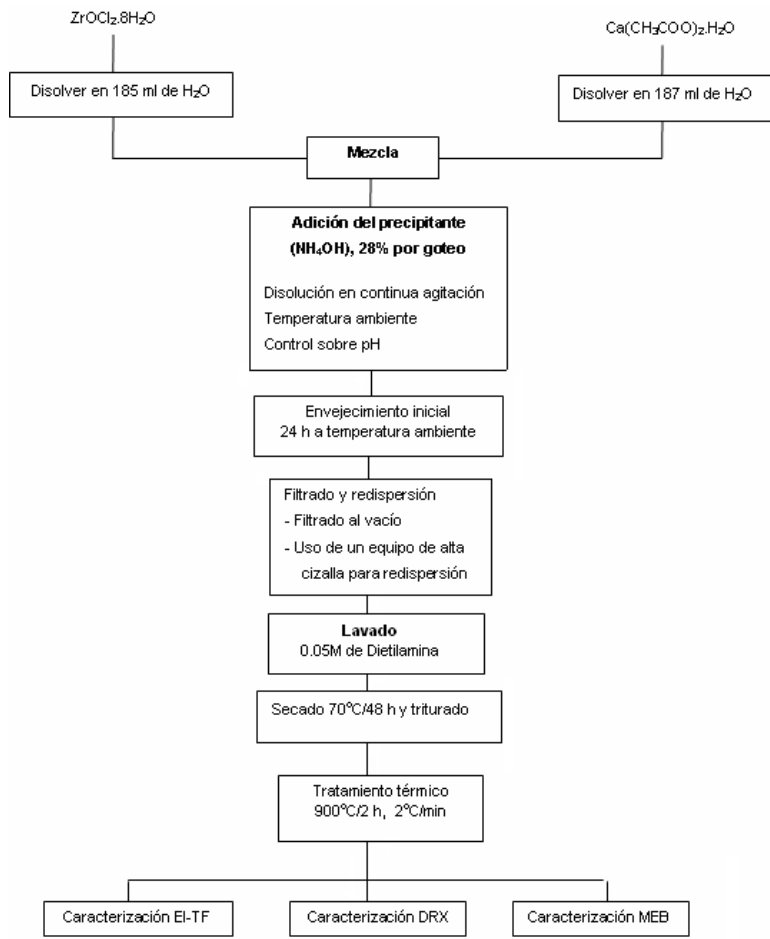


Figura 3.1. Diagrama de procesamiento por MPC para la obtención de polvos cerámicos de óxido de circonio con 50% de calcio.

En este trabajo se propuso sintetizar polvo cerámico de óxido de circonio con calcio en las siguientes formulaciones: $Zr_{0.50}Ca_{0.50}O_{1.50}$, $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ y $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$. Para el primer compuesto se siguió un primer tipo de procesamiento mientras que para los otros dos compuestos se siguió un segundo proceso.

Para el primer tipo de procesamiento de los polvos cerámicos se propuso la obtención de 10 g del compuesto $Zr_{0.50}Ca_{0.50}O_{1.50}$. Los valores tomados para esta síntesis se calcularon a partir de los ya obtenidos por M. Benítez [12] mediante una regla de tres, tal como se muestra en el ejemplo de cálculo mostrado en la parte inferior. Por ello se utilizó 17.98 g de oxocloruro de circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), disueltos en 185 ml de agua destilada y 9.91 g de acetato de calcio, $(Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O)$ disueltos en 187 ml de agua destilada. Inicialmente se deja en agitación las soluciones durante 5 min, hasta estabilizar el pH de la solución y poder iniciar el proceso de precipitación. Se agita continuamente las soluciones a 300 rpm. Una vez disuelta la sal metálica y el acetato de calcio, se empieza a agregar por goteo la solución de NH_4OH al 28% que se encuentra a temperatura ambiente. Esto se hace hasta alcanzar un pH de 9.8 en la disolución, ya que a este valor se alcanza la saturación del sistema y la concentración de OH^- se mantiene constante. Al final de este proceso se obtiene una solución coloidal de color blanco. A la solución coloidal de esta muestra, cuya relación circonio/calcio es 50/50, se le realizó cuatro redispersiones con un ultraturrax a una velocidad de 9500 rpm durante los respectivos lavados con dietilamina 0.05 M. Estos lavados se realizan para evitar la presencia de aglomerados de gran tamaño. El producto final fue secado, triturado y tratado a $800^\circ C$ durante 4 h, elevando la temperatura a una tasa de $2^\circ C/min$.

Puesto que se requieren 10 g del compuesto $Zr_{0.50}Ca_{0.50}O_{1.50}$.

15.4 g del compuesto $ZrCaO_3$ 10 g del compuesto $Zr_{0.5}Ca_{0.5}O_{1.5}$ $X = \frac{27.7 * 10}{15.4}$ $X = 17.98 \text{ g de óxido de circonio}$	27.7 g de óxido de circonio X
---	----------------------------------

3.3.2.2 Segundo tipo de procesamiento de polvos cerámicos

Para el segundo tipo de procesamiento de polvos cerámicos con 15 y 20% de calcio, se expone un ejemplo del cálculo para determinar las cantidades de cada reactivo empleado para obtener el compuesto $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$. En este caso se sintetizarán 15 g del compuesto y este valor será utilizado como base del cálculo.

Se calcula la cantidad de óxido de circonio requerida para 100 g de compuesto.

$$\%ZrO_2 = 0.85 * \frac{\text{Peso molecular } (ZrO_2)}{\text{Peso molecular } (Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85})} * 100$$

$$\%ZrO_2 = 0.85 * \frac{123.22}{113.57} * 100$$

$$ZrO_2 = 92.55 \text{ g de } ZrO_2 \text{ para } 100 \text{ g de compuesto } (Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85})$$

Para el óxido de calcio tendremos:

$$\%CaO = 0.15 * \frac{\text{Peso molecular } (CaO)}{\text{Peso molecular } (Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85})} * 100$$

$$\%CaO = 0.15 * \frac{56.08}{113.157} * 100$$

$$CaO = 7.43 \text{ g de } CaO \text{ para } 100 \text{ g de compuesto } (Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85})$$

Puesto que 1 mol de oxiclورو de circonio da 1 mol de ZrO_2 y usando regla de tres: si 322.25 g (peso molecular del oxiclورو de circonio) dan 123.22 g de ZrO_2 (peso molecular del óxido de circonio), entonces para obtener los 92.55 g de óxido de circonio necesitaremos 242 g de oxiclورو de circonio para 100 g de compuesto. Para los 15 g de compuesto, se necesitarán 36.3 g de oxiclورو de circonio y 3.50 g de acetato de calcio.

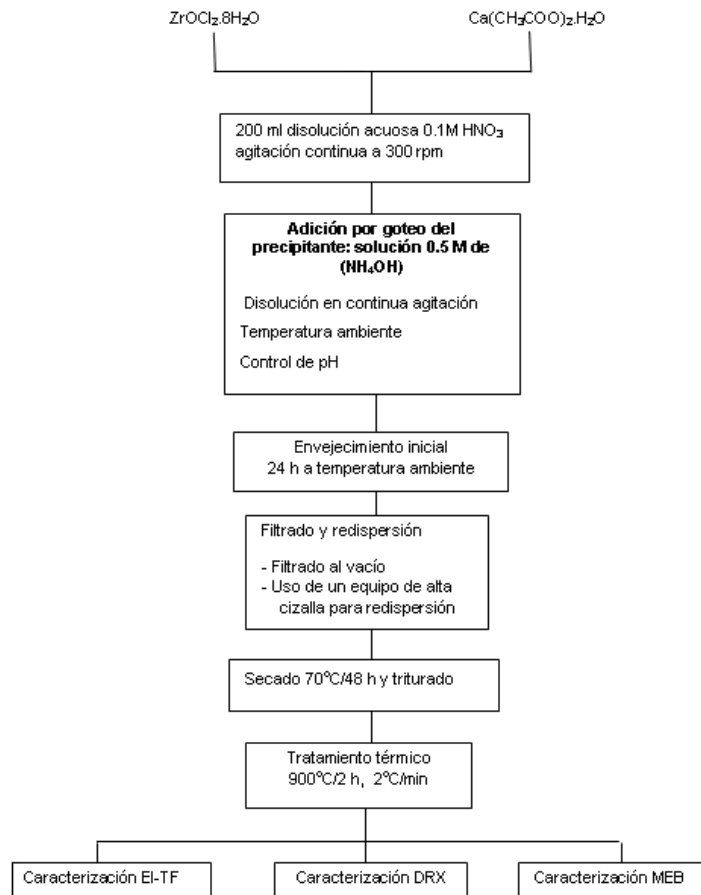


Figura 3.2. Diagrama de procesamiento por MPC para la obtención de polvos cerámicos de óxido de circonio con 15 y 20% de calcio.

Para obtener 15 g de $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ se parte de 36.3 g de oxocloruro de circonio hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), que se dispersan en 200 ml de una solución acuosa 0.1 M de ácido nítrico HNO_3 , agitando el sistema a 300 rpm. Posteriormente se adiciona a la solución 3.50 g de acetato de calcio ($Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$), manteniendo la agitación hasta lograr homogenizar la solución y disolver completamente los precursores. Todo esto se realiza a temperatura ambiente. En la figura 3.3 se muestra la homogenización de la solución.

Para sintetizar 15 g de $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$ se siguió la misma metodología mencionada anteriormente, variando la concentración molar del ácido nítrico. La tabla 3.1 muestra las cantidades y las respectivas concentraciones utilizadas.

Tabla 3.1. Cantidades utilizadas para sintetizar 15 g de óxido de circonio con calcio por precipitación controlada.

Compuesto	Oxiclورو de circonio (g)	Acetato de calcio (g)	Concentración molar de ácido nítrico	Concentración molar de hidróxido de amonio
$Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$	36.30	3.50	0.1	0.5
$Zr_{0.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$	34.97	4.20	0.2	0.5

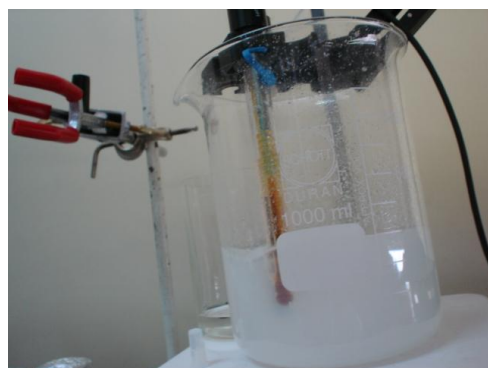


Figura 3.3. Agitación de la solución hasta lograr su homogenización.

Inmediatamente homogenizada la solución, se procede a la lenta adición de una base débil (hidróxido de amonio 0.5 M) con el fin de favorecer la hidrólisis del calcio y permitir una mejor interacción a nivel atómico/molecular. El seguimiento de la variación del pH se lo realizó con un pH-metro (pH210 Microprocessor), el mismo que se calibró al inicio de cada experimento con soluciones reguladoras (pH 4, pH 7 y pH 10). La medición del pH de la solución permitirá establecer las etapas en las cuales se da la neutralización de la solución, embrionación, nucleación y crecimiento de los núcleos de la fase sólida.

En las etapas iniciales de la reacción química se forma una solución ligeramente traslúcida como la que se observa en la figura 3.4, que se vuelve opaca y

evoluciona hasta la formación de una fase sólida que pasa a ser un precipitado voluminoso con el tiempo (la adición de la base se lo hace hasta obtener un valor de pH de 9.5). La adición del hidróxido de amonio da lugar a la complejación, especies formadas temporalmente por moléculas de los reactivos, como resultado de los choques interatómicos, previos a la formación del producto.



Figura 3.4. Solución homogenizada y parcialmente traslúcida.

El precipitado obtenido se deja envejecer durante 24 horas, tiempo en el cual se aprecia la formación de dos fases, predominando la fase coloidal de las partículas precipitadas tal como se puede apreciar en la figura 3.5. Luego se somete a un vacío mecánico para separar completamente el líquido presente del sólido, obteniéndose 126.44 g de precipitado. Posteriormente, los precipitados se secan en una estufa a una temperatura de 70°C durante 48 horas.



Figura 3.5. Precipitado envejecido 24 horas.

El producto resultante del secado contiene el precursor reactivo. Se tritura para deshacer los aglomerados microscópicos formados por efecto del secado del precipitado húmedo, que se contrae y disminuye de volumen de manera significativa al secarse. El polvo cerámico ya seco se somete a tratamiento térmico de 900°C durante 2 horas con una velocidad de calentamiento de 2°C/min.

3.3.3 INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS A UN POLÍMERO TERMOESTABLE

Para la incorporación de nanopartículas obtenidas por el método Pechini [13] a la matriz polimérica de resina epóxica se utiliza el método de polimerización in situ. Este método consiste en dispersar las nanopartículas en el polímero utilizando un agitador mecánico tal como el mostrado en la figura 3.6. A la mezcla resultante posteriormente se le adiciona la resina amina para transformar las cadenas lineales de la resina epóxica en un entramado o red tridimensional compacta y químicamente estable. A este proceso se le llama polimerización. El recubrimiento a preparar cumplirá la función de proteger superficies metálicas sometidas a corrosión acelerada.



Figura 3.6. Cuchilla de dispersión de alta velocidad.

Para obtener un nanocompuesto con un 2% de nanopartículas dispersas se parte de 58.5 g de resina epóxica, a la cual se añaden 5 ml de diluyente para bajar su

viscosidad e inmediatamente se homogeniza la mezcla durante 5 minutos a una velocidad relativamente baja, de 350 rpm. Se incorporan 1.17 g de polvo cerámico a la resina y se deja en agitación mecánica durante 40 minutos a 700 rpm. Los valores de agitación considerados se tomaron según especificaciones de Paz y Rojas [14] ya que en su trabajo sobre la formulación de recubrimientos a partir de partículas incorporadas a un polímero termoestable esos fueron los parámetros óptimos para la dispersión de partículas. Se debe tener en cuenta que el flujo originado por la agitación mecánica debe ser un flujo laminar, para lograr una distribución homogénea de las partículas en la resina. Esto se puede verificar observando la formación de un cono por parte del fluido al momento de la agitación. La figura 3.7 muestra el proceso seguido para la incorporación y curado de la resina epóxica.

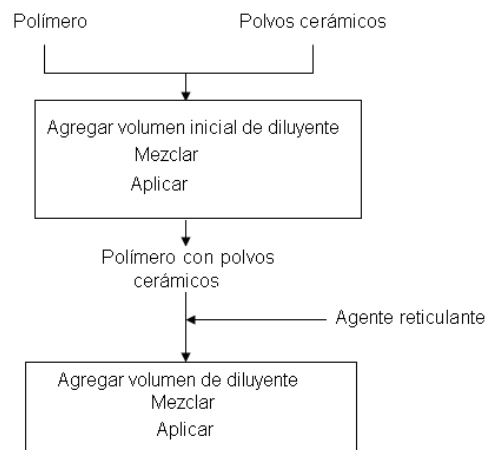


Figura 3.7. Diagrama de incorporación de polvos cerámicos en un polímero.

Concluido el tiempo de agitación, se deja reposar durante 40 minutos para permitir una buena mojabilidad entre la resina epóxica y las partículas. Luego se separa 5 ml de resina con carga, a la cual se añaden 5 ml de resina amina para lograr el curado del material termoestable. Mezclada y homogenizada la resina, esta se aplica sobre la superficie metálica de las placas de acero.

Las placas de acero de $10 \times 15 \times 0.2 \text{ cm}^3$ sobre las que se depositó el recubrimiento, se sometieron a una limpieza para retirar aceites, grasas y óxidos presentes en la

superficie. Para ello se utiliza un “thinner” comercial, con el cual se lavan por varias ocasiones las placas. Posteriormente se lavan con alcohol isopropílico para remover los rezagos de suciedad. Realizadas ambas limpiezas, se colocan las placas en una solución de ácido clorhídrico por 15 minutos, según el numeral C3.5 de la tabla A1.1 de la norma ASTM G1-03. (limpieza por decapado, ver figura 3.8), el cual removerá todo vestigio de óxido presente. Transcurridos 15 minutos se lavan las placas en agua y son secadas inmediatamente para evitar que se oxiden nuevamente.

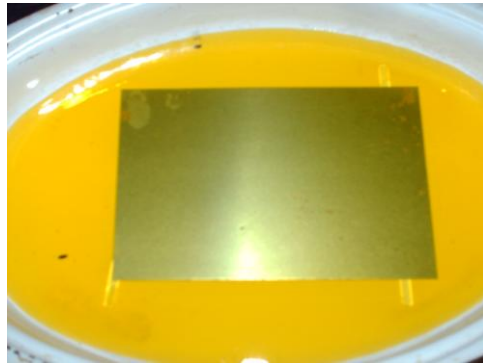


Figura 3.8. Limpieza de las placas por decapado químico.

Completamente limpias las placas y homogenizada la resina, se colocan en el equipo aplicador (figura 3.9). Este equipo consta de una base de apoyo de vidrio y un rodillo aplicador. Con presión constante aplicada sobre el rodillo se procede a esparcir sobre toda la superficie de la placa 5 ml de resina. Esto se lo hará hasta obtener una película uniforme y sin defectos.

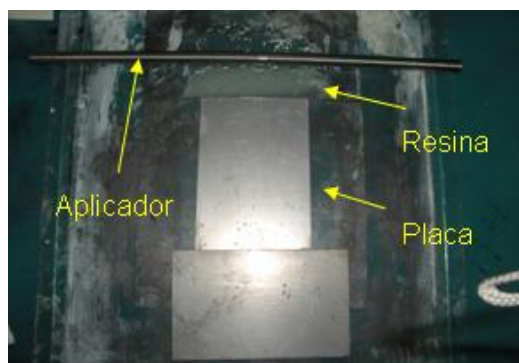


Figura 3.9. Equipo aplicador de la capa de pintura.

Realizada la aplicación, se dejan secar las placas durante 7 días, hasta lograr un curado total. Transcurrido este tiempo se realiza un corte transversal a todas las placas, cortando la película y dejando al descubierto una finísima área del sustrato. Hecho el corte se colocan las placas en una solución al 5% NaCl, tal como se muestra en la figura 3.10. Se observa la acción de la solución sobre las placas, sobre todo en el lugar del corte. Se mide el avance de la corrosión y la proporción corroída de las placas, tomando una lámina transparente de acetato de 10x10 cm² que contiene una escala milimetrada, la cual se coloca sobre el área corroída y se procede a contar las cuadrículas en las cuales está presente la corrosión.

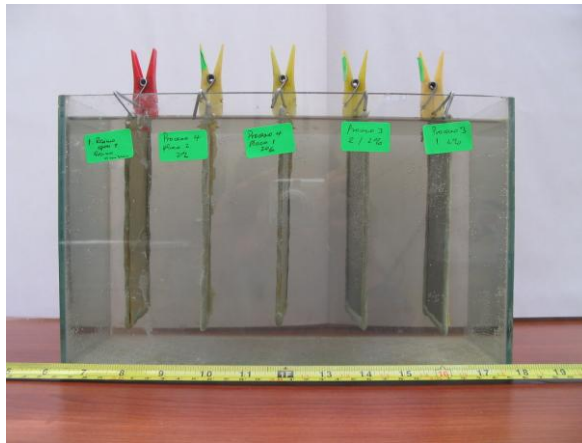


Figura 3.10. Placas inmersas en solución salina.

3.4 EQUIPOS Y REACTIVOS DE LABORATORIO UTILIZADOS

3.4.1 EQUIPOS

Los equipos utilizados para la síntesis de polvo cerámico de óxido de circonio con calcio mediante el método de precipitación controlada se muestran en la tabla 3.2. El equipo utilizado para incorporar las partículas al revestimiento aparece en la tabla 3.3.

Tabla 3.2. Equipo utilizado para síntesis de nanopartículas por el método de precipitación controlada.

Equipo	Marca	Modelo	Descripción
Balanza	Mettler Toledo	(PG5002-S)	Precisión de 4 dígitos significativos
Agitador magnético	-----	-----	-----
Pipeta	Brand	-----	50 ml
pH-metro	-----	pH210 Microprocessor	pH 0.00 a 14.00 Precisión \pm 0.01
Horno Programable	Nabertherm	HT 16/16	220 V, 60 Hz, 55 A Tmax= 1600°C
Mufla	Vulcan	A-130	-----
Bomba de vacío	ELETTROMECCANICA	63/2	230 V/ 50-690 Hz

Tabla 3.3. Equipo utilizado para incorporar las nanopartículas al polímero termoestable.

Equipo	Marca	Descripción
Agitador mecánico	TalBoys Engineering Corp.	500 -7500 rpm 120V
Rodillo aplicador	Webster	60 μ m (espesor)
Sorbona	Labconco	120 V, 1200 W

3.4.2 REACTIVOS

Las tablas 3.4 y 3.5 detallan cada uno de los reactivos utilizados en la síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación controlada.

Tabla 3.4. Reactivos utilizados para sintetizar nanopartículas de óxido de circonio con calcio por precipitación controlada.

Reactivos	Pureza [%]	Marca	Fórmula	Masa molecular [g/gmol]
Oxícloruro de circonio octahidratado	>> 98	Ceremex	ZrOCl ₂ ·8 H ₂ O	322.25
Acetato de calcio monohidratado	> 99	Ceremex	Ca(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	176.19
Hidróxido de amonio	98	Servilab	NH ₄ OH	35
Ácido nítrico	99		HNO ₃	63

Tabla 3.5. Reactivos utilizados para incorporar partículas de polvo cerámico a un polímero termoestable.

Reactivos	Marca	Descripción
Alcohol isopropílico	-	200 ml
Solución de ácido clorhídrico	-	1000 ml
thinner	-	2000 ml
Resina epóxica	Cóndor	200 ml
Resina amina	Cóndor	200 ml

Tabla 3.6. Características de los polvos cerámicos incorporados a la matriz polimérica.

Muestra	Composición	Estructura Cristalina	Tamaño partículas (nm)	Proceso de obtención
M3	Zr _{0.9} Ca _{0.1} O _{1.9}	Cúbica	70 -125	Pechini
M4	Zr _{0.75} Ca _{0.25} O _{1.75}		9 - 83	

La denominación M3 corresponde a muestras de partículas que han sido sintetizadas por el método de **Pechini** **con** relación molar 90:10 (Zr:Ca) y tratadas térmicamente a 800°C por 4 horas, presentan una estructura cristalina cúbica y un tamaño de partícula dispersa estimada en 90 nm. La denominación M4 corresponde a muestras de partículas sintetizadas por el método **Pechini** **con**

relación molar 75:25 (Zr:Ca), tratadas térmicamente a 800°C por 4 horas, presentan una estructura cristalina cúbica y un tamaño de partícula dispersa estimada en 46 nm.

3.5 CARACTERIZACIÓN

3.5.1 ANÁLISIS DE GRUPOS FUNCIONALES

Para estudiar los grupos funcionales presentes en los compuestos sintetizados se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Esta técnica tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo, utilizándose principalmente en la identificación de compuestos orgánicos.

El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, que corresponde a longitudes de onda entre 12820 cm^{-1} y 10 cm^{-1} . La mayoría de aplicaciones se han centrado en la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y los 400 cm^{-1} (de 2.5 a $25\text{ }\mu\text{m}$) [25]. La identificación de compuestos mediante esta técnica se lleva a cabo en dos etapas. La primera implica la determinación de grupos funcionales en la región de frecuencias de grupo, que abarca la zona 3600 a 1200 cm^{-1} . La segunda etapa consiste en la comparación del espectro desconocido con espectros de compuestos puros que contienen los grupos funcionales encontrados en la primera etapa. Así, la región entre 1200 y 600 cm^{-1} es útil ya que las diferencias en la estructura molecular generan cambios importantes en la distribución de picos del espectro [25].

Los espectros de infrarrojo de los polvos sintetizados se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer (figura 3.11), modelo Spectrum One FT-IR en el rango entre 400 - 4000 cm^{-1} . Las muestras se prepararon mezclando los sólidos en polvo con KBr para formar una pastilla.



Figura 3.11. Equipo para espectroscopía infrarroja Perkin-Elmer.

3.5.2 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

Una de las propiedades características de los rayos X es su interacción con la materia existiendo la posibilidad de que sean difractados por ella. La difracción se produce cuando la distancia entre las partículas, sean átomos o moléculas, es similar a la longitud de onda de la radiación. Cuando esta radiación después de interactuar con la materia se encuentra en fase, la intensidad aumenta de forma sinérgica. Cuando la radiación difractada no se encuentra en fase, se intercepta y se destruye [26].

Cuando la materia está ordenada de manera periódica en el espacio, las interferencias tanto destructivas como constructivas permiten obtener un número discreto de direcciones. Las ondas difractadas se recogen con una película o sensor que permiten representar un difractograma, el cual es característico de cada material y está relacionado con su estructura cristalina. Estas propiedades se usan en la difracción de rayos X ya que permiten determinar la estructura de muchos compuestos cristalinos [26].

El análisis de difracción de rayos X muestra las fases cristalinas presentes en el material que se conforma en los sistemas. Para ello se utilizó un equipo D8 Advance, con longitud de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ y fuente de radiación CuK_α , con un voltaje de 40 KV y una intensidad de corriente de 40 mA. El intervalo de medición

fue $3^\circ < 2\theta < 90^\circ$, el paso angular de $0.02^\circ/\text{s}$ y el tiempo de exposición de 1h 20 min (figura 3.12).

Una estimación del tamaño de partícula o de “cristalito” se efectúa por difracción de rayos X (DRX). Una vez obtenido el difractograma, la estimación más sencilla del tamaño de partícula resulta de medir el ancho a la mitad de la altura de los picos y de aplicar la ecuación de Scherrer [27].

$$B_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad (15)$$

donde D es el diámetro de la partícula, λ es la longitud de onda utilizada, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer (puesto que es una función de forma, toma el valor de 0.9) y B es la anchura de pico a media altura y medido en radianes [27].

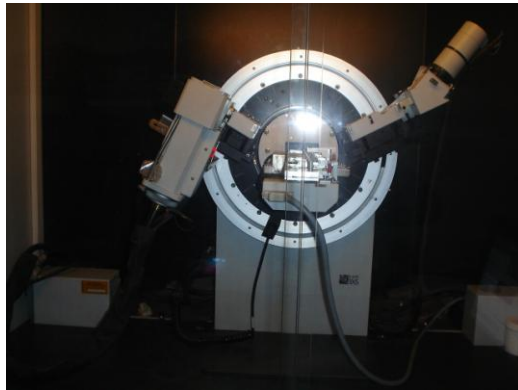


Figura 3.12. Equipo para difracción de rayos X.

3.5.3 ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más conocidas de caracterización y más usadas para la observación de superficies, que acompañada de análisis por rayos X y EI-TF, resulta muy atractiva desde el punto de vista de agilidad y economía. Además tiene la ventaja de que es una técnica no destructiva [26].

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (MEB) se basa en el bombardeo de una superficie mediante electrones a gran velocidad, que se generan mediante un filamento de wolframio sometido a un alto voltaje y aumentando su temperatura (figura 3.13). Un ánodo cargado situado en frente arranca los electrones del cátodo de wolframio aumentando su velocidad [26].

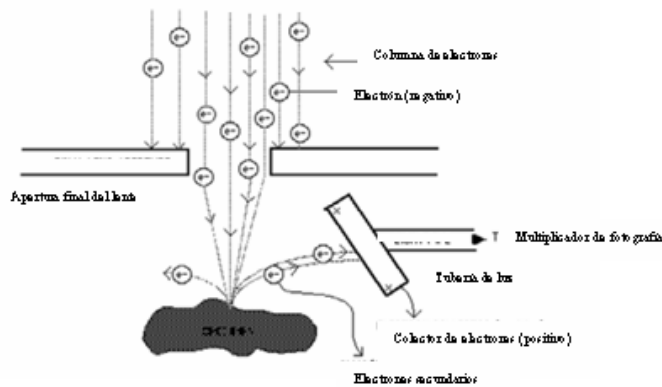


Figura 3.13 Esquema simplificado del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido [26].

El haz de electrones se colima utilizando diferentes lentes y bobinas magnéticas hasta hacer incidir el haz de electrones en la muestra que se encuentra bajo vacío y con un recubrimiento de oro o grafito, si ésta no es conductora, para generar una vía a tierra. El vacío se realiza para dar una mejor estabilidad al haz de electrones debido a que los electrones son absorbidos por la atmósfera y para evitar ionizaciones de gases. Los electrones que interactúan con la muestra se recogen en diferentes sensores dependiendo del análisis a realizar [26].

Para el análisis de los compuestos con 15 y 20% de calcio, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Zeiss modelo DSM-950 gracias a la colaboración del Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid (Departamento de Electrocerámica). En el análisis del compuesto $Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.866}$ se utilizó el microscopio electrónico de transmisión JEOL-JEM-1200 EX, perteneciente a la Unidad de Microscopía Electrónica (UME) de la Universidad del Cauca, Colombia.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las síntesis realizadas, se analiza el tamaño de las partículas, la morfología, su distribución de tamaño y la presencia de aglomerados, la estructura cristalina y los enlaces presentes en los compuestos obtenidos. Se muestra además los resultados obtenidos al ensayar los revestimientos formulados y que fueron aplicados sobre placas de acero, las que posteriormente se sometieron a un ambiente corrosivo muy agresivo.

4.1 SÍNTESIS DEL POLVO CERÁMICO

4.1.1 VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

De acuerdo con el diagrama de procesamiento descrito en el apartado 3.3.2.2 correspondiente al procesamiento por el MPC para la obtención de polvos cerámicos de óxido de circonio con 15 y 20% de calcio, una vez obtenida la disolución entre el oxiclورو de circonio y el acetato de calcio, se agita hasta lograr que el pH se estabilice. Una vez que esto sucede se añade la solución al 28% de NH_4OH . Se inicia con un pH de 0.38 en el sistema que contiene 15% de Ca, y con 0.59 en el sistema que contiene 20% de Ca. A medida que se adiciona la base se observa la formación de pequeños corpúsculos, similares a copos de nieve, y su posterior desaparición, formaciones que son constantes durante todo el proceso, siendo más rápida su formación y desaparición en un inicio. La sobresaturación se ve favorecida en aquellos lugares donde cae la gota de NH_4OH , debido posiblemente a que en estos lugares el valor de pH es mayor (al ser los cambios de pH instantáneos en estos lugares no se puede llegar a determinar su valor), condición que ayuda a la formación local de embriones en fase sólida.

Al incrementarse el volumen adicionado de NH_4OH al sistema, la disolución de los copos es menos frecuente y aumenta el valor del pH. Este fenómeno se daría porque a valores altos de pH ($\text{pH} > 7$) la especie química que va predominando es

el amoníaco y el sistema está llegando a saturarse. La formación de una suspensión coloidal se da a valores de pH de 7.1 para el sistema con el 15% de Ca, y de 6.9 para el sistema con el 20 % de calcio.

Las figuras 4.1a y 4.1b muestran las curvas de valoración potenciométrica obtenidas en la síntesis de los compuestos $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ y $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$, en una solución acuosa acidificada al utilizar como precipitante NH_4OH . Como se puede ver en las figuras, las curvas de valoración potenciométrica presentan tres zonas bien definidas y diferenciadas en el proceso. En la primera etapa (zona I), comprendida entre los valores de pH 0.38 y 3.31 para el primer sistema (15% Ca) y entre 0.59 y 4.15 para el sistema con 20% Ca, se produce una variación moderada del pH de la solución. La segunda etapa (zona II), con un pH entre 3.31 y 7.84 para el sistema con 15% de Ca y entre 4.15 y 7 para el sistema con 20% de Ca, presenta una fuerte variación del pH, lo cual indica un bajo consumo de OH^- por parte del sistema. Por último, la tercera etapa del proceso (zona III), a partir de pH 7.84 para el sistema con 15% de Ca y de 6.9 para el sistema con 20% de Ca, tiene como característica la presencia de curvas suaves similares a las de la zona I. Esta tercera zona corresponde a la formación de complejos y precipitación. Por tanto, el punto de equivalencia o cambio de pendiente de la curva indica dónde tiene lugar la máxima precipitación de Zr^{+4} .

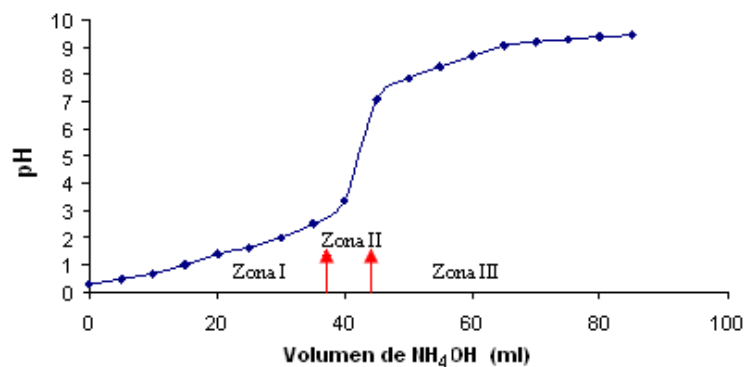


Figura 4.1a. Curva de valoración potenciométrica en la síntesis de $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$.

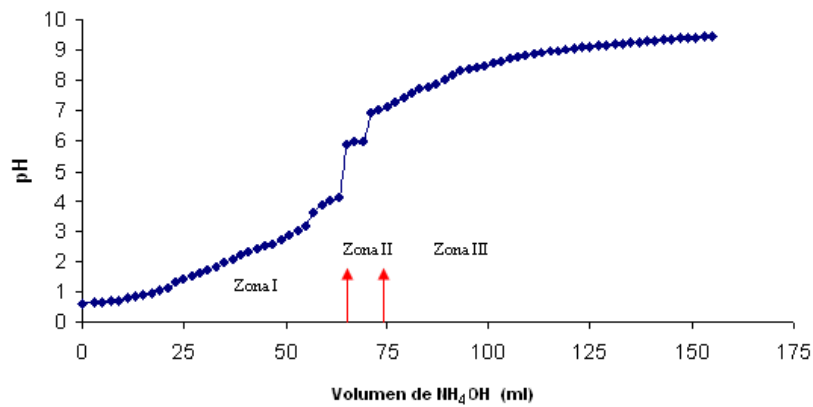


Figura 4.1b. Curva de valoración potenciométrica en la síntesis de $\text{Zr}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{O}_{1.80}$

[La valoración potenciométrica para los sistemas \$\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}\$ y \$\text{Zr}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{O}_{1.80}\$ no difiere mayormente. La presencia de las tres zonas para ambos sistemas es indicio de que ambos sistemas presentan reacciones químicas similares. La primera zona se asocia con la neutralización de los ácidos que existen en el sistema, la segunda zona con la nucleación y embrionación de la fase sólida y la tercera etapa con la formación de los complejos de \$\text{Zr}^{4+}\$ y posterior precipitación superficial. Todos estos procesos ayudan al crecimiento de los núcleos y a generar cristales más grandes \[29\].](#)

4.1.2 GRUPOS FUNCIONALES

Los polvos cerámicos sintetizados, obtenidos después de la calcinación, fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo. Esta técnica permite conocer los cambios químicos que experimentaron las muestras al ser sometidas al tratamiento térmico de 900°C durante 2 horas y brinda información sobre los grupos funcionales presentes en el compuesto.

Del análisis de los espectros de infrarrojo obtenidos de las muestras de $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ (figura 4.2) y $\text{Zr}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{O}_{1.80}$ (figura 4.3) se tienen los siguientes resultados: Una banda correspondiente al intervalo de 3697 a 2996 cm^{-1} debida a

la presencia del grupo funcional (OH o NH), debido a la presencia de “aminas” provenientes del hidróxido de amonio y posiblemente a agua de hidratación presente en el producto sintetizado. En la frecuencia correspondiente al intervalo de 2990 a 2855 cm^{-1} se observa una banda ocasionada por la presencia de grupos carbonilo ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2$). En torno a 1628 cm^{-1} se aprecia nuevamente la presencia del grupo funcional OH, ocasionada por la presencia de agua absorbida por la muestra (hidratación) o el KBr. De la comparación con el espectro de la dolomita se verifica la existencia de una banda perteneciente al carbonato de calcio comprendida entre los 1439 y los 881 cm^{-1} . La presencia de este grupo se podría deber a carbonatos que son absorbidos en la masa y en la superficie de la disolución coloidal debido a las condiciones de preparación al emplear disolución de amoniaco en atmósfera de aire [7]. Finalmente, la banda de 820 a 400 cm^{-1} corresponde a los enlaces de metal-oxígeno (óxido metálico, MO), la presencia de este enlace es muy importante ya que indica que se ha formado el óxido, tal como se esperaba.

Das: 15/08/2006

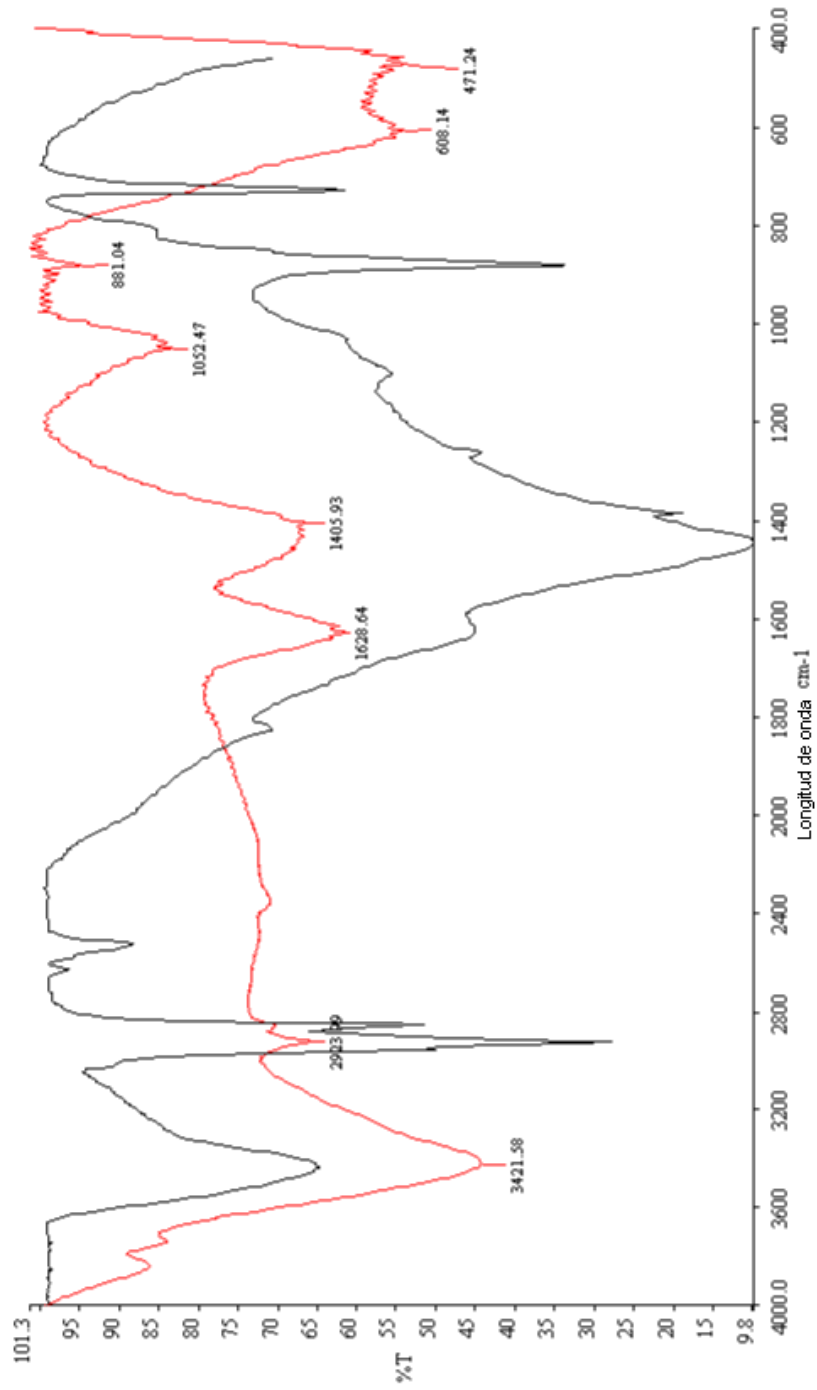


Figura 4.2. Espectro IR correspondiente a la muestra de $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ en rojo y dolomita en gris.

Date: 24/10/2006

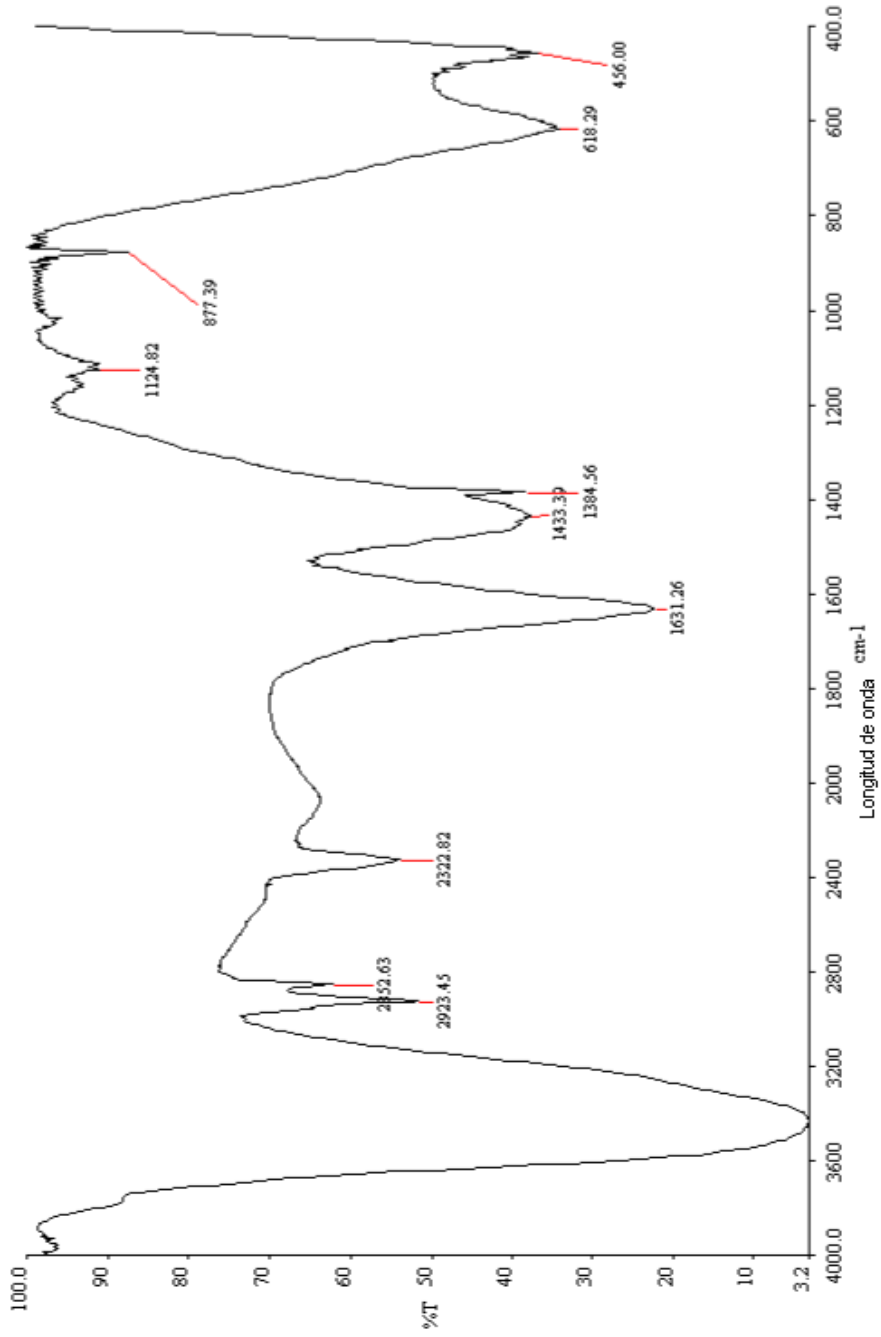


Figura 4.3. Espectro IR correspondiente a la muestra de $Zr_{0.80}Ca_{0.2}O_{1.80}$.

Para la muestra procesada con la relación Zr:Ca igual a 50:50 y sometida a un tratamiento térmico de 800°C por 4 h, con una tasa de calentamiento de 2°C/min, se observa (figura 4.4) que a 3409.59 cm⁻¹ se encuentran presentes grupos funcionales OH y NH, debido a la presencia de “aminas” provenientes del hidróxido de amonio y posiblemente a la hidratación del producto sintetizado. La banda de 2915.12 - 2848.7 cm⁻¹ corresponde a la presencia de grupos CH₃ - CH₂ pertenecientes al grupo de los carbonilos. En torno a 1627.66 existe cierto grado de hidratación posiblemente por la absorción de agua de la muestra o del KBr. En la banda comprendida entre 1432.25 y 875.57 cm⁻¹ existe la presencia de carbonato de calcio, absorbido en la masa y la superficie de la disolución coloidal debido a las condiciones de preparación al emplear disolución de amoniaco en atmósfera de aire [7]. En la banda de 458.98 cm⁻¹ se evidencia la presencia de los enlaces metal-oxígeno (óxido metálico). Esta banda es mucho más pequeña que la observada en la figura 4.2 correspondiente al compuesto Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}, pero evidencia la formación del óxido metálico esperado. Con la relación Zr:Ca igual a 50:50 se obtuvo el compuesto Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.866}. La tabla 4.1 muestra un resumen de los resultados obtenidos por espectroscopía de infrarrojo.

Tabla 4.1. Bandas presentes en los espectros de infrarrojos de los compuestos obtenidos.

Grupos Funcionales	Bandas de absorción (Literatura) (cm ⁻¹)	Bandas de absorción Zr _{0.866} Ca _{0.134} O _{1.866} (cm ⁻¹)	Bandas de absorción Zr _{0.85} Ca _{0.15} O _{1.85} (cm ⁻¹)	Bandas de absorción Zr _{0.80} Ca _{0.20} O _{1.80} (cm ⁻¹)
OH o NH	3550 - 3145 1665 - 1595	3409.59	3697 - 2996	3697 - 2996
CH ₃ -CH ₂	3000 - 2797.1	2915.12 – 2848.7	2990 - 2855	2990 - 2855
Carbonato de Calcio	1442.5 y 876	1432.25 y 875.57	1439 y 881	1439 y 881
Óxido Metálico	816 - 462.67	458.98	820 - 400	820 - 400

Del análisis de los espectros infrarrojos mostrados en las figuras 4.2, 4.3 y 4.4 se puede decir que no presentan muchas variaciones en cuanto al grupo funcional o el rango de las bandas en el cual están actuando, es decir, en la presencia de los grupos funcionales OH o NH , CH₃ - CH₂, carbonato de calcio y óxido metálico. Pero si es destacable enfatizar que en la banda de 800 – 400 cm⁻¹, correspondiente al óxido metálico, los espectros son muy diferentes, mostrándose mucho más clara en los compuestos Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85} y Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}. En el compuesto preparado con una relación Zr:Ca igual a 50:50 se presenta tan solo una estrecha franja en torno al valor 458.98 cm⁻¹.

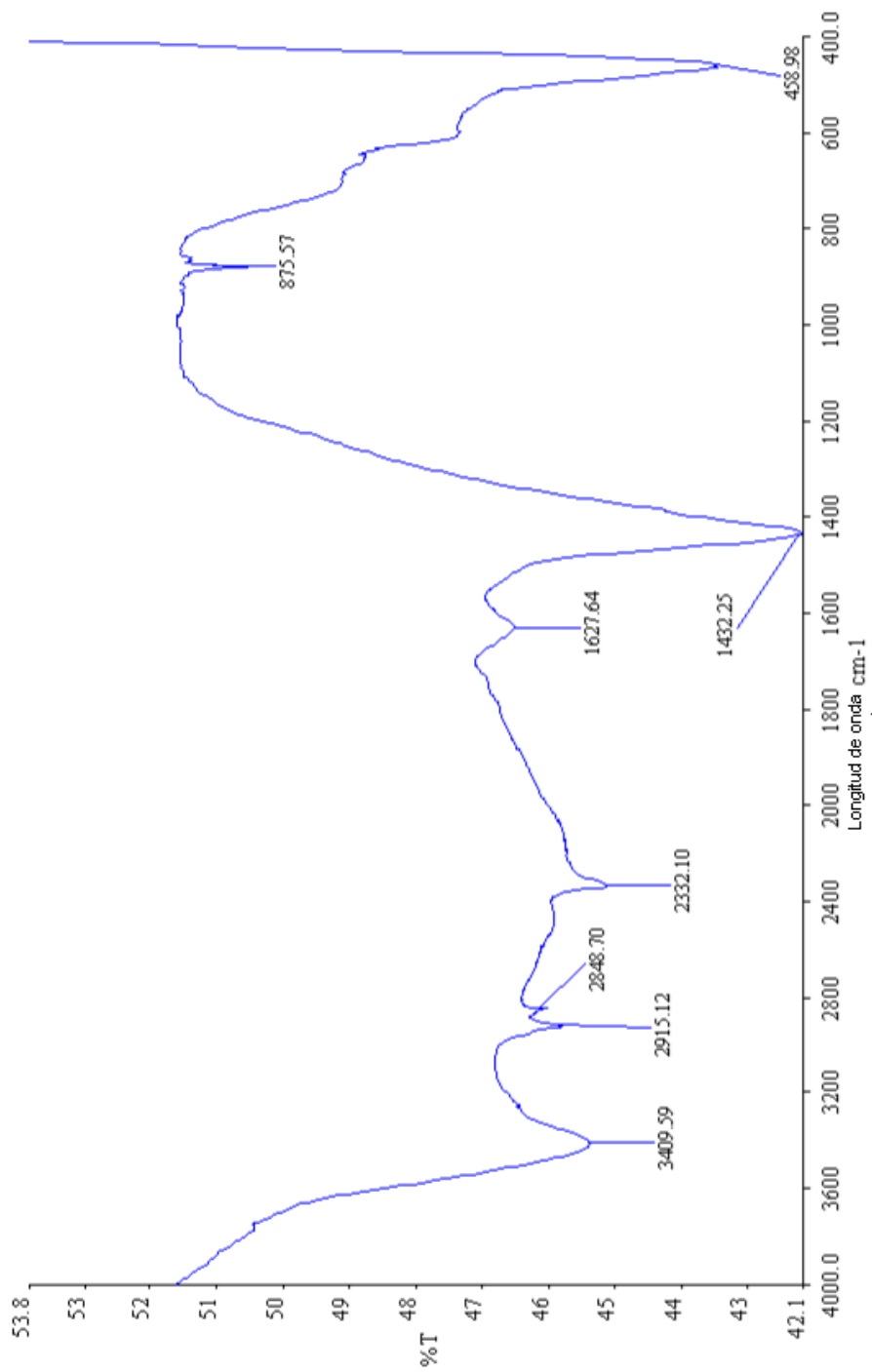


Figura 4.4. Espectro IR correspondiente a la muestra $Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.866}$.

4.1.3 ESTRUCTURA CRISTALINA

Para determinar las estructuras cristalinas de los polvos sintetizados se utilizó difracción de rayos X. La figura 4.5 muestra el difractograma de rayos X de la muestra de $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ tratada térmicamente a $900^{\circ}C$ durante 2 horas con una tasa de calentamiento de $2^{\circ}C/min$. El análisis realizado al polvo cerámico de óxido de circonio con 15% de calcio revela que el sistema que se ha conformado es el correspondiente al compuesto cúbico $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$. Es decir, se ha conservado la estequiometría inicial. Esta conclusión se obtuvo comparando el difractograma obtenido con el patrón de la base de datos PCPDFWIN V2.01 (ver Anexo 1.1).

Utilizando la ecuación de Scherrer [27] se estimó el tamaño promedio de los cristalitos. Los resultados se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Tamaño estimado de cristalito para el compuesto $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$.

Ángulo 2θ	Tamaño del cristalito (nm)
30.24	13.71
34.94	8.32
50.37	8.77
59.86	11.45
62.88	9.30
74.23	24.89
81.86	15.01
84.61	10.73
Tamaño promedio	12.77

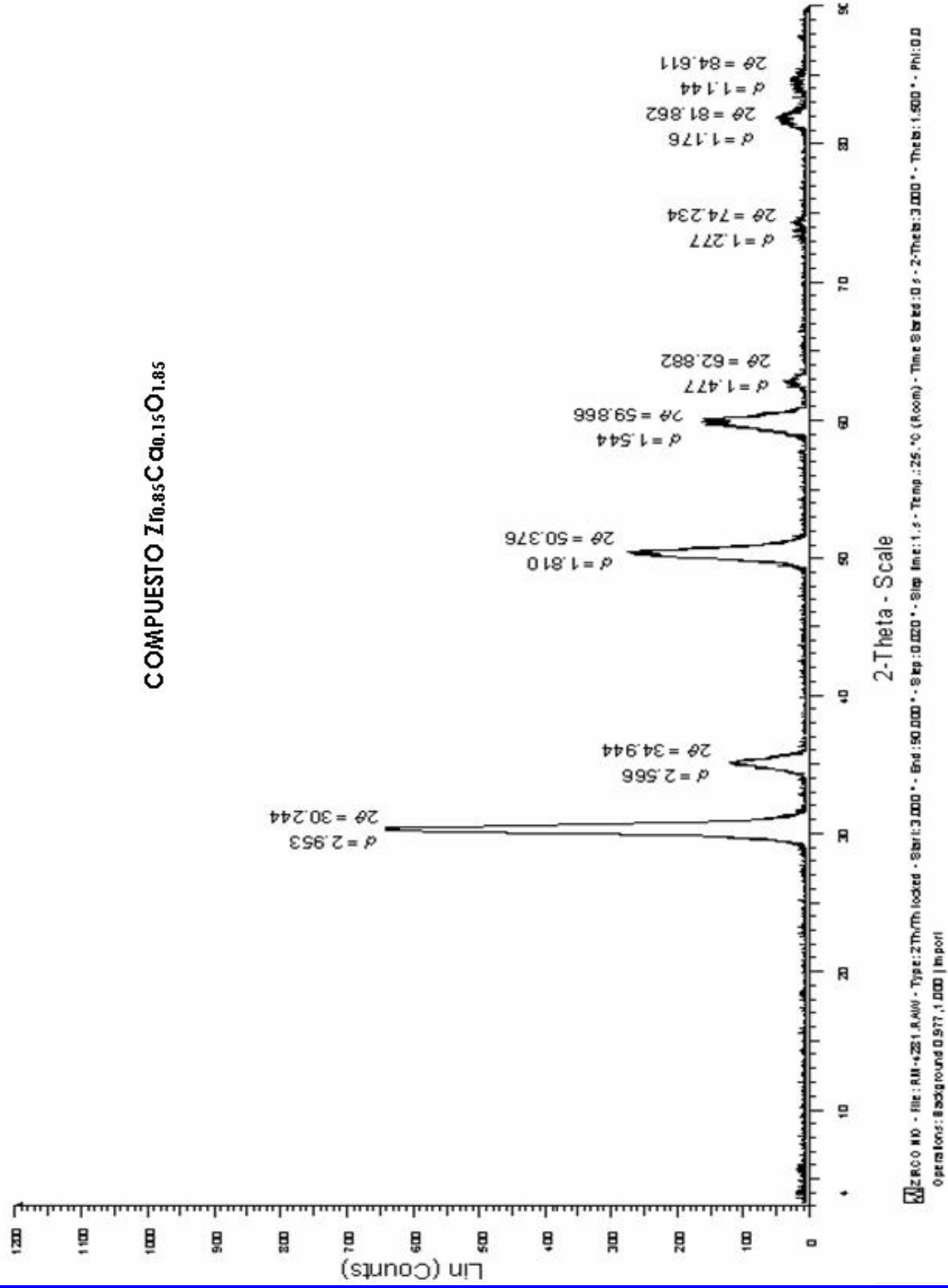


Figura 4.5. Difractograma de la muestra de óxido de circonio con 15% de Ca.

La figura 4.6 muestra el difractograma de rayos X de la muestra $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$ tratada térmicamente a $900^{\circ}C$ durante 2 horas luego de elevar la temperatura a una tasa de $2^{\circ}C/min$. El análisis realizado al polvo cerámico de óxido de circonio con 20% de calcio, revela que el sistema que se ha conformado es el correspondiente al compuesto cúbico $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$, el cual ha conservando la estequiometría. Estas conclusiones se obtuvieron al comparar el difractograma obtenido con el patrón de la base de datos PCPDFWIN V2.01 (ver Anexo 1.2).

El tamaño promedio de los cristalitas del polvo sintetizado, estimado utilizando la ecuación de Scherrer [27], se presenta en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Tamaño estimado de cristalito para el compuesto $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$.

Ángulo 2θ	Tamaño del cristalito (nm)
30.15	16.45
35.12	9.99
50.37	10.53
59.95	9.17
62.87	13.96
74.41	14.96
81.95	10.52
84.96	16.15
Tamaño promedio	12.72

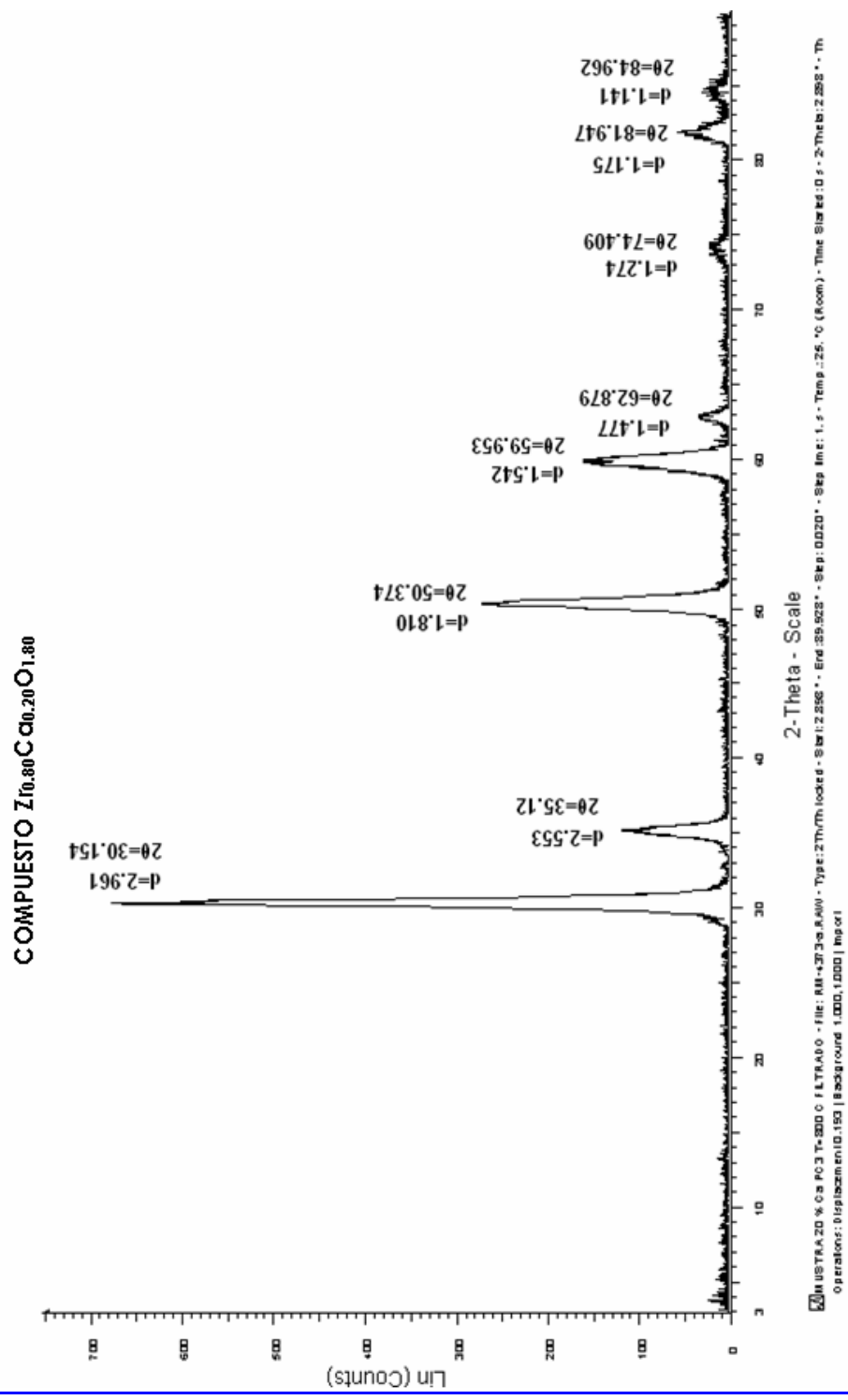


Figura 4.6. Difractograma de la muestra de óxido de circonio con 20% de Ca.

La figura 4.7 muestra el difractograma de rayos X de la muestra procesada con la relación Zr:Ca igual a 50:50 y tratada térmicamente a 800°C durante 4 horas con una tasa de calentamiento de 2°C/min. El difractograma revela que el sistema que se ha formado es próximo al compuesto cúbico $Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.866}$ y que no se ha conservado la estequiometría inicial. Esta conclusión se obtiene al observar la correspondencia del difractograma con el patrón PDF 77-2287 de la base de datos PCPDFWIN V2.01 (ver Anexo 1.3).

De acuerdo con el análisis de difracción de rayos X realizado a los polvos cerámicos, y utilizando la ecuación de Scherrer [27], se estimó el tamaño de cristalito. Estos valores se presentan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Tamaño estimado de cristalito para la muestra $Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.866}$.

Ángulo 2θ	Tamaño del cristalito (nm)
30.43	41.16
35.39	27.79
50.60	21.95
60.21	15.28
63.19	18.63
74.46	33.26
82.15	15.03
84.86	10.73
Tamaño promedio	22.98

El tamaño de partícula en las muestras $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ y $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$ es 55% menor que las partículas que han sido obtenidas cuando se parte de una disolución acuosa de las sales precursoras, como es el caso en el que la proporción Zr:Ca es 50:50. Para los compuestos de óxido de circonio con 15 y 20% de calcio no hubo pérdida estequiométrica, y hay una estabilización de la estructura cristalina que es cúbica. En el compuesto en el que la proporción Zr:Ca es 50:50 se perdió la estequiometría debido al parecer a los lavados realizados durante la redispersión, lo que ocasionó posiblemente la pérdida de calcio en el compuesto final.

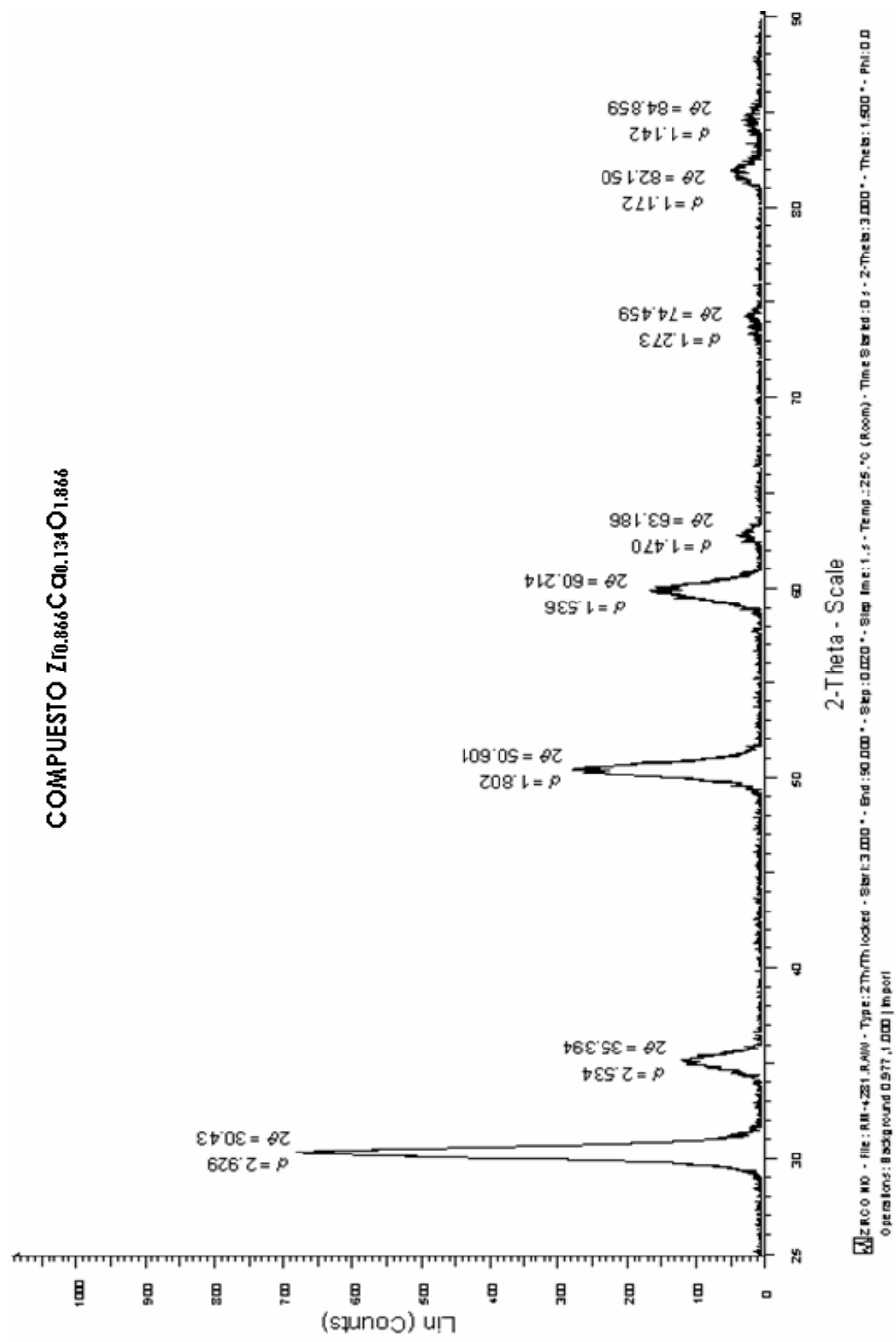


Figura 4.7. Difractograma de la muestra de óxido de circonio con calcio $Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.866}$

4.1.4 ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA

Los polvos cerámicos de óxido de circonio cuyos contenidos de calcio corresponden al 15 y 20%, fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (MEB), gracias a la colaboración del Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, España.

En la figura 4.8 se muestra la micrografía del compuesto $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$, que fuera tratada térmicamente a $900^{\circ}C$ por 2h a una tasa de calentamiento de $2^{\circ}C/min$. El tamaño de partícula estimado es de aproximadamente $2\ \mu m$, y se observan aglomerados con un tamaño promedio de $29\ \mu m$. Una de las causas para este notable crecimiento de los aglomerados es que las partículas son muy reactivas cuando su tamaño se encuentra en el orden de los nanómetros, por lo que tienden a formar aglomerados durante la síntesis. Además, la temperatura de calcinación de $900^{\circ}C$ a la que fueron sometidos los polvos cerámicos, puede haber originado un proceso de sinterización entre las partículas. Mondal y sus colaboradores [9] en su trabajo de síntesis y caracterización de polvos de circonia estabilizada con 15% de calcio, observaron tamaños de partícula de $6\ \mu m$, lo cual es cercano a los valores obtenidos en esta investigación.

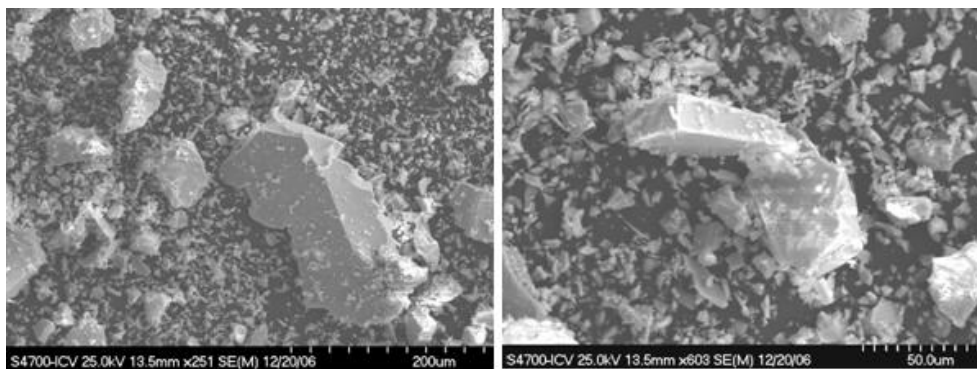


Figura 4.8. Micrografías de las partículas del compuesto $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$.

La figura 4.9 muestra la micrografía del compuesto $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$, tratado térmicamente a $900^{\circ}C$ por 2h a una velocidad de calentamiento de $2^{\circ}C/min$. El tamaño de partícula estimado es de aproximadamente $3\ \mu m$, con presencia de aglomerados de $40\ \mu m$ de tamaño promedio. Las causas para el tamaño que presentan estas partículas, a más de las ya expuestas para el compuesto con el 15% de calcio, podrían estar en la mayor concentración de ácido nítrico (0.2M) presente durante la síntesis. Esta mayor concentración puede haber originado la presencia de gran cantidad de especies químicas, las cuales al no lograr formar embriones, y por ende núcleos estables, llegan a ser adsorbidas por la superficie de las partículas precipitadas [5]. Esto haría que estas partículas presenten un tamaño mayor que las del compuesto con el 15% de calcio. Mondal y sus colaboradores [9] en su trabajo de síntesis y caracterización de polvos de circonia estabilizada con 20% de calcio, observaron tamaños de partícula de $6\ \mu m$, valores cercanos a los obtenidos en esta investigación.

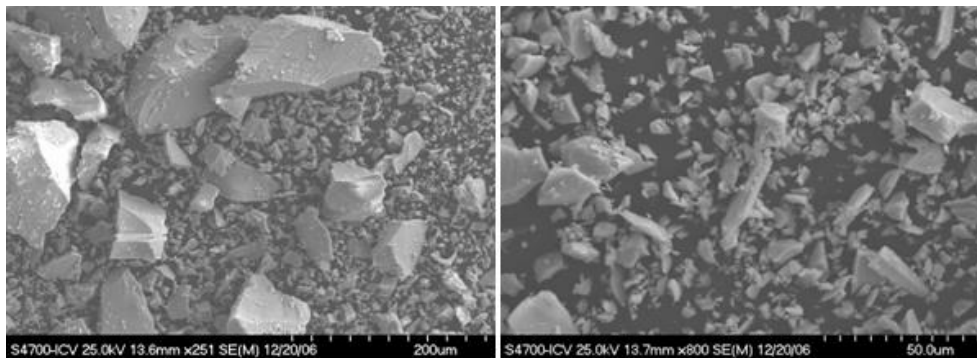


Figura. 4.9. Micrografías de las partículas del compuesto $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$.

Para la caracterización del compuesto $Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.866}$ se utilizó un microscopio electrónico de transmisión, perteneciente a la Universidad del Cauca, Colombia. La micrografía del compuesto $Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.866}$ que fuera tratada a $800^{\circ}C$ por 4 h con una tasa de calentamiento de $2^{\circ}C/min$, muestra la presencia de aglomerados de morfología irregular y de tamaño menor o igual a $1\ \mu m$ (figura 4.10). Este tamaño de partícula se debe a las redispersiones realizadas con el ultra-turrax a 9500 rpm por cuatro ocasiones, acción que evita la formación de aglomerados de gran tamaño y permite homogenizar la solución coloidal obtenida. Trabajos como

el de M. J. Benítez [12] señalan esta misma característica en polvos cerámicos de óxido de circonio y calcio obtenidos por precipitación controlada, aunque el tamaño de los aglomerados es menor a 200 nm, M. J. Benítez, 2005 [12].

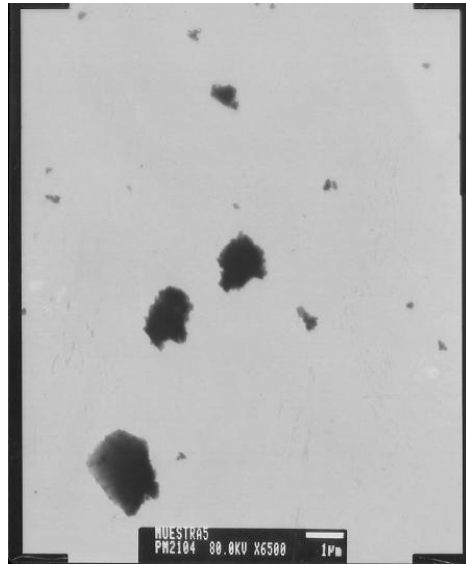


Figura 4.10. Micrografía de las partículas del compuesto $Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.866}$.

La tabla 4.5 resume los resultados de otras investigaciones en las que se ha obtenido polvos cerámicos mediante el Método de Precipitación Controlada, Pechini y Co-Precipitación.

Tabla 4.5. Tamaño y estructura de polvos cerámicos obtenidos por otros investigadores.

Compuesto	Método	Estructura cristalina	Tamaño de partícula / aglomerados	Investigador
Zr _{0.85} Ca _{0.15} O _{1.85}	MPC	Cúbica	< 200 (nm)	M.J. Benítez, [31]
ZrCaO ₃	Pechini		< 200 (nm)	
Zr _{0.9} Ca _{0.1} O _{1.9}			10-50 (nm)	M. Sánchez, [30]
Zr _{0.9} Ca _{0.1} O _{1.9}			70-125 (nm)	
Zr _{0.75} Ca _{0.25} O _{1.75}	9-83 (nm)			
ZrO ₂ -CaO (15% Ca)	C-P*	Monoclínica + Cúbica	6 (µm)	Mondal-Virkar-Chatto padhya y [35]
ZrO ₂ -CaO (20% Ca)	C-P*	Cúbica	6 (µm)	

* C-P = Método de Co-precipitación

En relación a la gran diferencia que se observa entre los valores de tamaño de partícula estimados de los difractogramas (en el orden de decenas de nanómetros) y de las fotografías de MEB (en el orden de las micras), una posible explicación reside en que por DRX se obtendría el tamaño de cristalito, mientras que por MEB se calcularía el tamaño de aglomerados y de granos formados en la calcinación a alta temperatura.

Los métodos utilizados para la síntesis de partículas de dimensiones nanométricas como el de Pechini utilizado por Mariela Sánchez [13] en su proyecto de titulación y el de precipitación controlada utilizado en este proyecto muestran la presencia de aglomerados. Los de menor tamaño son los obtenidos por Pechini, con un tamaño estimado de 1000 nm. Mediante el MPC se tiene aglomerados de tamaño estimado en 40 µm. En cuanto al tipo de estructura cristalina, se logró obtener una estructura de tipo cúbica mediante ambos métodos; la morfología que presentan las partículas sintetizadas es irregular para ambos casos. Una causa probable en cuanto a la diferencia de tamaños de los aglomerados es la temperatura del tratamiento térmico, puesto que en el caso del

método Pechini los polvos sintetizados fueron tratados a 800°C por 4 horas mientras que en el MPC los polvos cerámicos obtenidos fueron tratados a 900°C durante 2 horas, hecho que pudo haber originado una sinterización de las partículas y en consecuencia un crecimiento de los aglomerados.

4.2. RECUBRIMIENTOS CON NANOCOMPUESTOS

Para medir el espesor de la capa de pintura se utilizó el equipo de corrientes inducidas del laboratorio de Ensayos No Destructivos de la Escuela Politécnica Nacional. Con este equipo se determinó que el espesor promedio del recubrimiento era de 60 μm . Para realizar esta medición se calibró el equipo con un patrón de calibración de recubrimientos no conductivo, consistente en 13 láminas de acetato de espesor 0.11 mm, cada una. La calibración se realizó sobre un bloque de aluminio en donde se colocan en forma progresiva láminas de acetato de 0.11 mm de espesor y se registran los valores de la lectura del medidor cuando se tiene 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 láminas debajo de la bobina, que corresponde a diferentes espesores de recubrimiento. Luego, con los valores obtenidos se elabora un diagrama de espesores de recubrimiento no conductivo frente a la lectura en el medidor. Con esto, a partir de la lectura del equipo, se puede determinar el espesor de cualquier recubrimiento no conductivo, cuando se tiene un metal base sea acero, aluminio o cualquier otro metal. Para nuestro caso el resultado se muestra en la figura 4.11.

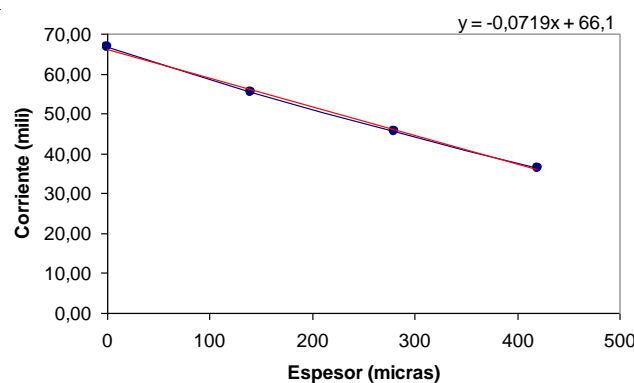


Figura 4.11. Curva de calibración del equipo de corrientes inducidas.

La tabla 4.6 muestra las características de las placas con revestimiento que fueron sumergidas en una solución salina al 5% y en las cuales se analizará el efecto de la corrosión cada cierto periodo. Cabe recalcar que a todas las placas se les practicó un corte transversal en el recubrimiento para acelerar la corrosión.

Tabla 4.6. Nomenclatura y características de las placas sumergidas.

Placa	Características del recubrimiento	Tiempo de inmersión en solución salina
P1	Resina epóxica sin carga de nanopartículas y curada con resina amina	15 días
P2, P3	Resina epóxica con carga del 2% de partículas (Pechini, M4) y curada con resina amina	15 días
P4	Resina epóxica con carga del 2% de partículas (Pechini, M3) curada con resina amina <u>y adicionado 1ml de diluyente antes de la aplicación.</u>	50 días
P5		15 días
P6	Resina epóxica con carga del 4% de partículas (Pechini, M4) y curada con resina amina	18 días
P7, P8	Resina epóxica sin carga de nanopartículas, pero añadido 1 ml de diluyente en la etapa de aplicación y curada con resina amina	32 días

* M3 muestras de partículas de óxido de circonio con calcio sintetizadas por el método de Pechini con relación molar Zr:Ca = 90:10 y tratadas térmicamente a 800°C por 4 horas. Estas partículas tienen una estructura cristalina cúbica y un tamaño de partícula dispersa estimado en 90 nm.

* M4 muestras de partículas de óxido de circonio con calcio sintetizadas por el método Pechini con relación molar Zr:Ca = 75:25, tratadas térmicamente a 800°C por 4 horas. Estas partículas tienen una estructura cristalina cúbica y un tamaño de partícula dispersa estimado en 46 nm.

A continuación se analizará el estado de las placas tras permanecer sumergidas un determinado periodo en la disolución salina. A tres días de inmersión en la solución salina, se observa que la placa P1 presenta un grado de corrosión bajo

en el corte y puntos de corrosión en otras áreas. Además, existen ampollas en diversas regiones, mostradas en la figura 4.12. Las ampollas corresponden al hinchamiento de la película y, al ser localizadas, forman ampollas con acumulación de agua en la interfaz metal/película orgánica. La ampolla provee un sitio para la acumulación de agua. El oxígeno que penetra a través de la cubierta y los iones presentes en la interfaz o en la pintura son todos reactivos disponibles para el proceso de corrosión electro-química del metal base. Este elemento (oxígeno) es necesario para la reacción catódica, pero también es consumido en la reacción de conversión del ión ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}) [28]. La figura 4.13 muestra esquemáticamente este proceso de corrosión.

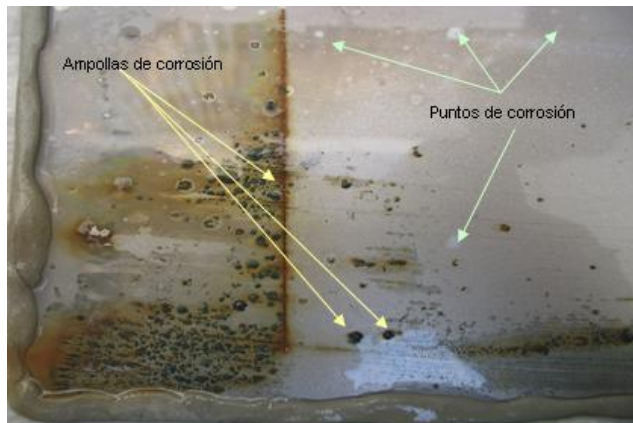


Figura 4.12. Placa P1 con zonas de ampollas y puntos de corrosión presentes luego de 3 días de inmersión.

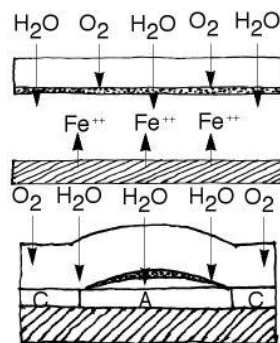


Figura 4.13. Inicio y propagación de una ampolla con corrosión [28].

Tras un periodo de quince días de inmersión en la solución salina, la placa P1 presenta una mayor actividad corrosiva, tal como se muestra en la figura 4.14.

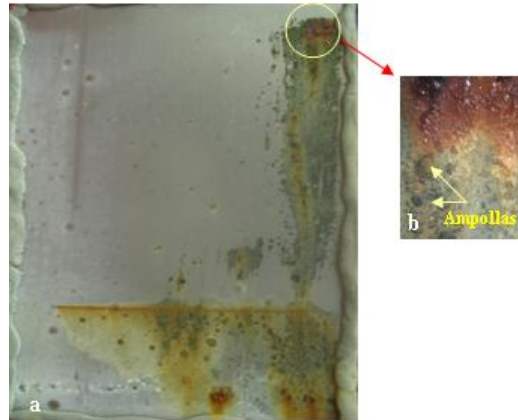


Figura 4.14.a. Placa P1 con presencia moderada de corrosión.

b. Ampliación a 8X de una zona de corrosión elevada.

Como se puede apreciar en la ampliación mostrada en la figura 4.14.b, existen ampollas, que pueden deberse a la acción osmótica del líquido sobre la película de pintura. El área asumida para analizar la presencia de cualquier tipo de defecto en la película de pintura es de 100 cm². Cabe además indicar que cuando la película de pintura se secó al cabo de 15 min, se produjo una delaminación sin dirección preferencial. Es decir, se produjo una contracción de la película de pintura, ocasionando la presencia de esfuerzos internos en la película de pintura, provocando su rotura en diferentes puntos.

A continuación, y en base a la norma ISO 4628/2, se determinó el grado de ampollamiento 1S2 para la placa P1, que equivale a una densidad de 1 y tamaño 2, lo cual indica que la cantidad de ampollas presentes en la placa no es abundante y el tamaño de las ampollas no supera los 2 mm. Es decir, existe un bajo grado de ampollamiento. En este trabajo también se empleó la norma ISO 4628/5, la cual indica como se designa el grado de delaminación. El grado de delaminación indica cuán severo ha sido el desprendimiento de una película de pintura.

Las placas P2 y P3 [transcurridos tres días de inmersión y](#) mostradas en la figura 4.15, [muestran](#) en el área de corte la presencia de corrosión. Aparecen también puntos de [inicio](#) de corrosión. En la capa de pintura de todas las placas se notan ciertas áreas blancas, que son resultado de la actividad salina sobre la pintura.

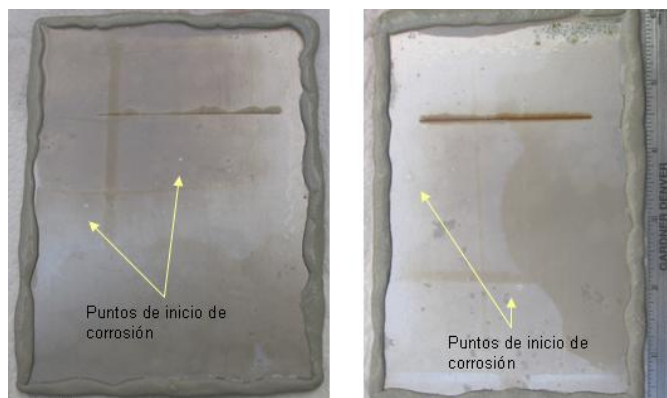


Figura 4.15. Placas P2 y P3 con puntos de inicio de corrosión al cabo de 3 días de inmersión

[Tras un periodo de quince días de inmersión,](#) las placas P2 y P3 presentaron un fenómeno inesperado; al momento de realizar el respectivo análisis de desprendimiento de la película de pintura de la base metálica en el área de corte, ésta se desprendió casi por completo, tal como se muestra en la figura 4.16, mostrando con ello una falta de adherencia película-metal. Una de las posibles causas que originarían este fenómeno es la rigidez que presenta la película de pintura, lo que haría que no exista una buena sinergia entre ambos elementos. Esto podría deberse a que en el momento de la aplicación no se añadió ningún tipo de diluyente que permita que la película de pintura sea más flexible y por lo tanto exista una mayor adherencia.

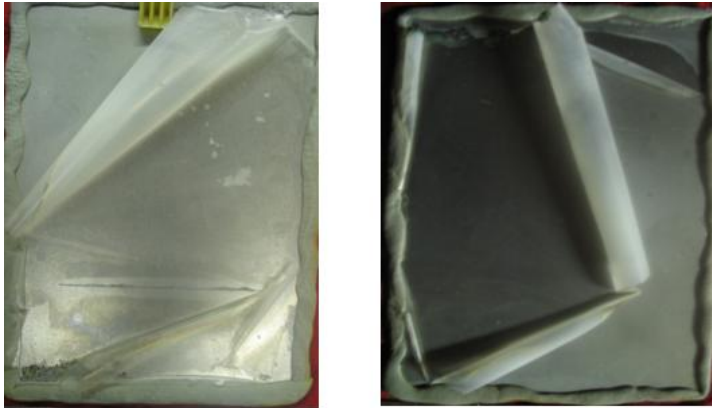


Figura 4.16. Placas P2 y P3 con delaminación tras 15 días de inmersión.

La figura 4.16 muestra que, para las placas P2 y P3, el desprendimiento de la película de pintura de la base metálica ha sido muy extenso, mayor al 50% del área total. Por lo tanto, se califica como un grado de delaminación 5. El área considerada es de 100 cm². El tamaño promedio de las zonas delaminadas se determina según la escala presentada en el Anexo 7. Puesto que el tamaño de la delaminación supera los 30 mm, el tamaño según la norma ISO 4628/5 será de 5, por lo tanto se tiene una delaminación 5(S5) para ambas placas.

Las placas P4 y P5 de la figura 4.17, que fueran sumergidas en la solución salina por periodo inicial de tres días, no muestran actividad corrosiva en el corte, pero si puntos localizados de corrosión.

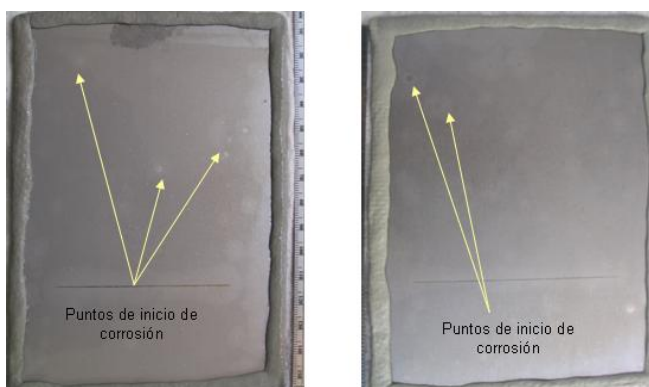


Figura 4.17. Placas P4 y P5 con puntos de inicio de corrosión al cabo de 3 días de inmersión.

Continuando con la evaluación de las placas P4 y P5 sumergidas en la solución salina, luego de ser extraída de la solución, la placa P5 presentó el mismo fenómeno de delaminación que las placas P2 y P3 luego de quince días de inmersión. Sin embargo, la delaminación fue menor debido quizá a que durante la aplicación de la capa de pintura se añadió 1 ml de diluyente. Esto podría haber causado una mejor adherencia entre la película de pintura y el metal. La placa P4 no presentó este efecto de baja adherencia (ver figura 4.18). La Placa P5 tiene una delaminación 4(S5). Es decir, se tiene un desprendimiento con un tamaño mayor a 30 mm.

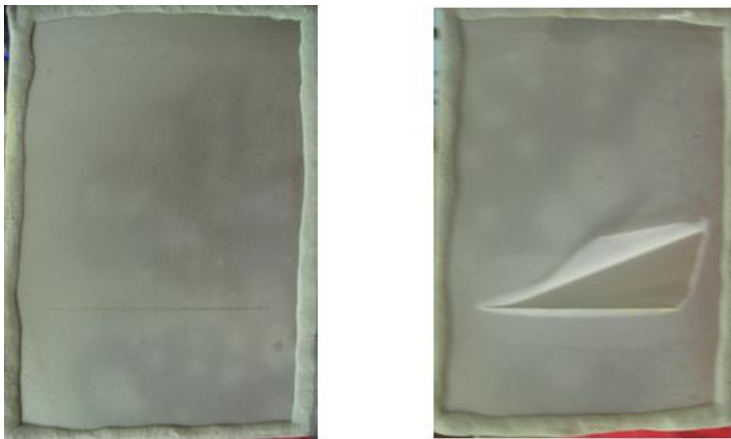


Figura 4.18. Placa P4 (izquierda) no presenta delaminación y P5 (derecha) presenta delaminación tras 15 de inmersión.

La placa P5 presenta un grado de delaminación de 4(S5), con un área del 8% de delaminación, el área total para la evaluación es de 100 cm².

Transcurridos siete días después de la delaminación de las placas P1, P2, P3 y P5, la placa P4 muestra el efecto de la solución salina sobre la base metálica, evidenciando la presencia de óxido de hierro en el área señalada (figura 4.19). Esto debido a la filtración de agua por debajo de la película y el consecuente ataque al metal. El resto de la placa muestra una corrosión muy baja.



Figura 4.19. Placa P4 a los 22 días de la inmersión en la solución salina.

Como se puede observar en la figura 4.20, la placa P4 no muestra cambios en cuanto al efecto de la corrosión sobre la base metálica a los 32 días de inmersión.



Figura 4.20. Placa P4 a los 32 días de la inmersión en la solución salina.

La placa P4, a pesar de haber permanecido sumergida en la solución salina durante 40 días, no mostró cambios en cuanto al avance de la corrosión sobre la superficie metálica, hecho que se puede evidenciar en la figura 4.21.



Figura 4.21. Placa P4 a los 40 días de inmersión en la solución salina.

Al cabo de 50 días, el desprendimiento de la película de pintura de la superficie metálica de la placa P4 sucedió, como en los casos descritos anteriormente para las placas P2, P3 y P5, por exposición al ambiente durante aproximadamente 15 minutos. La superficie de pintura desprendida corresponde a un 50% del total de la superficie pintada, tal como se aprecia en la figura 4.22.



Figura 4.22. Placa P4, 50 días después de la inmersión en solución salina.

Para analizar el efecto del contenido de partículas en la resina epóxica, se preparó una muestra con 4% de polvo cerámico y transcurridos siete días se procedió a analizar la evolución del efecto corrosivo sobre la placa P6. Se puede

observar que el único sitio en donde se ha producido corrosión es en el lugar del corte, figura 4.23, siendo esta muy leve.



Figura 4.23. Placa P6 con 4% de polvo cerámico al cabo de 7 días de Inmersión en solución salina.

La placa P6 muestra en la figura 4.24 la separación de la película de pintura de la base metálica, producida durante la observación para determinar si existe o no presencia de puntos de inicio de corrosión.

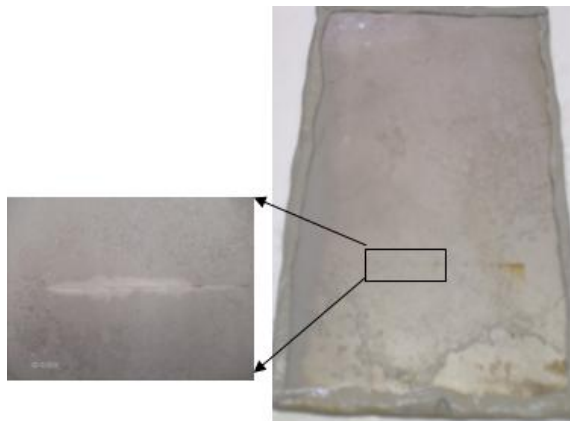


Figura 4.24. Desprendimiento de la película de pintura de la base metálica observada en la placa P6 transcurridos 7 días de inmersión.

Al cabo de 18 días, y al igual que la placa P4, la placa P6 fue expuesta al ambiente y mostró un comportamiento similar de desprendimiento (figura 4.25), pero con un área de delaminación muy superior al 90%.



Figura 4.25. Delaminación de la placa P6, 18 días después de la inmersión.

Las placas P7 y P8 son placas con películas de pintura libre de polvos cerámicos, pero a las que se añadió 1 ml de diluyente durante la etapa de aplicación. Esto se hizo para comprobar la adherencia de la película de pintura a la base metálica. Como se observa en la figura 4.26, luego de transcurridos ocho días la acción de la corrosión solo se ha hecho presente en la placa P8, pero en la zona de corte.

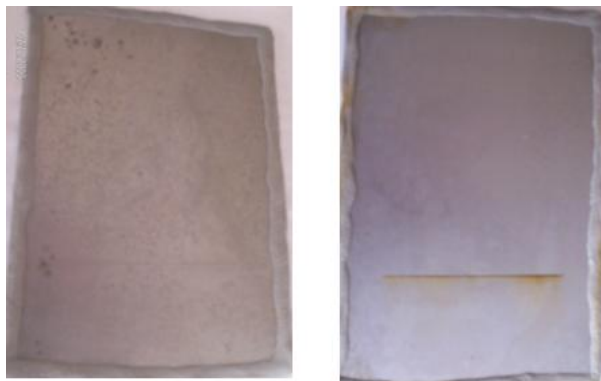


Figura 4.26. Placas P7 y P8 con revestimiento que no contiene polvo cerámico, luego de 8 días de inmersión.

Tras permanecer sumergidas 18 días, las placas P7 y P8 (figura 4.27), acusan el efecto corrosivo de la solución salina. Se puede apreciar además la presencia de óxido de hierro presente entre la interfaz metal-revestimiento, y de como el revestimiento va cediendo espacio, es decir, se desprende de la superficie metálica permitiendo el libre ingreso de la solución salina, provocando con ello la expansión de la corrosión.

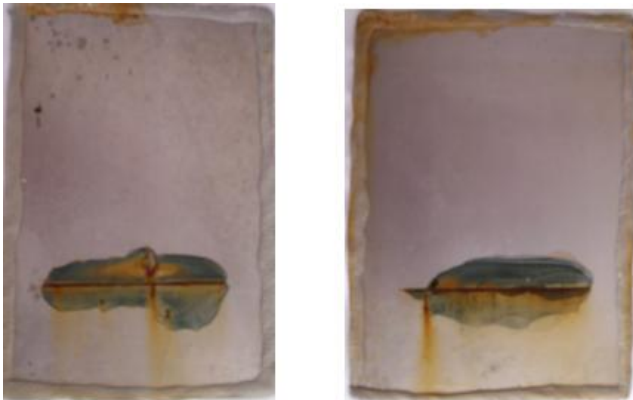


Figura 4.27. Placas P7 y P8 con pintura que no contiene polvo cerámico, luego de 18 días de inmersión.

A los 32 días de estar sumergidas las placas, se nota lo acentuado de la acción corrosiva y la presencia de óxido de hierro entre la superficie metálica y el revestimiento, tal como lo muestra la figura 4.28.

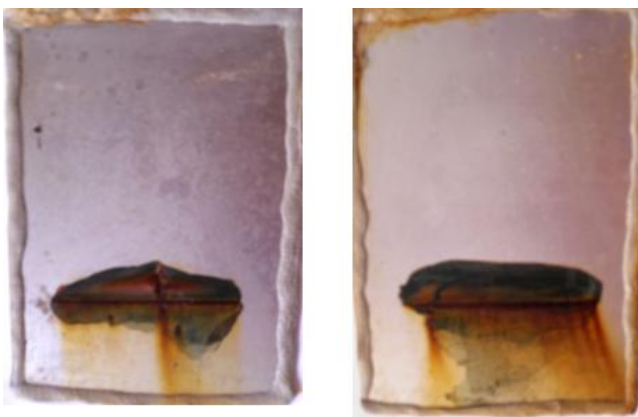


Figura 4.28. Placas P7 y P8 con pintura que no contiene polvo cerámico luego de 32 días de inmersión.

Dado que al revestimiento que se aplicó a las placas P7 y P8 se le añadió 1 ml de diluyente antes de su aplicación, éstas no presentaron delaminación o presencia de ampollas como sucedió en la placa P1, evidenciándose de esta manera una buena permeabilidad y adherencia de la película orgánica sobre la base metálica de las placas P7 y P8.

La tabla 4.7 muestra un resumen de los resultados obtenidos en las placas sometidas a un ambiente corrosivo acelerado, como es la solución salina de cloruro de sodio.

Tabla 4.7. Porcentaje de área delaminada, grado y tamaño de delaminación observados en las placas metálicas revestidas e inmersas en solución salina.

Placa	Área delaminada (%)	Grado delaminación	Tamaño de la delaminación	<u>Periodo de inmersión (días)</u>
P1	4.5	<u>3</u>	4	<u>15</u>
P2	52	<u>5</u>	5	<u>15</u>
P3	62.5	<u>5</u>	5	<u>15</u>
P4	48	<u>5</u>	5	<u>50</u>
P5	8	<u>4</u>	5	<u>15</u>
P6	88	3	5	<u>18</u>
<u>P7, P8</u>	-	-	-	<u>32</u>

Resumiendo los resultados observados, en revestimientos que no contienen nanopartículas, la corrosión es mucho más evidente a los 10 días de estar sumergidas las placas, puesto que la solución salina se filtra entre la interfaz metal-revestimiento. En general, se puede afirmar que el revestimiento que contiene las nanopartículas y que ha sido aplicado a las placas metálicas, ha demostrado ser eficiente en cuanto a inhibir la corrosión. Esto se puede deber a que el óxido de circonio como tal es anticorrosivo aún en ambientes agresivos como el agua salina. Sin embargo, la delaminación resulta ser un problema que

debe ser corregido pues afecta en gran medida el efecto anticorrosivo del revestimiento.

El grado de desprendimiento en las diferentes muestras es preocupante ya que se presenta en casi la totalidad de la superficie metálica. Esto indica que no existe una buena adherencia entre metal y el revestimiento, coadyuvado por los esfuerzos internos de contracción producidos en el polímero al momento del secado. Es necesario indicar que la hoja técnica de la resina amina recomienda una preparación previa de la superficie metálica mediante un chorro abrasivo para obtener un perfil de anclaje de 0.0381 a 0.0762 mm.

Debido a la reducida cantidad de polvos sintetizados no se pudo realizar un estudio mucho más amplio en cuanto a la preparación de revestimientos con diferentes proporciones de polvos cerámicos. Sin embargo, los resultados obtenidos en este proyecto muestran una baja adherencia del revestimiento sobre la superficie metálica, situación que no acontece en el trabajo realizado por Paz y Rojas [14] ya que con bajas proporciones de partículas en la resina epóxica, el revestimiento presentó una buena adhesividad. En cuanto al efecto de impedir la corrosión, los revestimientos formulados con partículas nanométricas inhibieron la presencia de corrosión en las placas metálicas aún en la zona de corte, hecho que no sucedió en el trabajo realizado por Paz y Rojas [14].

La medición de la presencia de aglomerados en la dispersión, o comúnmente llamada finura, mostró que las muestras en las que se añadieron partículas M3 y M4 presentan una finura de 4.2 y 2.8 Hegman correspondiendo a 49 y 63 μm respectivamente, lo cual indica que se puede observar a simple vista la presencia de aglomerados en la dispersión. Esta circunstancia afecta el buen desempeño del revestimiento cuando se aplica sobre la base metálica, puesto que pueden llegar a ser causantes de concentradores de esfuerzos, produciendo posteriores fallas en el revestimiento. La finura promedio presentada en ambos sistemas, resina epóxica-carbonato de calcio y resina epóxica grafito es de 6.5 Hegman correspondiente a un valor menor a 25 μm , lo cual es aceptable en términos de la

aplicación de pinturas puesto que los aglomerados o partículas dejan de ser visibles, obteniéndose por lo tanto una capa de revestimiento mas homogénea.

Puesto que se utilizó un único tiempo (40 minutos) y velocidad de dispersión (700 rpm) los valores de finura resultaron ser los mismos para los revestimientos que contenían el 2 y 4% partículas, este hecho no ocurrió con los revestimientos ensayados por Roberto Rojas y Lenin Paz [\[14\]](#) ya que ellos utilizaron tres variantes en cuanto al tiempo y velocidad de dispersión, por lo que se obtuvieron diversos grados de finura, circunstancia que hace difícil el poder comparar el resultado de ambos trabajos.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

Con el presente trabajo se ha logrado establecer en la Escuela Politécnica Nacional un procedimiento de obtención de polvo cerámico por el método de precipitación controlada, así como la incorporación de partículas de dimensión nanométrica a una matriz termoestable, lográndose obtener resultados alentadores. El revestimiento obtenido mostró buenas propiedades anticorrosivas as en un ambiente agresivo como es el salino.

La morfología de las partículas obtenidas de los compuestos $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$, $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$ y $Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.866}$ no presentan forma definida, tal como se puede observar en los Anexos 5 y 6, en donde las partículas muestran formas alargadas y otras en forma de agujas.

Se han obtenido polvos cerámicos con simetría cristalina cúbica de los compuestos $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ y $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$, según lo revelan los análisis de difracción de rayos X, lo cual implica que se ha estabilizado la fase cúbica de la circonia a temperatura ambiente.

Analizando los resultados obtenidos en las diferentes síntesis de polvos cerámicos, se puede determinar que el segundo procedimiento descrito es reproducible y no presenta dificultades de realización, se mantiene la estequiometría del producto final y la trituración del sólido obtenido es fácil de realizar.

Al eliminar la etapa de lavado que se realiza en el primer procedimiento de síntesis de polvos cerámicos, la estequiometría se mantiene en el segundo procedimiento de síntesis. Tanto en este trabajo, como en la investigación previa realizada por M.J. Benítez [12] se observa que durante la etapa de lavado, se pierde gran cantidad de calcio, el cual debía reaccionar con el circonio, lo cual ocasiona que no se conserve la estequiometría del compuesto final.

Las partículas incorporadas dentro de la resina, y aplicadas en láminas de acero, han permitido reducir la corrosión, al ser sometidas a ambientes agresivos tal como la solución salina. Es necesario indicar que no fue posible determinar la dispersión de las partículas en el polímero ni el grado de aglomeración presente. Sin embargo el análisis de la finura del revestimiento muestra la presencia de aglomerados a simple vista, aspecto que repercutiría en una potencial falla del revestimiento.

5.2 RECOMENDACIONES

Para este tipo de proyectos se precisa de equipo que permita mantener un control más exacto de la adición del precipitante durante el procesamiento, en este caso el hidróxido de amonio. Esta es una variable a controlar para obtener partículas precipitadas de buenas características, así como poder obtener datos acerca de la conductividad específica, con lo cual se conocería los procesos de hidrólisis, precipitación crecimiento de los núcleos cristalinos. Estos datos son clave al momento de predecir la formación de compuestos intermedios.

Una variable a considerar es también el tipo de lavado que se realice, sea con agua o dietilamina, ya que esto determinará el tipo de transformación de los precursores intermedios en ZrO_2 o $Zr(OH)_4$. Debe considerarse además la velocidad de agitación de la solución, puesto que la agitación magnética no garantiza una agitación homogénea en todo el sistema, lo que no permite la formación de partículas con tamaño y morfología más homogéneos.

Dado el tamaño de partícula observado, se recomienda calcinar a una temperatura inferior a los 900°C para evitar el crecimiento y sinterización de aglomerados.

Es necesario estudiar la pérdida de la estequiometría cuando se utiliza agua destilada como disolvente de los precursores.

Buscar polímeros alternos, en los cuales se pueda incorporar nanopartículas para estudiar el comportamiento físico, químico y mecánico de los nanocompuestos,

así como su dispersión y distribución en la matriz polimérica. Los polímeros a considerarse serían: polipropileno, poliamidas, polietileno, polimetilmetacrilato, poliestireno y debería considerarse además el caucho.

Añadir diluyente en mayor volumen a la formulación de recubrimientos nanoparticulados y observar su efecto al momento de ser aplicados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gutiérrez Wing, Claudia, Nanopartículas, pequeñas estructuras con gran potencial, Revista EL ININ Hoy, Argentina.
- [2] Walsoe de Reza Noemí, Aproximación Sorprendente de los Nanomateriales, Revista SAM, Volumen 1 No 2, Argentina, Septiembre 2004.
- [3] Cushin, Kolesnichenko and O'Connor, "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", University of New Orleans, New Orleans, 2004. pp. 3895.
- [4] Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio, volumen 40, número 3, pp. 183 – 184, Madrid, 2001.
- [5] Rodríguez – Páez, J. E., "Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional obtenidas por el método de precipitación controlada". Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 1999.
- [6] Jastrzebski, Zbigniew, Naturaleza y propiedades de los materiales para ingeniería, Editorial Interamericana, México, 1979. pág. 143.
- [7] Upadhyana G, S. Sintered Metallic and Ceramic Materials. Editorial John Wiley & sons Ltd., Kanpur, India, 199. Pág. 501.
- [8] Montenegro, A., Castro, M., Rodríguez-Páez, J., Nanopartículas de SnO₂ obtenidas por el Método de Precipitación Controlada. Universidad del Cauca, Colombia, 2006.
- [9] Colón, Navío, Macías, Hidalgo, Sánchez. Procedimiento para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable. Patente, Madrid, 2003.

- [10] George, Vaidya, Phadnis, Mishra, Synthesis and structural characterization of calcia-stabilized tetragonal zirconia, Bhabha Atomic Research Centre, Bombay, India, 1991, pp 4194-4195.
- [11] Mondal, Virkar y Chattopadhyay, Synthesis and characterization of fully/partially stabilized zirconia powders, Materials Science Centre, Indian Institute of Technology, Karagpur, India, 1987, pp 1395-1398.
- [12] Benítez Maria J. Síntesis y caracterización de polvo cerámico nanométrico de circonia estabilizada con calcio”, Proyecto de titulación, Departamento de Física, Escuela Politécnica Nacional, 2005.
- [13] Sánchez Mariela, “Síntesis de Polvo Cerámico de Óxido de Circonio Estabilizado con Calcio”, Proyecto de titulación, [Ingeniería Química](#), Escuela Politécnica Nacional, Quito, 2006.
- [14] Paz L., Rojas R, “Formulación de recubrimientos a partir de partículas incorporadas a un polímero termoestable”. [Proyecto de Titulación](#), Departamento de Materiales, Escuela Politécnica Nacional, 2007.
- [15] Hansjurgen Saechtling, “Los plásticos en la construcción”, Editorial Gustavo Gili, Barcelona 1978, Págs. 15-18.
- [16] Cadena F. Quiroz F., Manual de reciclaje de plásticos, Corporación Oikos, Quito, Junio 2000.
- [17] López, Mitre, Fernández, Merino, Pastor, Modificación de Bentonitas para la Obtención de Nanocompuestos Poliméricos. Instituto de Cerámica (CSIC) y Vidrio. Campus de Canto Blanco.
- [18] Ajayan, P.M, Schadler, L.S, Braun, P.V, Nanocomposite Science and Technology, Editorial [Wiley-VCH](#), Weinheim, 2003, pp. 112.

- [18][19] Klaus, F. Stoyko. F. Zhong. Z. Polymer Composites, From Nano to Macro-scale, New York, 2005.
- [19][20] Downing, Perrault. Polymer Nanocomposites are the future, University of Wisconsin – Stout, March 1, 2005.
- [20][21] Arunkumar, Lagashetty, Venkataraman. Polymer Nanocomposites, Patiala, India, Julio 2005.
- [24][22] Sonia Abello i Cros, “Síntesi i Caracterització de Materials Bàsics i la seva aplicació en reaccions d’interés industrial”, Department d’Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 2005.
- [22][23] Linares Oscar, “Síntesis y Caracterización de Láminas Delgadas Superconductoras de Altas Corrientes Críticas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ obtenidas por M.O.D”. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, Madrid, 2004.
- [23][24] Montemayor, García, Cerda, Torres, Lubián, “Uso de una Resina Polimérica en la formación de Nanopartículas Magnéticas dentro de una Matriz de Sílice”, Centro de Investigación en Química Aplicada, México, 2004.
- [24][25] CONICET, Tecnología de pinturas, Centro de Investigación y desarrollo, Buenos Aires, Argentina.
- [25][26] Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio, volumen 37, número 2 y 3, pp. 187 – 191, Madrid, Marzo – Junio de 1998.
- [26][27] Moncada Edwin, Nanotecnología y Nanocompositos, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, 2006.
- [27][28] Garvie, R. C., Hannink, R. H. y Pascoe, R. T., “Ceramics Steel”, Nature (London), (1975).

[28][29] Green, D. J., Hannink, R. H. J. y Swain, M. V., "Transformation of ceramics", CRC Press Inc., Florida, (1989).

[29][30] Ong C.L. et al., J. Mater., Sci, Lett., Vol. 15. pp. 1680, 1996; Ong C.L. et al., J. Am Ceram, Soc, Vol 81, pp. 2624, 1998.

[30][31] Fischer Hartmut. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications, Netherlands, 2003.

[34][32] J.J Svec. Electronic and Newer Ceramics. Industrial Publications, Inc. Chicago, Illinois, Septiembre, 1959, Pág. 28.

[32][33] Jonson, Carl, Weeks William, R. Metallurgy. American Technical Society. Fourth edition, Chicago, U.S.A, 1956. Pág. 405.

[33][34] Alegría Coto Alberto. La Convergencia Nanocientífica y Nanotecnológica de la Investigación, CONACYT, Salvador, 2006.

[34][35] Petty E.R. Physical Metallurgy oy Engineering Materials, American Elsevier Publishing Company, Inc. New York, 1968.

[35][36] Norton F.H. Elements of Ceramics. Second Edition. Addison-Wesley Publishing Company. Massachussets, 1974.

[36][37] Askeland Ronald. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Grupo Editorial Iberoamerica. México 1987.

[37][38] Nicolais L., Carotenuto G., Metal-polymer nanocomposites, Wiley-Interscience, New Jersey 2005.

[38][39] Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio, volumen 44, número 6, pp. 421- 425, Madrid, Diciembre 2005.

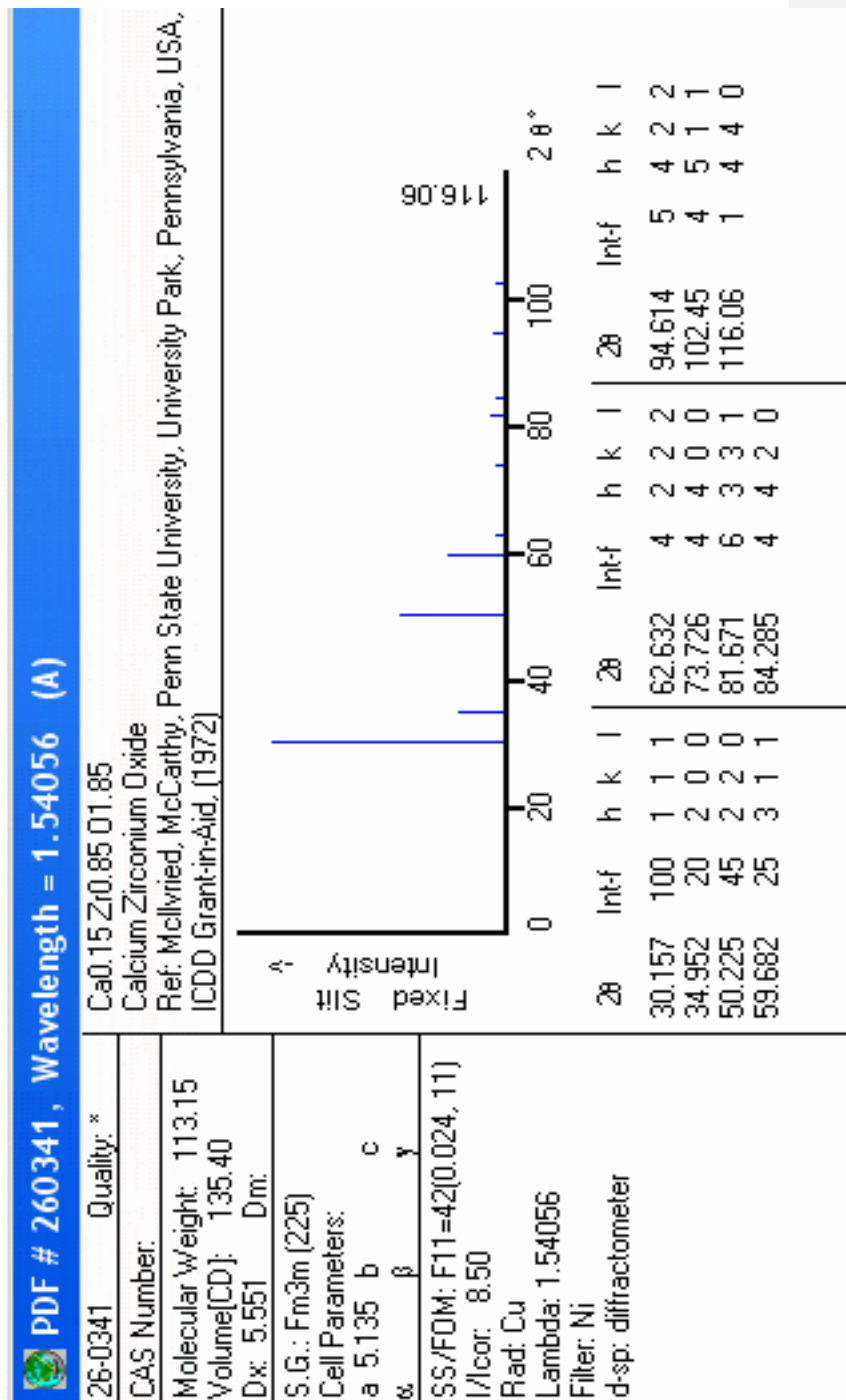
[39][40] Wolf Edwar, Nanophysics and Nanotechnology, Wiley-VCH, Germany, 2004.

[\[40\]\[41\]](#) Javier Gil Sevillano, "Materiales nanoestructurados cuando el tamaño cuenta". Departamento de materiales CEIT, TECNUM, (Universidad de Navarra), San Sebastián, 2002.

ANEXOS

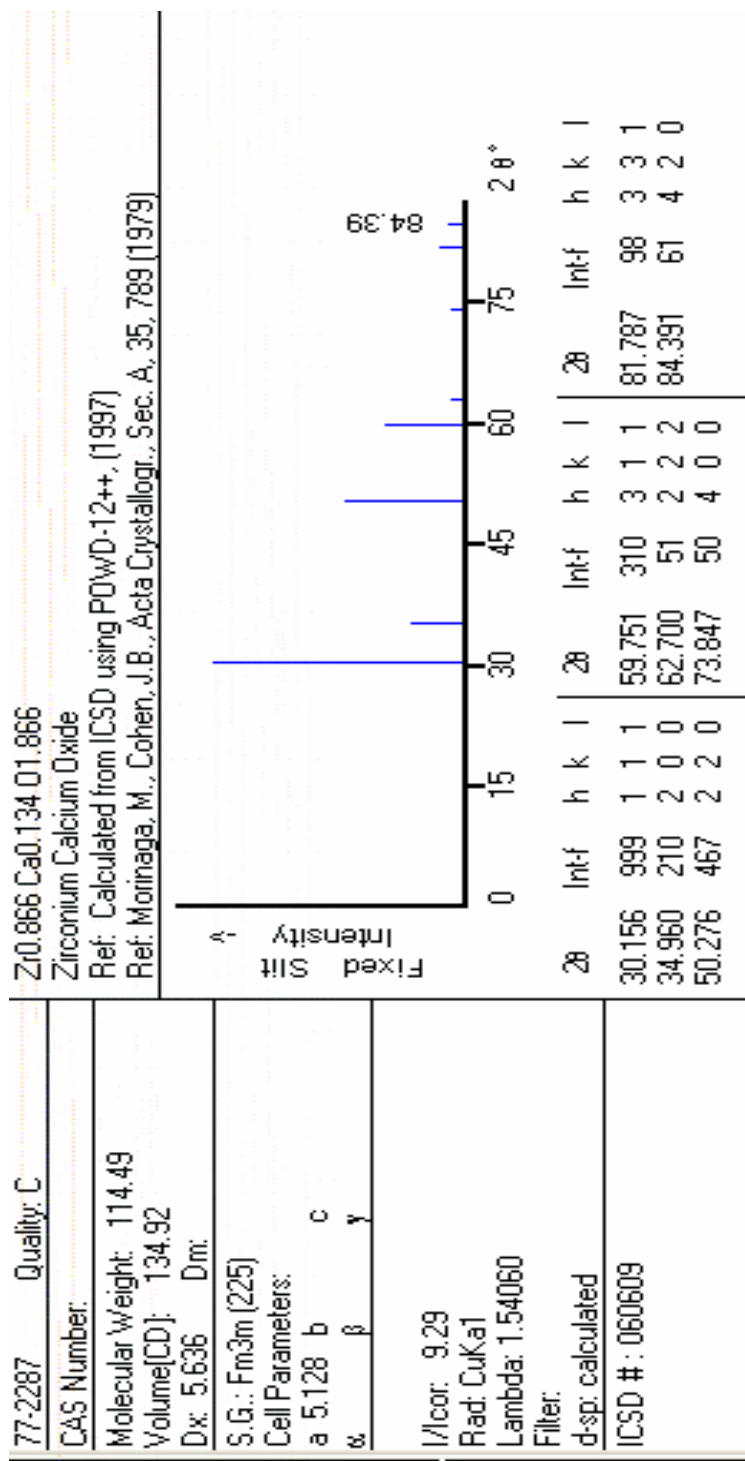
ANEXO 1.1

DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X PARA UN COMPUESTO DE ÓXIDO DE CIRCONIO CON 15 % DE CALCIO



ANEXO 1.3

DIFFRACTOGRAMA DE RAYOS X PARA UN COMPUESTO DE ÓXIDO DE CIRCONIO CON 13.4 % DE CALCIO



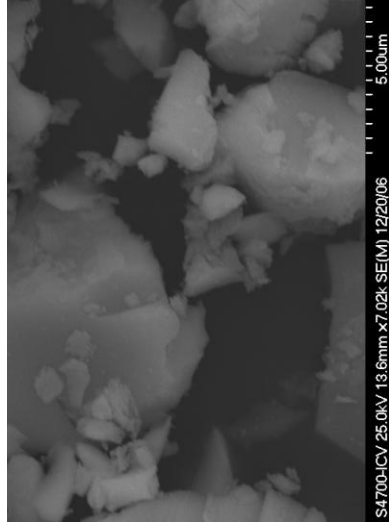
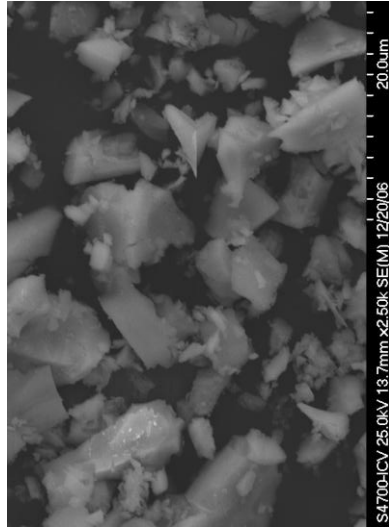
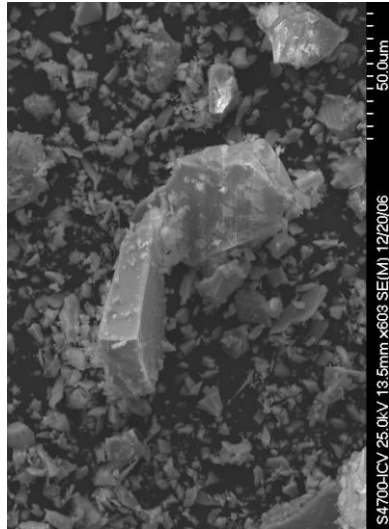
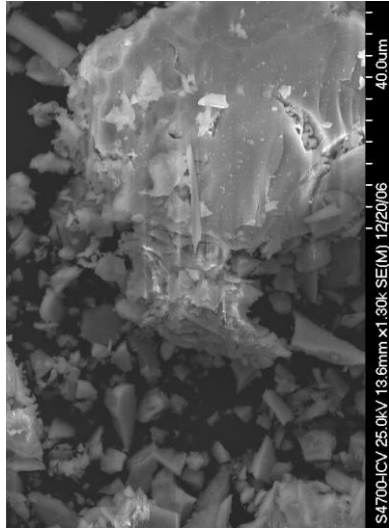
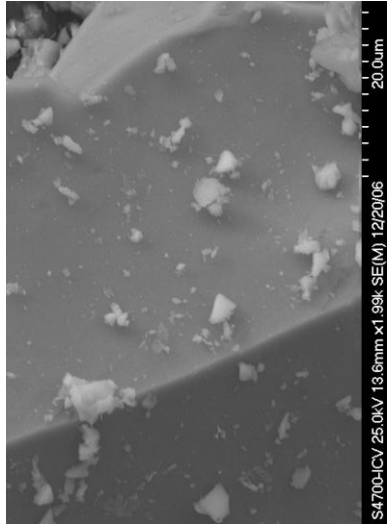
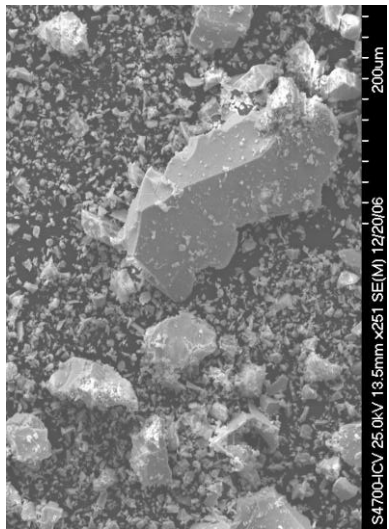
ANEXO 2

TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS Y APLICACIONES EN NANOCOMPOSITES

Relleno	Matriz	Tamaño de partícula, nm	Aplicación
Fosterite	Tribomostireno / naftilmetacrilato	100	Compuesto óptico para amplificador láser de films
Silica	Polianilina	200	Marcador de partículas en ensayos de diagnostico
Nitruro de Aluminio	Poliamida	200-100	Barrera contra gases, baja expansión termia
Filosilicato	Óxido de polietileno	capa	Electrolito sólido
Pentóxido de Vanadio	Óxido de polietileno	capa	Nanopartículas para cualquier aplicación
Montmorillonita	Resina epóxica	capa	Refuerzo
Platino	PTFE	15	Ópticas, Electrónicas
Montmorillonita	Poliestireno	150-400	Combinación de alta resistencia y elevada tenacidad
Esmectita	Polipropileno	capa	Refuerzo polimérico
Oro	PMMA	6-14	Mecanismo óptico no lineal
Fibras de celulosa	St-BuAc-Copolímero	n/a	Refuerzo polimérico
Metales (Fe, Co, Ni, Cu)	Poliuretano	10-150	

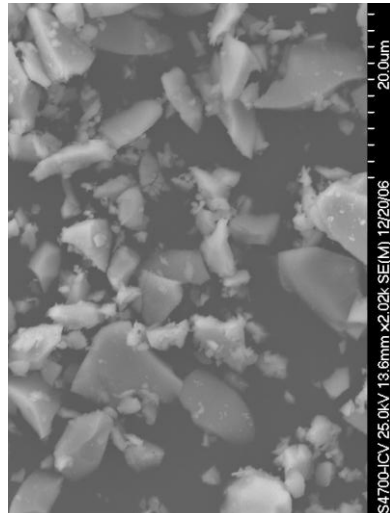
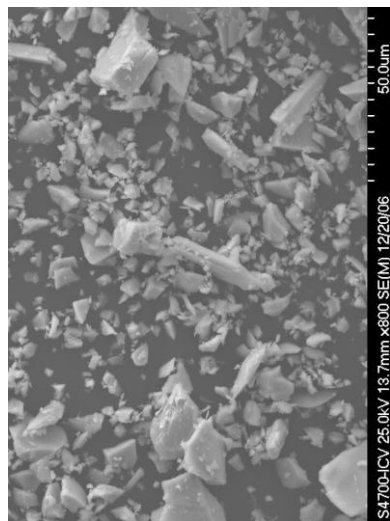
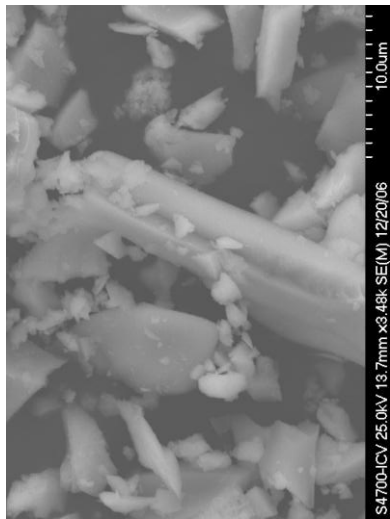
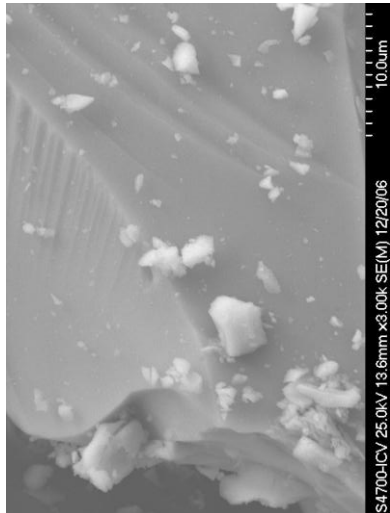
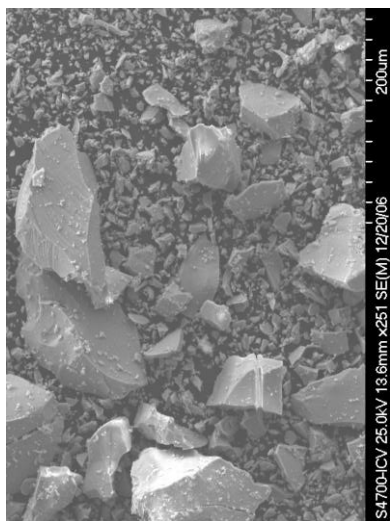
ANEXO 3.1

MICROGRAFÍAS DE POLVO CERÁMICO DE ÓXIDO DE ZIRCONIO CON 15% DE CALCIO



ANEXO 3.2

MICROGRAFÍAS DE POLVO CERÁMICO DE ÓXIDO DE ZIRCONIO CON 20% DE CALCIO



ANEXO 4

DESIGNACIÓN DEL GRADO DE DELAMINACIÓN DE ACUERDO AL PORCENTAJE DE ÁREA DELAMINADA DE ACUERDO CON LAS NORMA ISO 4628/5

Grado	Área Delaminada (%)
0	0
1	0.1
2	0.3
3	1
4	3
5	15

DESIGNACIÓN DEL TAMAÑO PROMEDIO DE LAS ZONAS DELAMINADAS

Categoría	Tamaño de la Delaminación Dimensión mayor
0	No visible bajo magnificación x 10
1	Hasta 1 mm
2	Hasta 3 mm
3	Hasta 10 mm
4	Hasta 30 mm
5	Mayor de 30 mm

ANEXO 5

EQUIVALENCIA ENTRE LAS NORMAS ISO 4628/2¹⁹ Y ASTM D 714²⁰ PARA LA DESIGNACIÓN DEL GRADO DE AMPOLLAMIENTO

Densidad		Tamaño	
ASTM	ISO	ASTM	ISO
Ninguno	0		1
(Menos que baja)	1	(mayor que 8)	2
Baja	2	8	3
Medio	3	6	4
Medio – Denso	4	4	5
Denso	5	2	6