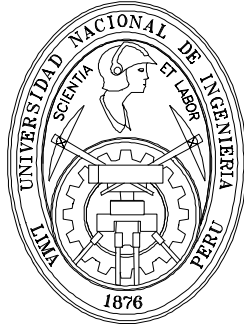


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS**



TESIS

**“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO PARA PRODUCIR
PARTÍCULAS FINAS Y ULTRAFINAS DE POLVO DE ÓXIDO POR
TÉCNICA DE SÍNTESIS PIROLÍTICA DE ROCIADO EN FLAMA”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERÍA FÍSICA**

ELABORADO POR

Henry René Huanca Loza

ASESOR

Dr. Juan Martin Rodríguez Rodríguez

LIMA-PERÚ

2017

DEDICATORIA

Con todo mi amor y agradecimiento a la memoria de mi madre, Salustia. A mi padre Nicanor, mi hermana Reyna y sobrino Nehual. Son lo mejor que Dios me ha permitido tener. Gracias, y los amo a todos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesor Dr. Juan Rodriguez Rodriguez, por impulsar mi formación científica, por su acertada dirección en la realización de mi tesis, la paciencia y confianza en mí, por su incondicional ayuda y su amistad.

A la Dra. María Quintana, por su valiosa participación en la revisión de mi tesis, a Ms Clemente Luyo, Dr. Alcides López, Dr. José Solis, por sus apoyos en la caracterización de SEM, TEM y DRX, al Dr. Walter Estrada, por la contribución de su valiosa experiencia, al Ms. Edward Carpio, por sus magníficas ideas. Agradezco a todos por su contribución en la culminación de esta tesis, su apoyo fue más allá de las obligaciones y compromiso, gracias por su tiempo y enseñanza.

Tambien mis más sinceros agradecimientos al personal Técnico y administrativo que labora en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, que de alguna manera contribuyo en el desarrollo de mi tesis, y al grupo humano de investigadores del Laboratorio de Películas Delgadas, por el acogimiento y respaldo. Mi agradecimiento eterno.

INDICE

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

INTRODUCCIÓN GENERAL

1.	FUNDAMENTO TEÓRICO.....	- 9 -
1.1	NANOPARTÍCULAS.....	- 9 -
1.1.1	Características principales.....	- 9 -
1.2	MÉTODOS DE SÍNTESIS DE PARTÍCULAS.....	- 10 -
1.2.1	Método de generación de polvo por Molienda mecánica.....	- 10 -
1.2.2	Método de generación de polvo por Síntesis química.....	- 11 -
1.2.3	Método de generación de polvo por atomizado.....	- 12 -
1.3	SÍNTESIS PIROLÍTICA DE ROCIADO EN FLAMA.....	- 13 -
1.4	MECANISMO DE FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS CON FSP.....	- 15 -
1.5	TERMODIFUSIÓN.....	- 17 -
1.6	TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN.....	- 18 -
1.6.1	Difracción de rayos x (DRX).....	- 18 -
1.6.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	- 20 -
1.6.3	Microscopía electrónica de transmisión.....	- 22 -
2.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	- 25 -
2.1	DISEÑO DEL EQUIPO DE ROCIADO PIROLÍTICO EN FLAMA PARA LA FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS.....	- 25 -
2.1.1	Descripción del equipo Rociado Pirolítico en Flama para la fabricación de nanopartículas.....	- 25 -
2.1.2	Diseño de la boquilla del equipo.....	- 27 -
2.1.3	Descripción de sistema de recolección de polvos.....	- 31 -
2.1.4	Riesgos y precauciones.....	- 33 -
2.2	PRODUCCIÓN DE PARTÍCULAS FINAS Y ULTRAFINAS.....	- 33 -

2.2.1	Preparación de partículas de óxido de zinc.....	- 35 -
2.2.1.1	Solución Precursora de acetato de cinc.....	- 35 -
2.2.1.2	Condiciones regulares de trabajo del equipo de FSP para la producción de óxido de zinc.....	- 35 -
2.2.1.3	Reacción química del proceso.....	- 36 -
2.2.2	Preparación de partículas de óxido de hierro.....	- 36 -
2.2.2.1	Solución Precursora de cloruro férrico	- 36 -
2.2.2.2	Condiciones regulares de trabajo del equipo de FSP	- 37 -
2.2.2.3	Reacción química del proceso de obtención de óxido de Hierro.	- 37 -
3.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	- 37 -
3.1	ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	- 37 -
3.2	ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	- 39 -
3.3	ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).	- 40 -
4.	CONCLUSIONES.	- 43 -
5.	REFERENCIAS.....	- 44 -

RESUMEN

El propósito del presente trabajo es desarrollar un método simple y efectivo con un buen control en la obtención de polvos finos, ultrafinos y nanométricos, puros o mixtos, usando la técnica de “Síntesis pirolítica de rociado en flama”. Esta técnica consiste en la utilización de una solución química metálica o metalorgánica, que luego es atomizada a temperatura ambiente dentro del dispositivo, generando gotitas que serán sometidas a altas temperaturas en una flama generada por la combustión de gases combustibles [1]. Para ello, se diseñó una boquilla que permite la reducción del tamaño y dispersión de las gotitas de la solución precursora. Adicionalmente se implementó un sistema de recolección de partículas que usa la termodifusión como principio de recolección. Los materiales fabricados son los polvos de óxido de zinc y óxido de Hierro. Para tal objeto se prepararon soluciones acuosas partiendo de sales como el acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de hierro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), para obtener ZnO y Fe_2O_3 respectivamente. Los materiales producidos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido, donde se vio la morfología aglomerada de los productos obtenidos; la microscopia electrónica de transmisión, donde se obtuvo el tamaño de partícula que está alrededor de 20-40 nm y con la difracción de electrones se pudo comprobar la fase cristalina del producto. También se hizo uso de la difracción de rayos X, donde se vio que las partículas, tienen fase predominante de zincita y hematita para el óxido de zinc y óxido de hierro, respectivamente. Los resultados muestran que las partículas son estables y de tamaño controlable.

INTRODUCCIÓN GENERAL

- Los laboratorios científicos-tecnológicos del mundo están dirigiendo sus estudios y trabajos de investigación en desarrollar técnicas y procesos de fabricación de nuevos materiales, que puedan satisfacer la actual demanda de tecnología para el desarrollo de la humanidad. En este siglo XXI ingresamos a una nueva revolución industrial, que se caracteriza por el desarrollo en las áreas de la informática, inteligencia artificial, robótica, nanotecnología, biotecnología (Cuarta revolución industrial). Lo que hace muy importante la investigación en el campo de la nanotecnología, la cual consiste en aprovechar la propiedad de la materia en las dimensiones del orden de los nanómetros, cuyo confinamiento espacial esta en menos de 100 nm.
- Las nanopartículas son materiales con un tamaño menor a los 100 nanómetros, las partículas ultrafinas y finas están alrededor de los 2 a 500 nm y 1 a 20 μm respectivamente [2]. Los polvos ultrafinos no son ajenos a nuestra utilización en la historia. Se sabe que en el siglo IV (a. C.) los vidrieros romanos fabricaban cristales que contenían metales como polvo ultrafino. La gran variedad de colores de las vidrieras medievales se debe a la presencia de partículas ultrafinas metálicas en el vidrio [3] .
- Los campos potenciales de aplicación de las nanopartículas son muy amplios. Por ejemplo, en el campo energético (como sensores, en reducción de impacto ambiental), en la química (catálisis, y aditivos), en la medicina (en diagnóstico y tratamientos) y por supuesto en la ciencia de materiales.
- Los procesos de producción de nanopartículas, se pueden dividir en tres categorías principales; [4] - Los métodos mecánicos, que obtienen una reducción de las dimensiones de la partícula a través de sistemas mecánicos como la técnica "molino de bolas". - Los métodos químicos, en los que se produce una precipitación de un sólido en una solución o la conversión química de dispersiones coloides en un gel ("técnica sol gel"). - Los métodos de atomización, que para la síntesis usan la evaporación, condensación, síntesis en flama y en plasma. La síntesis de rociado en alta temperatura ofrece varias ventajas para la producción de nanopartículas en términos de la pureza de materiales y control de tamaño de las partículas.
- Las nanopartículas semiconductoras han sido intensamente estudiadas a causa de sus características únicas que involucran la aplicación por sus propiedades ópticas, catalíticas, magnéticas y electrónicas. Especialmente los nanocristales semiconductores mixtos prometen tener una enorme y versátil aplicación en dispositivos [5]. Como por ejemplo

se estudia la utilización de nanocompuestos como LiCoO_2 y LiNiO_2 para mejorar la eficiencia en baterías recargables [6], también los polvos mixtos son usados para la cosmética aprovechando sus propiedades refractarias como por ejemplo el ZnO y Ti_2O , o haciendo filtros solares, así mismo se usan polvos como insumos de tintes con propiedades fotocatalíticas. Los materiales compuestos son usados para producción, de celdas solares, productos biomédicos, etc.

- Nuestro trabajo se enfoca en generar una gran superficie de nuestro material, haciendo polvos finos y ultrafinos libres a través del uso de la técnica de “Flame Spray Pyrolysis (FSP)” que en español se podría traducirse como **síntesis pirolítica de rociado en flama**. FSP ofrece la posibilidad de realizar una amplia variedad de polvos de óxido de metales individuales o mixtos, en un único paso.
- La técnica de síntesis pirolítica de rociado en flama consiste en generar gotitas de solución precursora metálica en un disolvente acuoso o alcohólico, las gotitas interactúan con la flama dentro de una cámara recolectora, soportando temperaturas de alrededor de 1500 a 4000 ° C. Dentro de la cámara las especies gaseosas generadas por esta temperatura son rápidamente disipadas para producir partículas de tamaño nanométrico.

OBJETIVOS GENERALES.

- Desarrollar un equipo para la síntesis de polvo fino y ultrafino de partículas en un estado seco sin la utilización de algún agente tenso-activo. Para ello se diseñó el equipo de Rociado pirolítico en flama.

OBJETIVOS ESPECÍFICO

- Preparar nanopartículas de óxidos de zinc y de óxido de hierro con el equipo rociado pirolítico en flama,
- Realizar la caracterización morfológica y estructural de las nanopartículas semiconductoras fabricadas, mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO.

1.1 Nanopartículas.

Actualmente las nanopartículas ocupan el centro de interés científico y tecnológico debido a la naturaleza cuántica que gobiernan algunas de sus características. Se define como nanopartícula, las partículas con un tamaño que comprende entre 1 y 100 nm. Por otra parte, las nanoestructuras se definen como partículas ultrafinas que están formadas por nanopartículas [7].

El interés de las nanopartículas radica en su distinto comportamiento cuántico al compararlo con materiales con un tamaño micrométrico. Es posible fabricar sistemas nanométricos artificiales en donde se puede observar claramente los efectos de confinamiento cuántico en dos, una y cero dimensiones (2D, 1D y 0D respectivamente) [8]. Como por ejemplo en 2D podemos mencionar los pozos cuánticos, en 1D los alambres cuánticos y en 0D los puntos cuánticos.

Las nanopartículas semiconductoras, también llamados puntos cuánticos (QD's quantum dots, por sus siglas en inglés), o átomos artificiales son nanoestructuras con propiedades entre el régimen molecular y de estado sólido, sus propiedades son únicas y son controladas por su forma y tamaño. Contienen cientos de miles de átomos de 20 a 200 Å en diámetro. Los nanocristales mantienen un núcleo cristalino con la misma periodicidad de semiconductores volumétricos. En una partícula las cargas están confinadas en un pequeño volumen. Como el modelo de un pozo de potencial finito con un ancho d donde el ancho d corresponde al pozo de potencial del punto cuántico. Es necesario recurrir a la mecánica cuántica de los sólidos donde se ha establecido una completa y rigurosa descripción de los niveles de energía de un semiconductor.

1.1.1 Características principales

El tamaño, composición y estructura final de las nanopartículas determinaran las ventajas principales que presentan frente a las partículas de un tamaño microscópico.

Entre estas ventajas cabe destacar las siguientes:

- Poseen un tamaño ultrafino y una elevada área superficial, lo cual permite procesos de densificación y sinterización de estos materiales nanoestructurados a temperaturas substancialmente menores que las requeridas en materiales convencionales.
- Poseen una elevada fracción volumétrica de átomos en los bordes de grano, lo que permite, que estos materiales nanoestructurados puedan deformarse fácilmente a bajas

temperaturas, mediante el deslizamiento de dichos bordes de grano. Este fenómeno se denomina "Coble creep". Concretamente en las cerámicas este fenómeno permite que estas llamadas cerámicas nanoestructuradas tengan una mayor dureza y elasticidad que las cerámicas convencionales de grano grueso que son quebradizas o frágiles.

- Poseen mayor dureza y resistencia mecánica.
- Aplicaciones específicas: ópticas, eléctricas, magnéticas y térmicas.
- Permiten la estabilización de fases cristalinas de alta temperatura a una menor temperatura.
- Obtención de fases metaestables no obtenidas con partículas a escala nanométrica usando métodos convencionales.

1.2 Métodos de síntesis de partículas

En los últimos años, el interés por obtener materiales nanoestructurados con propiedades mejoradas, ha impulsado el desarrollo de diversas técnicas que permiten la obtención de nanoestructuras. Los procesos se generalizan en proceso top-down y botton-up [9]. El proceso top-down, consigue nanoestructuras a partir de materiales grandes, sobre todo mediante el refinamiento de diferentes tecnologías de fabricación. La capacidad de controlar con precisión la fabricación a escala nanométrica proporcionan muchos beneficios, aunque conlleva elevados costos energéticos, una mayor imperfección superficial de la estructura, así como problemas de contaminación. Las técnicas por ejemplo de estos procesos son: la molienda mecánica, la litografía, corte de ultraprecisión, etc. El proceso botton-up consiste en la síntesis que aprovecha los fenómenos de auto organización a niveles atómicos o moleculares. Existen numerosos sistemas de materiales que en condiciones apropiadas sigue una pauta de ordenamiento espontáneo. Por ejemplo, de este tipo de material son las técnicas: depósito químico de vapores metal orgánicos (Metalorganic chemical vapour deposition MOCVD), depósito químico por vapor (Chemical vapour deposition CVD) mediante el cual se han obtenido nanopartículas de InGaAs, nanotubos de carbono, nanorods de GaN, depósito físico por vapor (physical vapour deposition PVD) por medio del cual se obtuvieron nanorods de Si, y nanotubos de carbono [10]. Otro método que también se puede mencionar son el depósito por sputtering, y el depósito por rociado pirolítico. Sin embargo, con estos métodos no se tiene un control estequiométrico de las nanoestructuras.

1.2.1 Método de generación de polvo por Molienda mecánica

Consiste en que un precursor de grano grueso es sometido a continuas deformaciones

mecánicas mediante un proceso de molienda, ya sea estequiometricamente o no, y con o sin transferencia de materia. La molienda mecánica es una tecnología utilizada desde hace muchos años que intenta mejorar el afino y la homogenización de los distintos productos de partida. Los procesos de molienda se basan en la energía mecánica para producir reacciones químicas a temperatura ambiente, las cuales normalmente requieren elevadas temperaturas. Del proceso de molienda mecánica se obtienen unos polvos ultrafinos con distribuciones de tamaño de partícula anchas, que van desde la micra hasta el nanómetro [11].

1.2.2 Método de generación de polvo por Síntesis química

Es un método extensamente empleado para producir nanoestructuras a partir de la disolución de los precursores químicos de las nanopartículas de un agente reductor que reacciona en solución acuosa o en presencia de algún solvente químico. De esta forma se han obtenido nanotubos de CdS, nanopartículas de CdS y nanopartículas de CdSe. Sin embargo, el inconveniente de este método es que algunas veces se puede presentar la nucleación de nanopartículas ya sea en forma homogénea o heterogénea debido a los factores termodinámicos y cinéticos.

La preparación de nanopartículas por síntesis química generalmente involucra la reducción de iones metálicos en solución, o bajo una atmósfera controlada a altas temperaturas. La gran energía superficial de estas partículas hace que la superficie sea extremadamente reactiva y en diversos sistemas reacciona con la superficie del sustrato o forman aglomerados, lo que altera profundamente sus propiedades físicas y químicas. Recientemente se ha demostrado que los polímeros solubles en aguas son agentes que pasivan la superficie de las nanopartículas para controlar la forma, tamaño, y distribución tanto de nanopartículas metálicas como semiconductores. Los principales parámetros que pueden afectar la forma y el tamaño de las nanopartículas durante la síntesis química son la temperatura, el pH, la concentración del agente reductor y el tiempo de síntesis. Por ejemplo, en la síntesis coloidal, las nanopartículas están dispuestas dentro de un medio dispersante. Si el medio dispersante es un líquido, a estos sistemas coloidales se les llaman soles. Generalmente son sistemas perfectamente dispersos con una alta energía superficial, lo cual es equivalente a la energía libre requerida para incrementar el área superficial al medio de dispersión. En la actualidad es uno de los métodos ampliamente conocidos para sintetizar nanoestructuras del grupo II-IV. Se han reportado diversos estudios de la síntesis coloidal en nanopartículas de CdSe-CdS, así como de CdSe recubiertas con ZnS, o simplemente nanocristales de

CdSe, también este método se puede presentar rápidamente la nucleación de nanopartículas. [10]

1.2.3 Método de generación de polvo por atomizado.

Los métodos de producción de partículas por atomizado. Consiste, en la formación de un conjunto de gotitas del metal fundido o de solución metálica precursora por alguna técnica de atomizado. Sometiéndolas a diferentes mecanismos con el fin de condensar o evaporar el solvente del líquido. La técnica de rociado de metal fundido es muy usada en la producción de partículas en polvo, obteniendo solo partículas de tamaño fino. Las técnicas que involucran generar solución precursora podríamos mencionar: spray drying (SD), spray pyrolysis (SP), spray freeze drying (SFD) y flame spray pyrolysis (FSP) [12]. El SP es la técnica convencional más usada para la producción de polvos finos. En la Figura 1 se muestra la disposición experimental del proceso. SP consiste en someter las gotitas de solución precursora a un medio de alta temperatura, ocasionando que haya una reacción química y que el solvente se evapore precipitando el soluto. El medio calorífico podría ser generado de muchas formas, por ejemplo: aire caliente, un horno tubular, etc. El SD es similar la SP con la diferencia que no hay una descomposición química por la baja temperatura que se trabaja. El SFD es un método biofarmacéutico que produce polvos que son sensibles a altas temperaturas. Este método implica la atomización de una solución, como proteína y una sustancia adecuada que lleva las gotitas, como por ejemplo nitrógeno líquido. El hielo es removido de las gotitas congeladas por sublimación a bajo vacío. Como este proceso no requiere calor para secar, no hay una degradación de polvo por el calor. El método FSP es similar a SP con la diferencia que el medio tiene una temperatura mucha más alta.

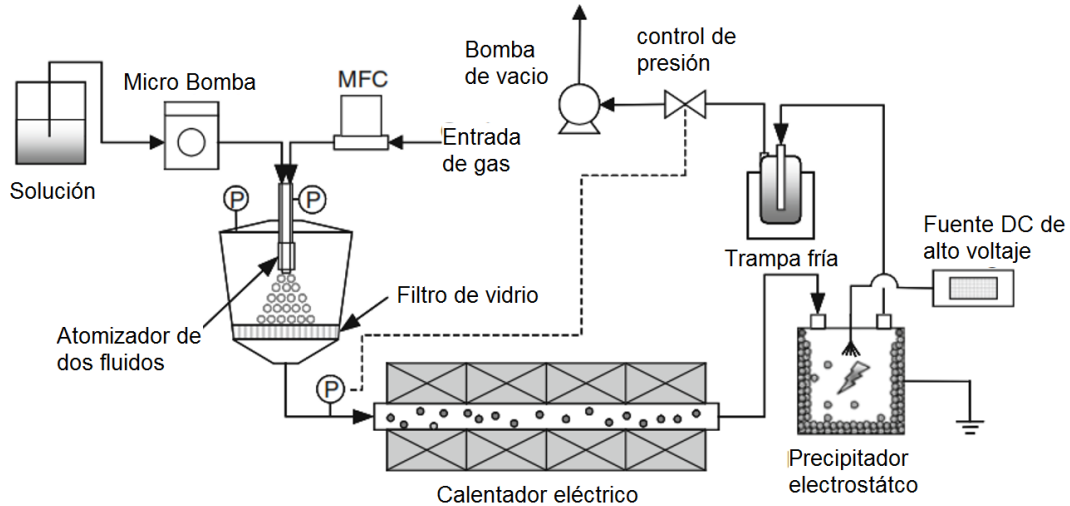


Figura 1. Distribución experimental típica de un sistema de producción de polvo por atomización copyright of Elsevier limited, 2004

1.3 Síntesis pirolítica de rociado en Flama

La síntesis pirolítica de rociado en flama que en inglés es “Flame spray pyrolysis” (FSP) es una técnica que consiste en generar un conjunto de gotas muy pequeñas de una solución precursora, por acción de un atomizador mecánico o neumático de un líquido de solución metálico o metal-orgánica, el solvente puede ser de naturaleza acuosa o alcohólica que contribuye o no a la combustión. El rocío de gotas ingresa a la zona de la flama, sometiéndola a altas temperaturas (1500 a 4000 °C dependiendo de la naturaleza de la combustión) ganando la energía suficiente para que se produzca el cambio de fase del precursor. El precursor, luego de ganar una máxima energía calórica, inicia espontáneamente la formación de partículas en polvo. La obtención de la calidad del polvo dependerá de la naturaleza de la combustión de la solución, así como otros parámetros del proceso, siendo varios los factores cruciales en la producción de nanopartículas [13].

Por ejemplo, el tipo de precursor es un factor importante para determinar el tamaño de las partículas. Utilizando precursores metal-orgánicos, las partículas producidas están en el orden de nanómetros. Si un aditivo orgánico como la urea fuese añadida a la solución precursora, la descomposición térmica del aditivo orgánico facilita la desintegración de la partícula primaria produciendo nanopartículas. La desventaja de la adición de aditivos orgánicos es la contaminación con el hollín de carbón generado por la mala combustión. Mientras que, para precursores acuosos de sales, el tipo de atomización es importante. Los atomizadores de dos fluidos podrían usarse para producir nanopartículas y los nebulizadores ultrasónicos solo para partículas submicrométricas. El mecanismo de formación de las partículas se explica más adelante.

El método del FSP permite alta producción de partículas con características controladas, que dan como resultado un proceso barato para la fabricación de polvo [1]. Además, la posibilidad de controlar el combustible de la flama es útil porque tenemos algún control sobre la temperatura de la reacción. Generalmente, las características de las partículas hechas con FSP son altamente cristalinas, densas y libres de impurezas debida a la alta temperatura de la flama.

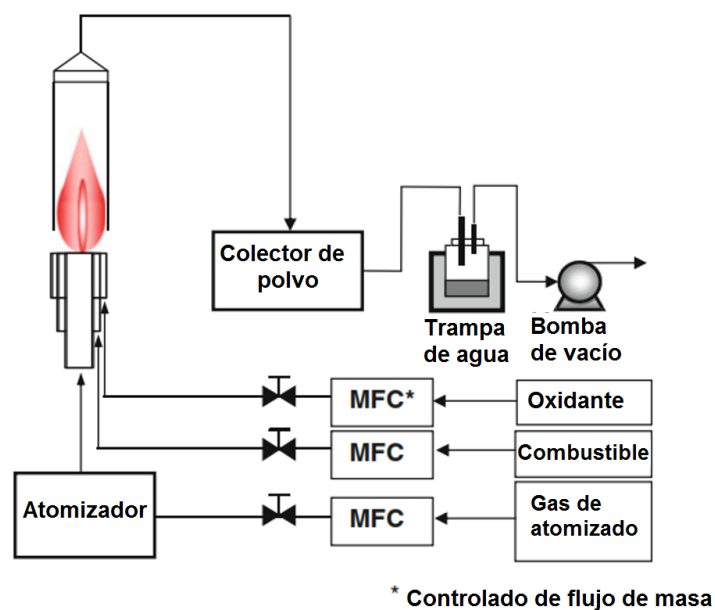


Figura 2. Diagrama esquemático del proceso de síntesis pirolítica de rociado en flama.

La descripción general del proceso se muestra en la Figura 2 [14]. Dividiendo en tres partes: un atomizador, un quemador y un sistema colector. La **primera parte** es donde ocurre la atomización de la solución precursora, esto varía dependiendo del método de atomización, que podría ser hecho por boquillas de dos fluidos, atomizador por ultrasonido o atomizado electrostático, etc. utilizado para tal propósito. La **segunda zona** es donde se encuentra el quemador. Dependiendo del método usado para mezclar el combustible y el oxidante, el quemador puede ser dividido en dos tipos: el quemador por difusión y el quemador de premezcla. Un quemador de difusión es cuando el combustible y el oxidante no se mezclan antes de entrar en la zona de flama. Generalmente, el quemador se construye de cilindros concéntricos. El cilindro interior se usa para transporte de gotas del precursor generada por el atomizador con ayuda de un gas de transporte. El quemador premezcla son quemadores que tanto el combustible y el oxidante se mezclan antes que ingrese a la zona de la flama. La **tercera zona** es donde se encuentran el sistema de recolección de partículas suspendida luego de formarse en la flama. Existen muchos tipos de colectores de

partículas, como por ejemplo los que usan filtros de celulosa, campo eléctrico, y la termodifusión.

1.4 Mecanismo de formación de nanopartículas con FSP

Un punto importante para la obtención de nanopartículas, es que la solución precursora se someta a alta temperatura, ganando la energía suficiente para evaporar adecuadamente las gotas del líquido precursor, donde se encuentra nuestro material de interés. El proceso de formación de nanopartículas sigue las siguientes rutas de reacción: nucleación, crecimiento de la superficie, agregación, y aglomeración [15]. De este mecanismo, hay tres procesos principales que predominan durante la formación de la partícula: la reacción química, la coagulación y la coalescencia.

La reacción química del precursor implica la formación de clúster de producto, por nucleación o iniciación directa y el crecimiento de las partículas que reaccionan sobre la superficie de las partículas formadas. La coagulación ocurre cuando hay una alta concentración de las partículas presentes en el aerosol. Las partículas en el fluido se mueven al azar con un movimiento browniano y chocan uno con otro. Ya sea por fuerzas fuertemente adhesivas o unión química, estas colisiones dan como resultado la coagulación. La coalescencia o proceso de fusión conduce a la producción de una sola partícula formada por muchas nanopartículas. La coalescencia, es producido por una intensa agregación en una zona de alta temperatura debido al proceso de la sinterización. Para evitar una morfología aglomerada de las partículas, hay que reducir el tiempo de residencia dentro de reactor. Dando, un mayor flujo al precursor es una posibilidad. Sin embargo, esta técnica disminuye la cristalinidad de la partícula preparada. El uso de una boquilla para captar partículas durante el “vuelo” directo en la flama es un método prometedor para la dispersión de nanopartículas.

En la Figura 3, se describe los posibles mecanismos de formación que pueden ocurrir en el proceso de FSP. Son tres los mecanismos para la producción de polvo: por fase gaseosa, una gota para una partícula (ODOP) y una gota para muchas partículas (ODMP). El mecanismo en fase gaseosa ocurre cuando la solución precursora gana la energía suficiente para lograr evaporarse en la zona de la flama, que luego es conducido a la formación de la partícula. Si el precursor no logra evaporarse, solo logra secar la gota del solvente. La ruta que sigue es la de ODOP, produciendo una partícula cuyo tamaño depende de la concentración de la solución y el tamaño de la gotita. Pero si ocurre una desintegración de la partícula dentro de la flama ya sea por una interacción física o química (adición de

aditivos) el mecanismo sigue la ruta ODMP produciendo nanopartículas similares a las obtenidas por fase gaseosa.

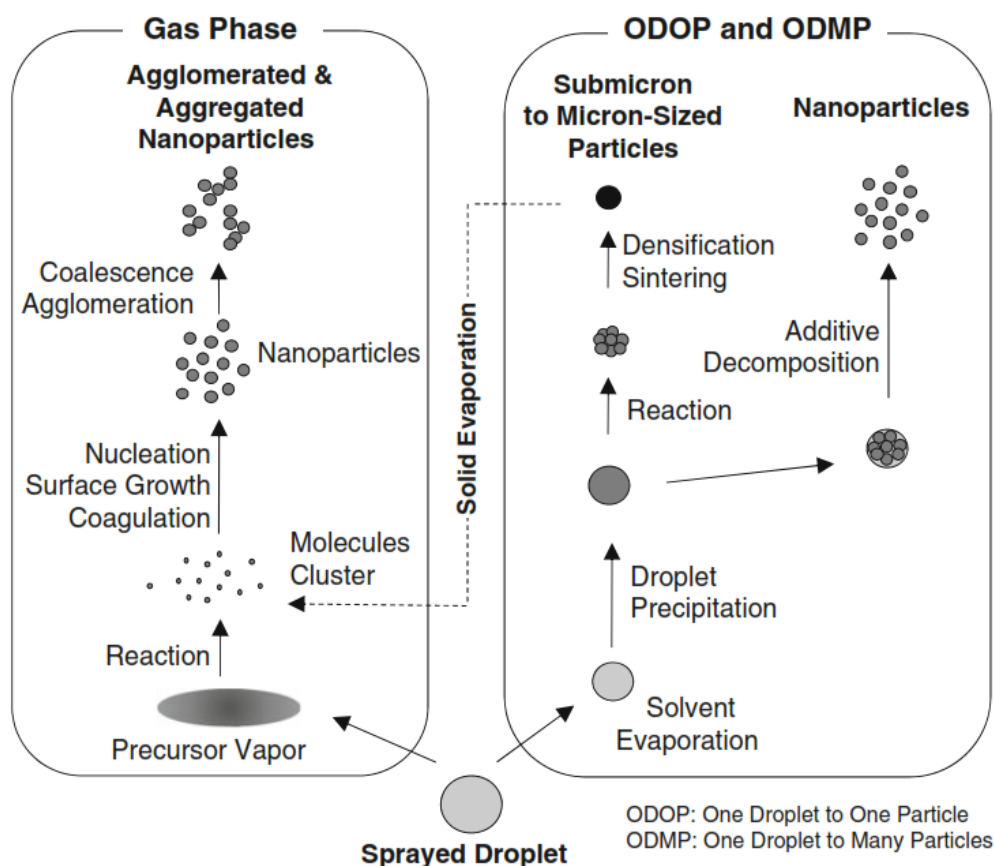


Figura 3. Diagrama esquemático del mecanismo de formación de partículas por FSP [12]

Las formaciones de agregados de partículas son debidas a fuerzas intermoleculares superficiales (atracción electrostática, fuerzas de Van Der Waals), el tamaño de las partículas está ligadas al tiempo de nucleación, a menor tiempo impediremos que haya crecimiento del grano de la partícula. Uno de los principales problemas de estos procesos de generación de nanopartículas es la dificultad en la producción con los parámetros de pureza química, con la fase y la morfología deseada. Este reto es aún mayor si se tratase de producir en grandes cantidades mientras se mantiene un costo mínimo. En los procesos en fase vapor las partículas tienden a formar aglomerados en lugar de partículas esféricas (Figura 4). Esto ocurre cuando la sinterización (coalescencia), ocurre a un tiempo mayor que el tiempo de colisión de partículas [16]. La sinterización es el proceso por el cual las nanopartículas por acción de la coalescencia se forman más grandes y más uniformes (tendiendo a ser esféricas). La idea principal para controlar la formación de partículas consiste en controlar el tiempo de colisiones y de coalescencia de las partículas. Si el tiempo de colisión es mayor que el tiempo de sinterización, las partículas se convertirán en esferas,

pero si las colisiones entre partículas son más rápidas, se formaría cadenas de agregados.

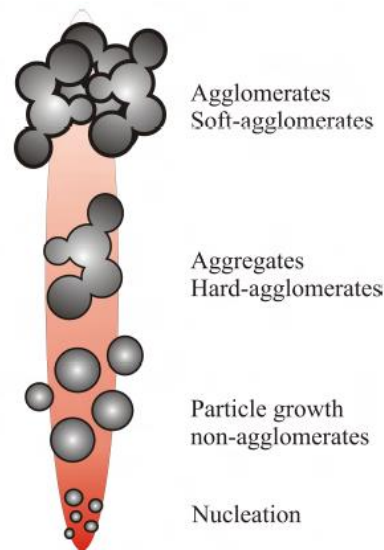


Figura 4. Evolución de crecimiento de partículas en fase vapor

En el proceso de síntesis de las partículas por FSP se podrían dividir en regiones de formación de partículas, en la Figura 4 se muestra las regiones para la síntesis de los aglomerados blandos, aglomerados duros y no aglomerados [17]. Las condiciones de proceso (fracción de volumen de precursores, la temperatura máxima, tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento) promueven o suprimen la aparición de aglomerados duros o blandos.

1.5 Termodifusión

La termodifusión o efecto Soret es un fenómeno de transporte de partículas, también se llama thermophoresis, consiste en una fuerza de arrastre que experimenta una partícula sumergida en un fluido. Provocada por un gradiente de temperatura.

Esta fuerza va desde la zona de mayor temperatura hacia la zona de menor temperatura (Figura 5). También hay estudios que relacionan el tamaño de partícula, que dice que la velocidad de la termodifusión es mayor que la de la difusión cuando la partícula es menor a 0.1mm, y que la velocidad de termodifusión depende del gradiente de temperatura. También las partículas menores a 0.3 μ m su velocidad es independiente del diámetro [18].

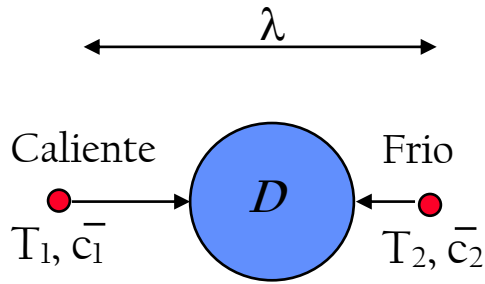


Figura 5. representaciones de la termodifusión en una partícula

Para un régimen de partícula libre se tiene.

Fuerza de termodifusión es:

$$F_{th} = \frac{-\rho\lambda D^2 \cdot \nabla T}{T} \dots (1)$$

Donde, ρ es la densidad del gas; λ es la conductividad térmica del gas; D es el diámetro de la partícula; $\nabla T = dT/dy$ es la gradiente de temperatura entre planos;

Velocidad de termodifusión es calculado con la siguiente expresión para partículas pequeñas.

$$V_{th} = -\frac{3}{8} \frac{\mu \nabla T}{0.499 \rho T (1 + \pi \alpha / 8)} = -k v \frac{\nabla T}{T} \dots (2)$$

Donde, μ y v son la viscosidad dinámica y cinética del gas α es un coeficiente de acomodo; $k = 0,45$ es estimado haciendo $\alpha = 1$.

1.6 Técnicas experimentales de caracterización.

1.6.1 Difracción de rayos x (DRX).

La técnica de difracción de rayos X se utiliza en análisis relacionados con la estructura cristalina de los sólidos, incluyendo la geometría y constantes de red para identificación de materiales desconocidos, la orientación de planos en monocristales y las orientaciones preferenciales de planos cristalinos en policristales. La difracción de rayos X es una de las herramientas más útiles en el campo de la cristalografía [19].

Como toda radiación electromagnética, los rayos X dan patrones de difracción cuando estos son dispersados por los planos atómicos de los sólidos cristalinos. La región de los rayos X dentro del espectro electromagnético es normalmente considerada en el rango de 1 - 100Å, mientras que los planos atómicos en un sólido cristalino son del orden de 10 Å.

Se utiliza un haz colimado de rayos X, dirigido sobre el cristal y se miden los ángulos a los que el rayo es difractado. La longitud de onda de los rayos X, expresada en nanómetros, se encuentra relacionada con la energía de rayos X, expresada en unidades de kiloelectrón-voltios (keV) mediante la ecuación:

$$\lambda = \frac{1240}{E} [nm] \dots (3)$$

Donde, λ es la longitud de onda de los rayos X; E es la energía de rayos X.

Habitualmente el rayo se fija en una dirección y se rota el cristal alrededor de un amplio intervalo de ángulos para registrar el espectro de rayos X, el cual se denomina registro difractométrico o barrido de difracción de rayos X. Cada señal de rayos X detectada corresponde a una reflexión coherente, llamada reflexión de Bragg. En la Figura 6 se muestra la geometría de formación de esta reflexión en un plano del cristal. La cual cumple la ley de Bragg.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta = n \cdot \lambda \dots (4)$$

Donde, d es la distancia interplanar; θ el ángulo entre el haz incidente respecto al plano del cristal; n es el orden de la difracción. Haciendo $n=1$ la relación anterior tomaría la siguiente forma:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda \dots (5)$$

Cada plano cristalográfico tiene tres índices h , k y l , y para un cristal cúbico corresponden a las relaciones de los puntos a los que los planos interceptan los ejes de coordenadas cartesianas x , y , y z . La distancia d entre los planos cristalográficos paralelos, con índices hkl para una red cúbica simple con parámetro de red, presenta una forma particularmente simple:

$$d_{cs} = \frac{a}{(h^2+k^2+l^2)} \dots (6)$$

Donde, a es el parámetro de red; hkl son los índice de Milller.

Así, los planos con índices superiores presentan mayores ángulos θ de difracción Bragg. Para obtener una estructura cristalina completa, los espectros de rayos X se deben registrar mediante rotaciones alrededor de los tres planos del cristal mutuamente perpendiculares. Esto da una información comprensiva sobre los planos cristalográficos de la red. El siguiente paso en el análisis consiste en convertir esos datos sobre los planos de una forma que permita conocer las posiciones de los átomos en la celda unitaria.

Esto se puede hacer mediante un procedimiento matemático denominado transformada de Fourier. Este procedimiento nos permite identificar a cuál de los 230 grupos espaciales corresponde la estructura, además de que ofrece las longitudes de los parámetros de red a , b y c de la celda unidad, así como los valores de los ángulos α , β , γ . Además, se pueden deducir las coordenadas de las posiciones de cada átomo en la celda unidad.

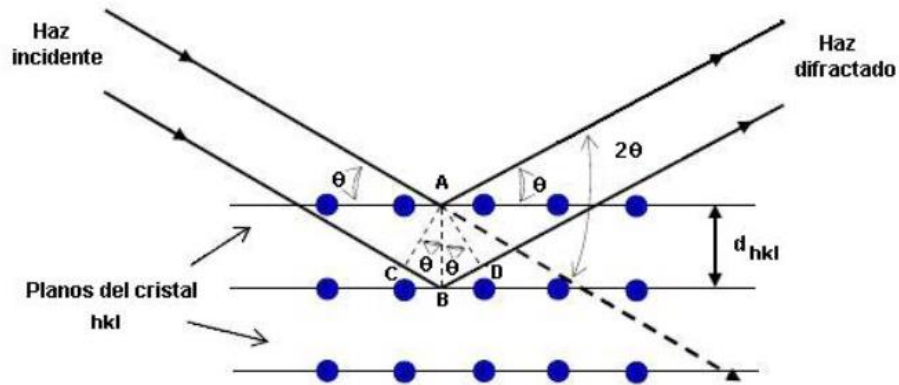


Figura 6. Figura esquema de difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido

De la forma y ensanchamiento de los picos se puede determinar el tamaño promedio de dominio cristalino usando la fórmula de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_B} \dots (7)$$

$$FWHM_{muestra} = \left((FWHM_{experimental})^2 - (FWHM_{instrumental})^2 \right)^{1/2} \cdot (\beta)$$

Donde, λ es la longitud de onda de los rayos X; θ_B es el ángulo de difracción de Bragg; β es el ancho en radianes de la línea de difracción medida a la mitad de la intensidad máxima; K es una constante adimensional que varía en el rango de 0,89-1,39 dependiendo de la geometría del material dispersado. En el caso de un semiconductor volumétrico $k=0.9$; FWHM es la anchura a media altura para cada reflexión (β)

1.6.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es usado comúnmente para obtener imágenes morfológicas de la superficie de una muestra. Una de las principales ventajas del uso del MEB sobre un microscopio óptico es que el MEB tiene una gran profundidad de campo sobre los microscopios ópticos, además nos da una apariencia

de tener la imagen en tres dimensiones e intuitivamente pueden facilitar la interpretación. Otra ventaja del MEB es que tiene una mejor resolución en algunos casos 3nm en comparación con el microscopio óptico del orden de 0,5 μ m. El esquema de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la Figura 7.

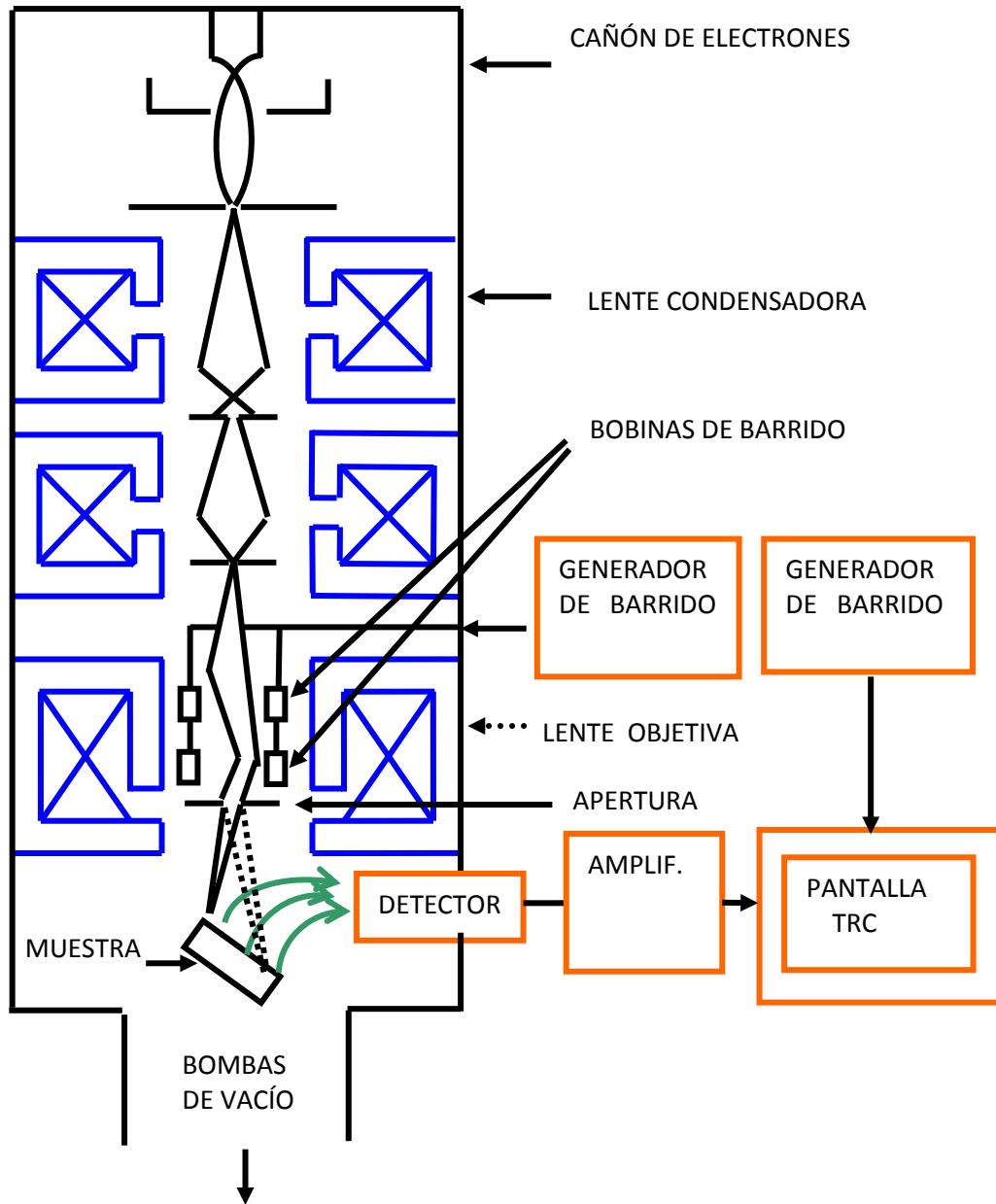


Figura 7. Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido [20]

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual tiene en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento de Tungsteno o de bromuro de lantano (Labr6) que actúa como emisor o fuente de iluminación. El filamento es calentado por una corriente eléctrica (efecto Joule) y desprende un haz de electrones por emisión

termoiónica.

- Un sistema de lentes (condensadoras y objetiva), las cuales son encargadas de reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones y de focalizar este haz de electrones sobre la muestra.
- Aperturas, las cuales tienen tres efectos sobre el haz de electrones:
 - Controla la corriente.
 - Controla la profundidad de campo.
 - Optimiza el ángulo de apertura para hacer mínimas las aberraciones.
- Un sistema de bobinas deflectoras del haz de electrones, las cuales van a permitir al haz barrer o escanear la zona de la muestra a analizar.
- Uno o varios sistemas de detección que permite captar las señales que se producen durante la interacción del haz de electrones con la muestra. Los electrones secundarios (E.S) y retrodispersados (E.R) productos de la interacción del haz de electrones con la muestra son los que nos van a dar información sobre la morfología de la muestra. El detector usado para captar a los ES, también ER, es el convencional detector centelleo-fotomultiplicador (detector Everthar Thornley) [21], el cual consta de:
 - **El Colector:** Colocado a un potencial de +300 V, atrae a los electrones secundarios de baja energía hacia el centellador.
 - **El Centellador:** Colocado a un potencial de 12 kV, eleva la energía de los electrones y los atrae hacia él; al incidir los electrones sobre el centellador este emite fotones en la misma cantidad.
 - **La guía de luz:** Es la encargada de conducir a los fotones hacia el fotomultiplicador.
 - **El fotomultiplicador:** Es esencialmente un mecanismo capaz de transformar la energía luminosa en energía eléctrica. Los impulsos eléctricos que salen del fotomultiplicador son amplificados y llevados al control de emisión del tubo de rayos catódicos. Además, el MEB tiene un generador de barrido el cual emite señales al mismo tiempo a las bobinas de barrido y al TRC para hacer corresponder cada punto de la muestra con cada punto del TRC obteniéndose de esta manera la imagen topográfica de la muestra [21].

1.6.3 Microscopía electrónica de transmisión.

A diferencia del microscopio electrónico de barrido, éste no explora superficies, por el contrario, el haz de electrones incidente atraviesa la muestra o espécimen y estos electrones transmitidos y dispersados son captados por unos sensores que transforman

la señal en una imagen o es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna. El tener una adecuada preparación de la muestra da lugar a una excelente definición de imagen.

La operación del microscopio electrónico de transmisión (MET), depende principalmente de la deflexión de los electrones por campos magnéticos, de modo que estos pueden ser enfocados. En principio los electrones pueden ser usados de igual manera que la luz es usada para formar una imagen ampliada de un objeto, con la ventaja de que las longitudes de onda de las ondas que representan a los electrones son tan cortas (por ejemplo, a 100 keV es de 0.037 Å) por lo tanto la resolución es mucho más alta de la que posee un microscopio óptico.

Los microscopios electrónicos operan fundamentalmente en transmisión. La operación depende de la preparación de las muestras, en algunos materiales la muestra debe ser lo suficientemente delgada para transmitir el haz de electrones sin mucha pérdida de intensidad. El espesor máximo depende del número atómico del material en cuestión, pero es típicamente de 500 nm. Sin embargo, puede ser mayor en el caso de que la muestra está compuesta de elementos ligeros, y para materiales con número atómico alto debe ser menor de la mitad del valor típico.

Mientras más alta sea la energía de los electrones mejor es la transmisión a través de la muestra, de esta manera los microscopios son generalmente construidos para operar al más alto voltaje de aceleración, típicamente de 100 kV en los equipos convencionales.

Los equipos comerciales que existen actualmente pueden ser operados a energías de hasta 1MeV [10].

A medida que los electrones pasan a través del material utilizado como objeto, las ondas que representan a estos electrones interactúan con la estructura interior y pueden sufrir cambios en la amplitud y en su fase. Mediante la operación correcta del microscopio, estos cambios pueden hacerse visibles como contraste en las imágenes resultantes. Las diferentes estructuras modifican las ondas de los electrones transmitidos y esto puede ayudar en la interpretación de la nanoestructura del objeto en estudio.

Los componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión típico se muestran en la Figura 8. El eje óptico del equipo es usualmente vertical, en lo alto de la columna debe estar a alto vacío, en primer lugar, se encuentra el cañón electrónico, el cual produce el haz de electrones.

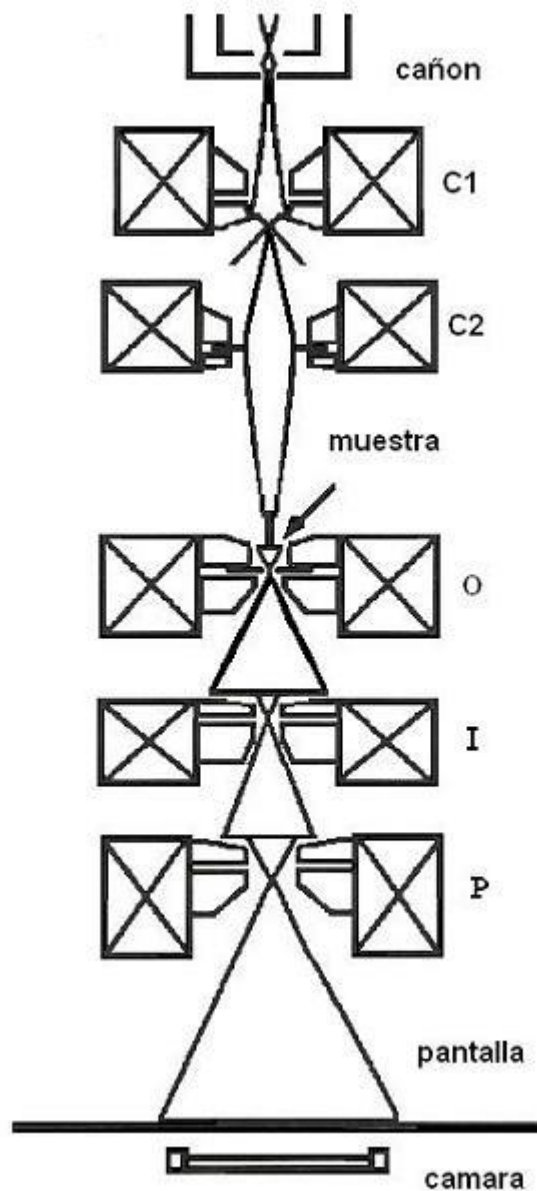


Figura 8. Representación esquemática de los componentes principales de un microscopio electrónico típico. El cañón electrónico se encuentra en lo alto de la columna, C1 y C2 son las dos lentes condensadoras. La muestra se encuentra en un sujetador entre la segunda lente condensadora y la lente objetiva O. A continuación, se tiene la lente intermedia I. La lente proyectora P forma la imagen final sobre la pantalla fluorescente. Una cámara fotográfica se encuentra debajo de la pantalla y permite registrar la imagen [10]

El haz es enfocado por una o más lentes condensadoras sobre la muestra, la cual está montada sobre un porta-muestras. Las lentes que se encuentran por debajo del objeto amplifican la imagen formada por los electrones transmitidos a través de éste, la imagen final es enfocada sobre una pantalla fluorescente en la parte baja de la columna. Algunos instrumentos llevan incorporada una pantalla intermedia para facilitar la alineación, pero no poseen, en cambio, este accesorio aquellos equipos que tienen dos lentes proyectoras. Por debajo de la pantalla se encuentra una cámara fotográfica y un porta-

placas para permitir que la imagen sea fotografiada después de que la pantalla es levantada hacia arriba.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Diseño del equipo de Rociado Pirolítico en Flama para la fabricación de nanopartículas.

En la siguiente parte se describe el desarrollo y construcción del equipo de producción de polvos finos, ultrafinos y nanométricos de materiales puros o compuestos, usando la técnica de síntesis pirolítica de rociado en flama.

2.1.1 Descripción del equipo Rociado Pirolítico en Flama para la fabricación de nanopartículas.

El equipo se puede dividir en tres zonas: - Primera zona, es donde se genera las partículas. - Segunda zona, es donde se recolecta las partículas. - Tercera zona es donde se depuran los gases.

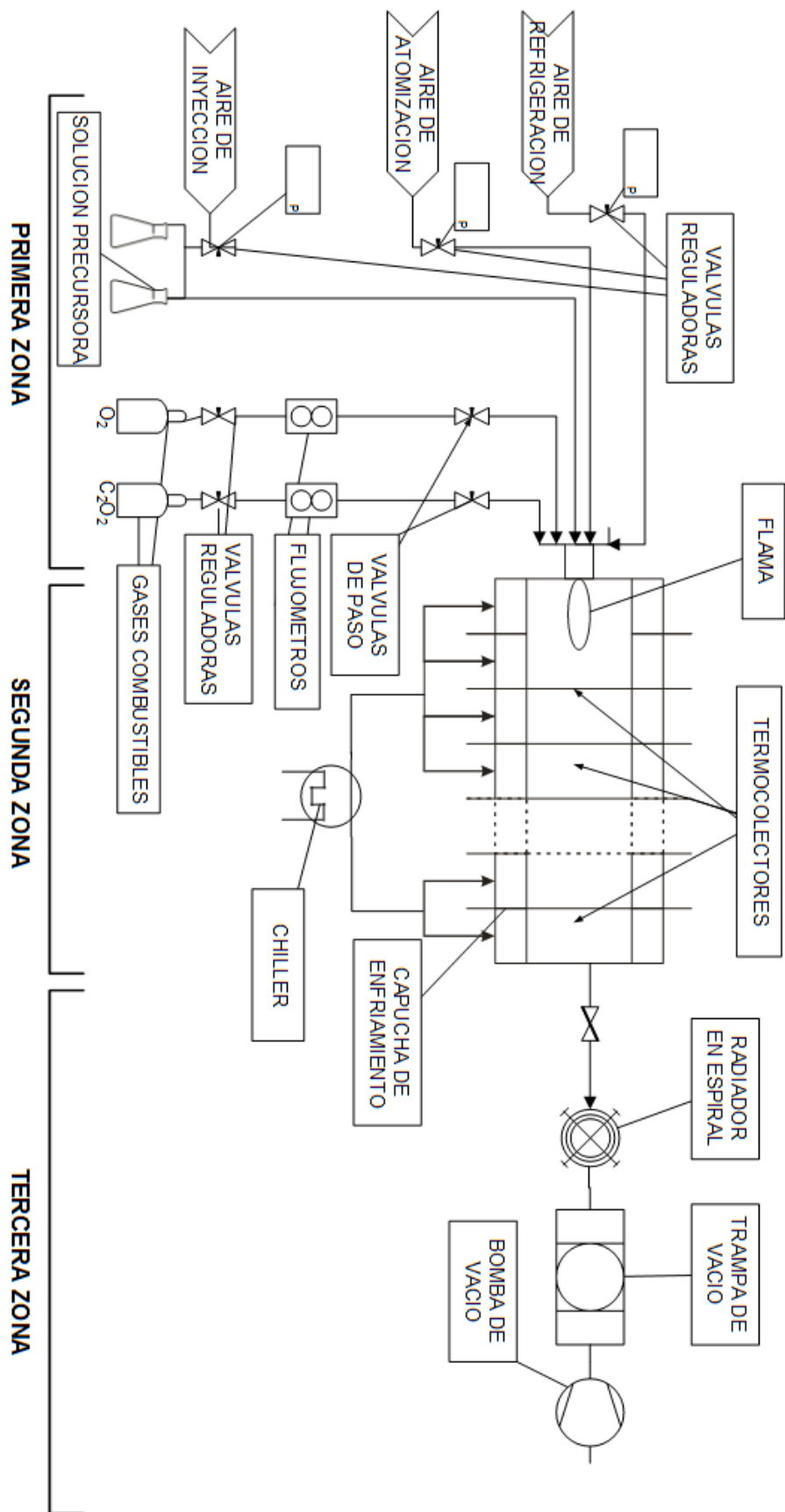


Figura 9. Esquema del equipo de Rociado Pirolítico en Flama para la fabricación de nanopartículas. Tanto la pistola de flama como los termocoletores.

La primera zona, es donde ocurre la generación de partículas en la flama. Lo compone:

- La pistola de flama con sus respectivas entradas de gases y aire, como se muestra en (Figura 9) PRIMERA ZONA.
- Los gases de combustión están contenidos en balones con sus respectivos reguladores. Se usan válvulas de aguja para controlar la presión y el flujo. También se dispone de visualizadores de presión y flujo que nos permite controlar las condiciones de los gases.
- El aire es suministrado por una compresora de 3HP con filtro de polvo y agua. regulado por válvula de aguja con manómetro.
- El inyector de solución precursora, usa aire regulado por válvula de aguja.

El sistema de recolección (Figura 9) SEGUNDA ZONA, está conformada por:

- Plato de entrada, es donde se coloca la boquilla del equipo - platos modulares de recolección que se llamaron termocoletores. Estos termocoletores requieren ser enfriados. Para enfriar se usa un “chiller”, que hace recircular agua refrigerante de las mangueras hacia la capucha concéntrica de los termocoletores según diseño.
- Plato de salida, es el último modulo del sistema de recolección, donde se acopla el sistema de depurado.

El sistema de depuración (Figura 9) TERCERA ZONA, está compuesta:

- Por un radiador en espiral sumergida en agua, para disminuir la temperatura de los gases de salida.
- Por una trampa de vacío, donde se atrapan las partículas y gases en un medio líquido.
- Luego una bomba de vacío, que somete a presión negativa los gases depurados. Lo cual garantiza la protección medioambiental, evitando la exposición de gases contaminantes o partículas al exterior [22].

A continuación de describirá por separado las partes relevantes del equipo.

2.1.2 Diseño de la boquilla del equipo

La boquilla del equipo de Rociado Piroclítico en Flama basa su diseño en una pistola de “FLAME POWDER SPRAY”, marca MEC modelo Powderjet ® 85 de fabricación hindú, de uso industrial, Figura 10 b). Este modelo en particular es un metalizador de superficies metálicas que usa como consumible polvo metálico o cerámico.

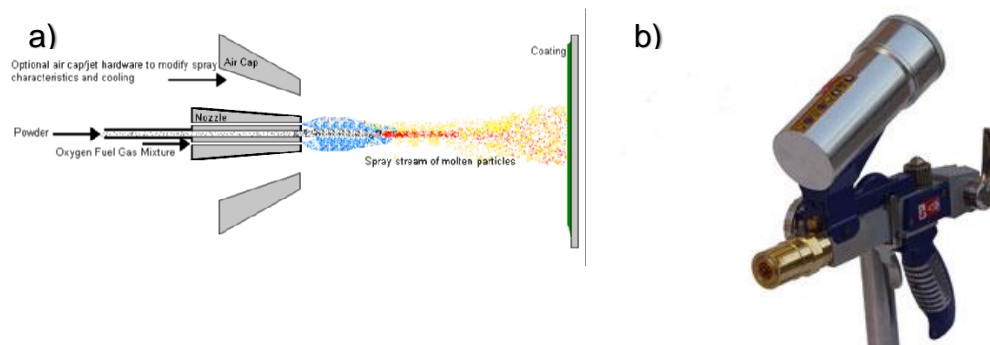


Figura 10. a) imagen descriptiva de la boquilla de una pistola metalizadora b) equipo de rociado térmico de polvo

El proceso de metalizado consiste en la rociadura de metal fundido sobre una superficie. Lo importante del sistema de metalizado es el diseño de la boquilla, que en principio consiste en una distribución de conductos concéntricos que permiten el suministro de polvo y mezcla de gases para generar la combustión en una flama exterior, y que también permita la circulación de aire para enfriar. evitando la fundición del metal con lo que está fabricado la boquilla, como lo describe la Figura 10 a).

En la técnica de metalizado para proporcionar una capa recubierta de metal aportante. El material de polvo se funde en la flama formando un rociado fino. Estos sistemas de metalizado son alimentados con gas combustible. como propano, acetileno o hidrogeno y con gas oxidante, como el oxígeno o aire, generando temperaturas entre 2000 a 4000°C dependiendo de la naturaleza de la combustión. En la **Tabla 1** se muestra las temperaturas que alcanzan las diferentes mezclas de gases.

Tabla 1 temperatura máxima alcanzada por mezcla de combustible

Gas reductor	Temperatura máxima alcanzada. °C en mezcla con oxígeno
Hidrogeno	4000
Acetileno	3200
Propano	2640
Metano	2700

El equipo de Rociado Pirolítico en Flama, utiliza acetileno como agente reductor y oxígeno como agente oxidante alcanzando temperaturas de hasta 3200°C en la zona de mayor temperatura.

En la Figura 11 se muestra la distribución de la flama oxiacetilénica. Dando una mejor visión en donde es conveniente la generación del atomizado.

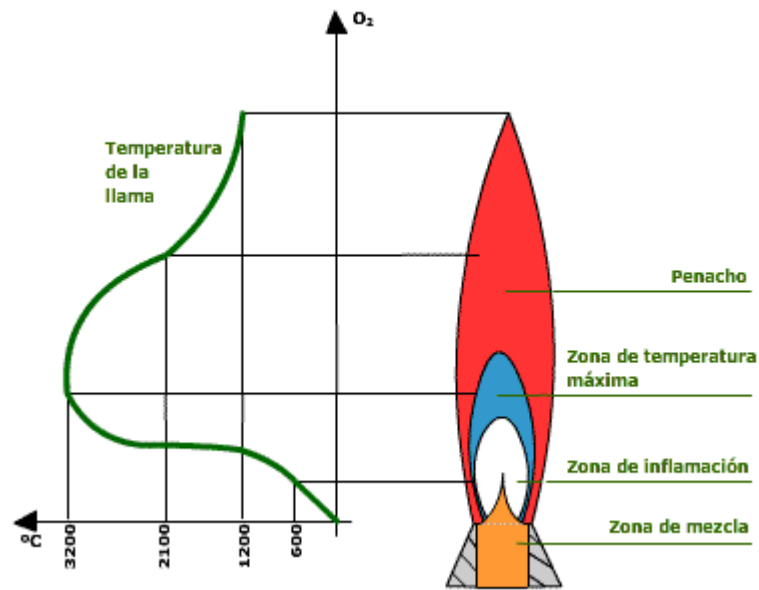


Figura 11. zonas de la flama en una antorcha de combustión de oxígeno y acetileno. [23]

Es evidente que la mejor zona para generar el atomizado, es en la zona de mezcla. y la zona donde debe concentrar el rociado es en la zona de inflamación o zona de luminosa. En la zona de temperatura máxima, vamos a someter al precursor a la máxima temperatura con el fin de conseguir una evaporación completa. La zona de penacho, es la zona exterior de la flama, donde ocurre la reacción pirolítica con el oxígeno del aire para producir óxidos.

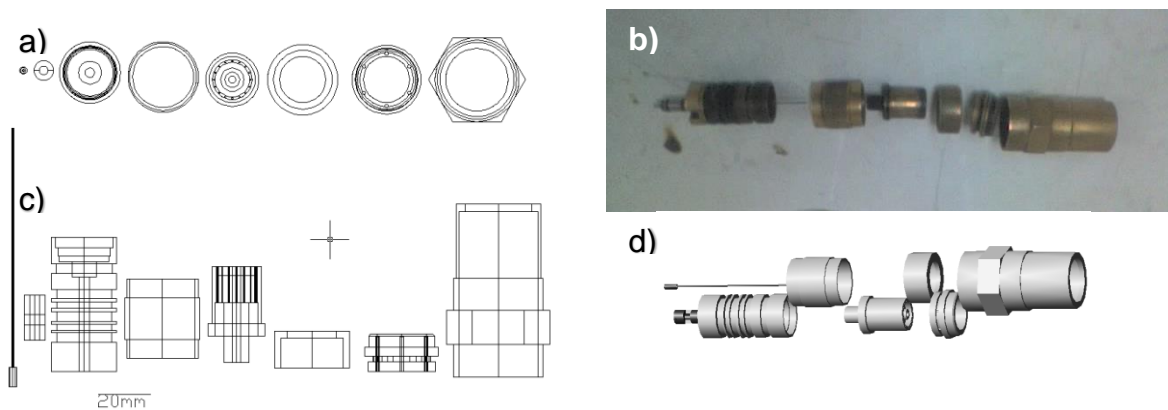


Figura 12. Distribución de piezas que componen la boquilla a) vista frontal, b) fotografía de la boquilla, c) vista lateral, d) Ensamble de la boquilla. [22]

El diseño de la boquilla es uno de los puntos más importante en el desarrollo de la tesis. La boquilla del “Flame spray” se modificó de tal forma que se tenga el atomizado en la zona fría de la flama con una mayor exposición de las gotitas en la zona caliente de la flama. En la Figura 12 se observa todas las piezas que conforman la boquilla.

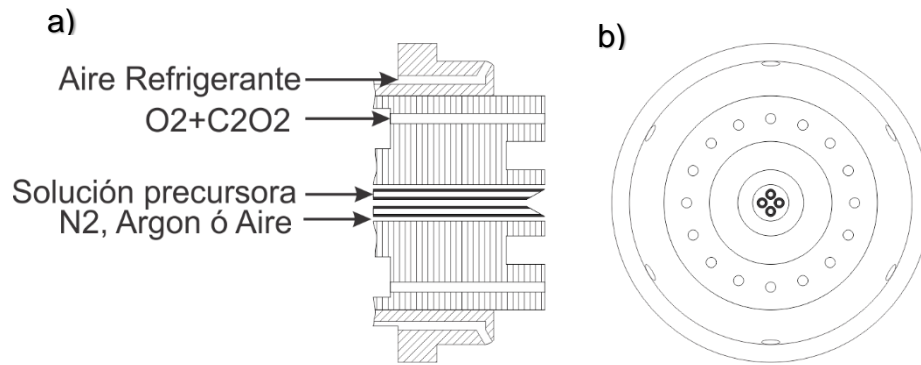


Figura 13. a) corte transversal de la boquilla 7 b) parte frontal de la boquilla. [22]

La boquilla en la parte posterior tiene dos entradas independientes para los gases que aportan la combustión y una entrada independientes para el gas de atomizado. Este gas podría ser un gas inerte como el Ar, N, etc.; si se desea una atmósfera inerte en el proceso de formación de polvo o aire u oxígeno si se quiere contribuir a la combustión. Y otra entrada de gas de refrigeración. Los gases de refrigeración que se podrían usar son Ar, N, He, u otro gas inerte, si se desea un medio sin oxígeno o aire en caso contrario.

Tabla 2. Cuadro comparativo de las técnicas de atomizado evaluadas

Tipo atomizador	Tamaño de gota	Dificultad de atomizado
Ultrasonido	grande	alto
Neumático	pequeño	bajo

La boquilla tiene un orificio central cilíndrico de 6mm de diámetro aproximadamente, donde se probó dos tipos de atomización; por ultrasonido y neumático. En la Tabla 2 se muestra el resultado de la evaluación del atomizador neumático en comparación con el atomizador ultrasónico. En el atomizador por ultrasonido se observa rápida condensación en las paredes del conducto central generando gotas de mayor tamaño que la flama no logra evaporar. Lo que es un problema en la calidad de polvo obtenido. En la Figura 13 se muestra la boquilla propiamente dicha. Los conductos de refrigeración conforman la entrada y salida del gas de refrigeración. Los quemadores son donde fluye la mezcla de gases que interviene en la combustión de la flama. El conducto de atomizado es el orificio central de mayor diámetro en donde pasa el gas de atomizado; en este conducto es donde se coloca el arreglo de capilares múltiples y es desde donde se inyecta la solución. Está compuesto por un arreglo de capilares de acero de calidad 316, de 0.7 mm de diámetro. Los capilares sirven para que por ahí fluya la

solución precursora y por acción del gas circundante que está en movimiento acelerado, hace que arrastre las gotas que se forman en los capilares y a la vez por el efecto de corte de los dos fluidos hacen que se divida la gota en gotas cada vez más pequeñas. Obteniendo un atomizado más efectivo y eficiente para nuestro propósito, observando que las gotas obtenidas por este método son muy pequeñas (menores de $30 \mu m$ [12]) siendo esto favorable en el proceso. El uso de capilares muy finos permite la mejora del tamaño de gota. En los conductos de refrigeración se muestra la desviación de 45° del gas refrigerante en la salida de la boquilla, que favorece la dispersión de los gases calientes. En la Figura 13 b) se observa, el número de orificios de salida del gas refrigerante que son 6; el número de capilares dispuestos depende del diámetro de estos y el ancho del conducto central. El número de quemadores que circundan la fuente de nebulizado, que son 16 dan toda la capacidad calorífica que es sometida la nube de solución. Obteniendo luego de la combustión completa de la nube, polvos que se encuentran suspendidos en la parte posterior de la flama, la calidad del polvo dependerá de la naturaleza de la combustión de la solución precursora. Los capilares se pueden agrupar de tal manera que se tengan inyectores de diferentes soluciones, también se debe tener en cuenta la importancia de la separación de los capilares, que permita un flujo libre de gas atomizador.

2.1.3 Descripción de sistema de recolección de polvos.

Nuestro sistema de recolección de las partículas finas y ultrafinas, se componen de un sistema de platos recolectores múltiples siguiendo el principio de la termodifusión o efecto Soret. Que lo llamaremos PLATOS TERMOCOLECTORES. Lo que ocurre es el fenómeno de transporte de las partículas formadas en la flama hacia las paredes de los platos termocoletores. Provocado, por el gradiente de temperatura de éstas [22].

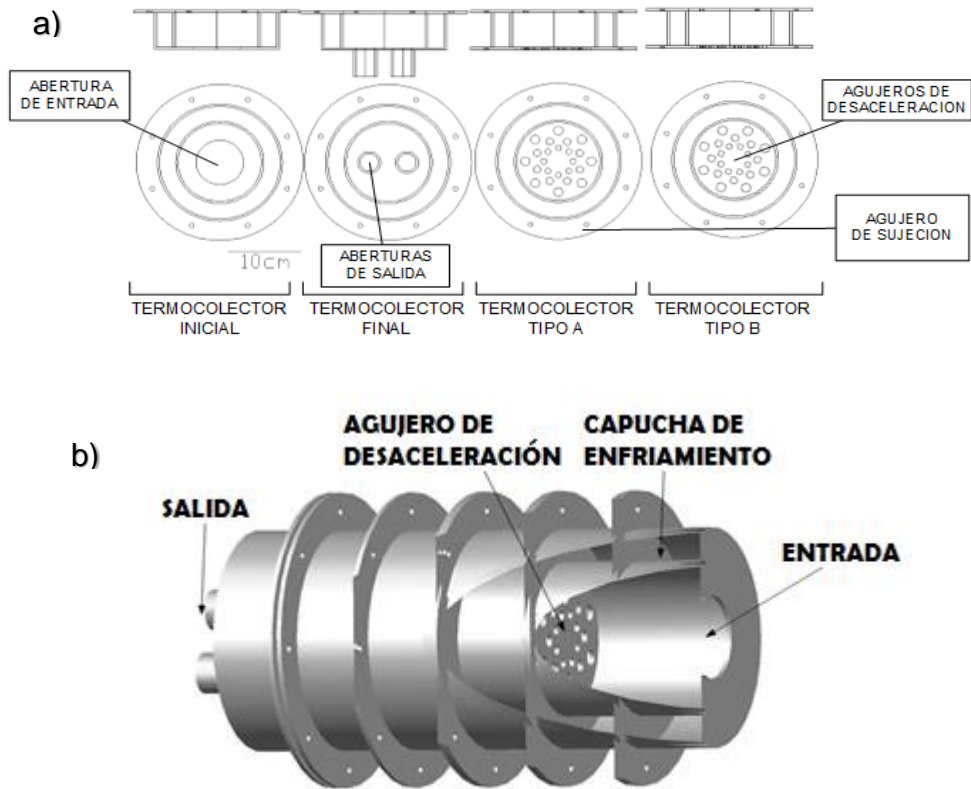


Figura 14. diseño de los termocoletores a) vistas lateral y frontal de los platos que componen el sistema, b) vista isométrica del ensamble de los termocoletores. [22]

El sistema colector está compuesto por 6 termocoletores, con un diseño especial que permite la captura de partículas producidas luego de la combustión. El material con que se fabricó estos platos es de acero inoxidable de calidad 316 para evitar cualquier reacción química en las paredes. A continuación, se describe el diseño ilustrado en la Figura 14. El primer módulo etiquetado como termocolelector inicial Figura 14 a), es el colector de entrada donde se produce las partículas, en la abertura de entrada es donde se coloca la flama del equipo generador de partículas, esta pieza cuenta con una capucha de enfriamiento en la pared lateral, que sirve para enfriar la pared, haciendo recircular agua proveniente de un “chiller”. El termocolelector final es la etapa de salida del recolector donde se encuentra la abertura de salida, es donde se conecta al radiador en espiral. Adicionalmente el sistema recolector es conformado por dos pares de platos termocoletores A y B que forman un sistema modular de recolección que en principio permite el uso de múltiples termocoletores de estos tipos, en nuestro equipo se usaron 4 termocoletores dos tipo A y dos tipo B, el diseño de estos termocoletores es novedoso y es apropiado para desacelerar el flujo de aire caliente generado después de la flama, lo que permite que la fuerza generada por la diferencia de temperaturas de las paredes del colector y la partícula, sean lo suficiente para que ocurra el fenómeno de la

termodifusión, que permita el depósito del polvo en la zona de menor temperatura. Se observa en los termocoletores A y B de la Figura 14 a) la desviación de los agujeros del medio con respecto a uno de ellos es de 27.5 grados. Los agujeros de sujeción son los que sirven para el montaje entre los termocoletores. La Figura 14 b), muestra un dibujo isométrico de la distribución de platos de recolección de partículas micrométricas y nanométricas. Se muestran el montaje de todos los platos termocoletores. los termocoletores de entrada, es donde se coloca la boquilla generadora de la flama. Tambien se muestra la base del termocolelector con una distribución de agujeros que actúa como desacelerador de partículas, se debe tener en cuenta que la distribución de agujeros de uno no coincide con la distribución del termocolelector posterior. Y así sucesivamente. La capucha de enfriamiento es donde se hace recircular líquido refrigerante proveniente del “chiller” a una temperatura promedio de 15 °C que sirve para que se produzca el fenómeno de la termodifusión en las partículas. En el gráfico isométrico se muestra los termocoletores inicial, final y los cuatro termocoletores modulares (A y B).

2.1.4 Riesgos y precauciones.

Los riesgos para la salud derivados de la acción pirolítica pueden asociarse, en su mayoría, a los materiales tóxicos o corrosivos que se forman durante el proceso dependen en gran parte de la temperatura de pirólisis.

Existen riesgos de pirólisis accidental o incidental, con el posible desprendimiento de efluentes tóxicos. Son especialmente peligrosos los vapores de fluoruros o cloruros.

La velocidad del pirólisis efectivo y la cantidad de material de partida, son muy importantes en relación con las concentraciones de gases tóxicos y vapores que pueden alcanzarse.

Cuando puedan pasar productos peligrosos del pirólisis al medio exterior de trabajo, deberá protegerse al operador, por medio de ventilación apropiada, por aspiración o con otras medidas apropiadas a las sustancias peligrosas específicas.

Del mismo modo, deben tomarse precauciones en la utilización de materiales, cuando son inflamables, tóxicos o corrosivos en función del problema en particular.

2.2 Producción de partículas finas y ultrafinas.

Se produjeron dos tipos diferentes de partículas ultrafinas con el equipo de Rociado Pirolítico en Flama. En la fotografía de la Figura 15 se muestra la puesta en marcha de los

sistemas que componen el equipo.

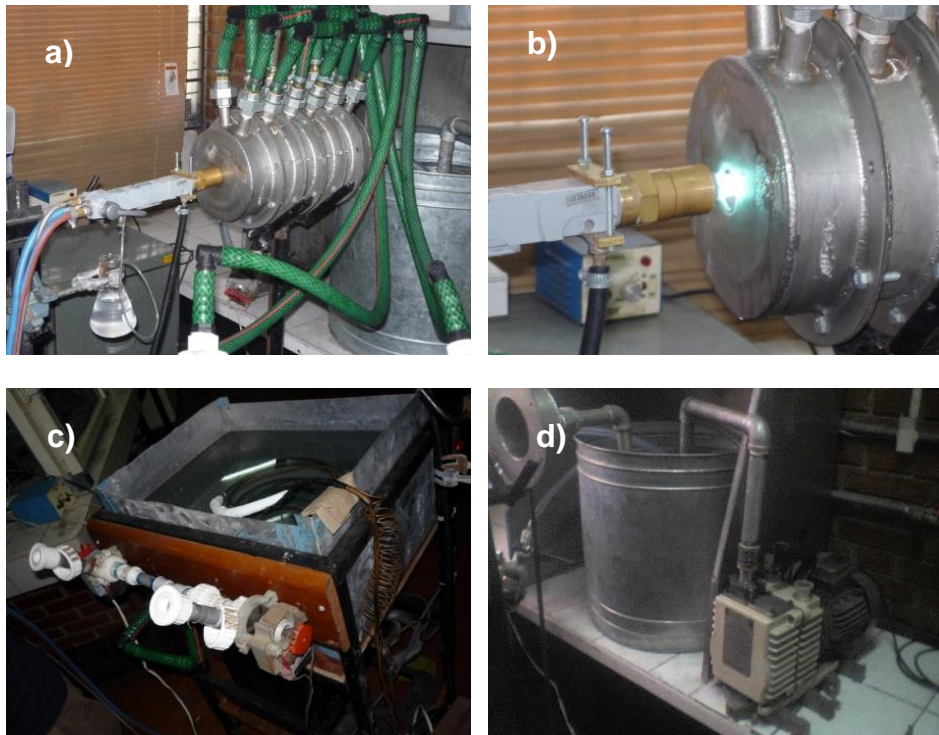


Figura 15. Fotos del equipo de Rociado Pirolítico en Flama. a) Equipo armado y puesta en funcionamiento, b) la boquilla o nozzle donde se genera de flama, c) el “chiller”, d) el extractor compuesto de un radiador y una bomba de vacío.

En la Figura 15 a) se muestra el equipo en funcionamiento, en b) se ve como es colocada la flama en los colectores de partículas, en c) se ve el “chiller” que se usó para el equipo, d) es el montaje de nuestro sistema de depuración.

Uno de los puntos importantes para la producción de polvo fino, es el control de tamaño y distribución de las gotitas atomizadas y la optimización de parámetros del rociado. Por lo que se hicieron una serie de experimentos variando los diámetros de las agujas en la boquilla de atomización, la presión del gas de atomización y el flujo de suministro de la solución. Lo que se busco es un rociado uniforme de gotitas pequeñas imperceptibles a simple vista. El “chiller” se pone en funcionamiento antes, para enfriar el líquido refrigerante.

Otro punto importante es la intensidad de la flama generada, se buscó una flama neutra que pudiera suministrar una alta temperatura de combustión. Para ello se hizo varios experimentos variando las presiones y flujos de los gases combustibles. Obteniendo valores óptimos según lo que muestran las Tabla 4 y Tabla 6; en estas tablas, se muestran estos parámetros para cada experiencia.

Se realizaron dos productos: el óxido de zinc y óxido de hierro. Se usaron la sal de acetato

de zinc y el cloruro de hierro respectivamente para tal propósito. Como estas sales son solubles en agua, se usa agua destilada como solvente.

2.2.1 Preparación de partículas de óxido de zinc.

2.2.1.1 Solución Precursora de acetato de zinc

La solución precursora fue preparada a partir acetato de zinc di hidratado (99,999 % Aldrich) que tiene la siguiente hoja de datos.

Tabla 3: características fisicoquímicas de la sal de acetato de zinc con que se preparó la solución precursora

Dato	Valor
Formula	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$
Peso Molecular	219,51 g/mol
Punto de ebullición	908 °C
Punto de descomposición	237 °C
Densidad	1.735 g/cm ³ (20 C)
Solubilidad en el agua	430 g/L

$$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}^- \end{array} \right]_2 \text{Zn}^{2+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Se preparó 200 ml de solución precursora a 0.5M, se usó agua destilada como solvente. Se probaron diferentes concentraciones, pero se escogió 0.5M para producir nuestro primer producto, que sirvió para caracterizar el polvo. Se utilizó 165 ml de solución en el equipo, que tomo un tiempo de una hora en consumir esta cantidad.

2.2.1.2 Condiciones regulares de trabajo del equipo de FSP para la producción de óxido de zinc

Se hicieron experimentos para lograr estas condiciones óptimas para la obtención de una mayor cantidad de nanopartículas, siendo los parámetros de la **Tabla 4** los mejores obtenidos para óxido de zinc partiendo de acetato de zinc di hidratado (**Tabla 3**). Cabe mencionar que estos datos solo sirven para este material si queremos usar otros materiales estos datos pueden variar por la naturaleza de la reacción pirolítica.

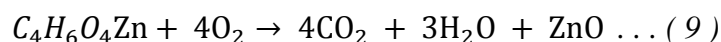
Tabla 4 Parámetros del proceso de optimización del equipo para la fabricación de polvo de óxido de zinc.

No.	Parámetro de proceso	Valor óptimo
1	Presión de acetileno (PA)	0.5 bar
2	Flujo relativo de acetileno (FA)	12 %
3	Presión de oxígeno (PO)	1.0 bar
4	Flujo relativo de oxígeno (FO)	3 %
5	Presión de aire de enfriamiento (Pe)	1.0 bar
6	Presión de atomizado (Pa)	0.5 bar

Obteniendo 1.5 gr. de óxido de zinc en un tiempo de una hora de trabajo aproximadamente.

2.2.1.3 Reacción química del proceso.

El acetato de zinc, es una sal que luego de pasar a fase vapor alcanzando el punto de ebullición, reacciona con el medio de la forma:



2.2.2 Preparación de partículas de óxido de hierro.

2.2.2.1 Solución Precursora de cloruro férrico

La solución precursora fue preparada a partir cloruro férrico hexahidratado (99,999 % Aldrich) que tiene la siguiente hoja de datos.

Tabla 5 características fisicoquímicas de la sal de cloruro férrico con que se preparó la solución precursora

Dato	Valor
Formula	FeCl ₃ x 6H ₂ O
Peso Molecular	270,30 g/mol
Punto de ebullición	280°C (pierde moléculas de agua). 300°C (se descompone)
Punto de fusión	37°C
Densidad	1.82 kg/l (20°C)
Solubilidad en el agua	Buena solubilidad en agua (91.6 g por 100 ml de agua a 20°C)
Riesgo principal	corrosivo

Se preparó 200 ml soluciones precursoras de 0.2M de lo cual se usó 200 ml de solución en un tiempo de una hora. La baja concentración de la solución precursora se debió a que la solución de cloruro de hierro es muy corrosiva en comparación con el acetato de zinc. Para evitar la corrosión de la boquilla y los capilares del atomizador, se bajó la concentración de la solución precursora.

2.2.2.2 Condiciones regulares de trabajo del equipo de FSP

Luego de varias pruebas para lograr las condiciones óptimas para la obtención de una mayor cantidad de nanopartículas, siendo los datos de la **Tabla 6** la mejor obtenida para el óxido de hierro partiendo de cloruro de hierro hexahidratado (**Tabla 5**) como precursor, otro factor que es importante para esta sal es el aumento de la presión de nebulización para evitar la corrosión.

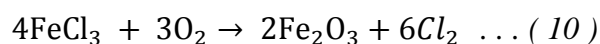
Tabla 6 Parámetros del proceso de optimización del equipo para la fabricación de polvo de óxido de hierro.

No.	Parámetro de proceso	Valor óptimo
1	Presión de acetileno (PA)	0.5 bar
2	Flujo relativo de acetileno (FA)	12 %
3	Presión de oxígeno (PO)	1.0 bar
4	Flujo relativo de oxígeno (FO)	2 %
5	Presión de aire (Pe)	1.0 bar
6	Presión de atomizado (Pa)	0.7 bar

Obteniendo 2,0 gr. de óxido de hierro en un tiempo de una hora de proceso aproximadamente.

2.2.2.3 Reacción química del proceso de obtención de óxido de Hierro.

El cloruro de hierro, es una sal que luego de pasar a fase vapor alcanza el punto de ebullición, reaccionando con el medio de la forma:



3. RESULTADOS Y DISCUSION.

- Las características Microestructurales de los productos fueron estudiadas usando la microscopía electrónica de barrido (SEM). La forma y la morfología de la partícula fueron observadas. El difractómetro de rayos X (DRX) nos es útil para establecer la fase cristalina del producto en polvo, el difractograma nos sirve para indexar y estimar el tamaño de cristalito. El polvo fue dispersado en alcohol y luego colocado en una rejilla de cobre para usarlo en el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

3.1 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX).

La caracterización estructural se realizó por medio de las mediciones de difracción de rayos X, que se realizaron con un equipo Bruker modelo Miniflex II, del Instituto peruano de energía nuclear IPEN. Las muestras de óxido de zinc y óxido de hierro obtenidas con el equipo de FSP, fueron medidas directamente sin ningún tratamiento. En la Figura 16 se

presenta el espectro de difracción para el óxido de zinc, en donde se puede apreciar que los picos obtenidos en este espectro coinciden con los picos reportados de acuerdo a la referencia [96-900-4180] que corresponde a la reflexión de la zincita, y en el cual se pueden observar los picos cristalinos preferenciales para las orientaciones de los planos (100), (002), (101), (012) de la fase hexagonal de este semiconductor. Usando la relación de Scherrer Cauchy y el ancho medio del pico más intenso de difracción, se estimó el tamaño de cristalito de obteniendo 41,3 nm para la zincita,

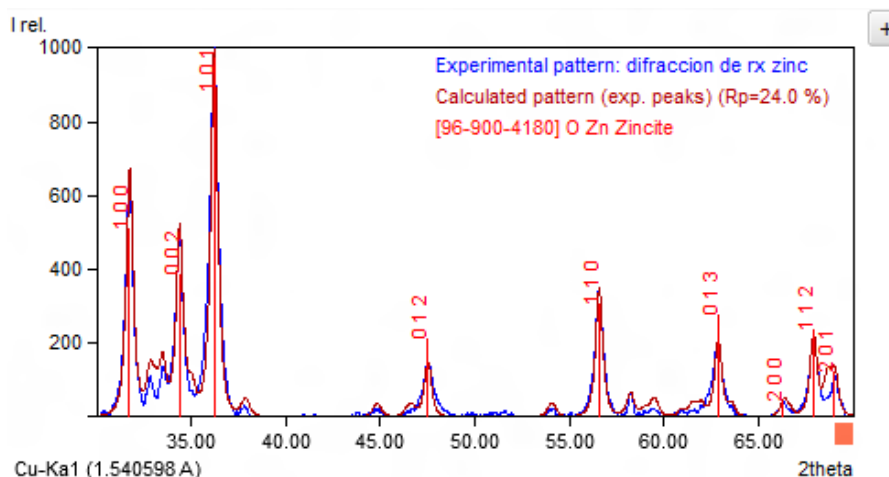


Figura 16. Difractograma de rayos X de las nanopartículas de óxido de zinc.

Por otra parte en la Figura 17, se muestra el difractograma del polvo obtenido de óxido de hierro, donde se observan dos estructuras cristalinas de óxido de hierro, que coinciden con la referencia de la hematita [28-002-4004] y magnetita [98-008-5806], donde se muestra los planos (012), (104), (110), (024), (116) que corresponden a la estructura hexagonal de la hematita con crecimiento preferencia en el plano (110) y se muestra los planos (022), (113), (004), (115) que corresponden a la estructura cúbica de la magnetita.

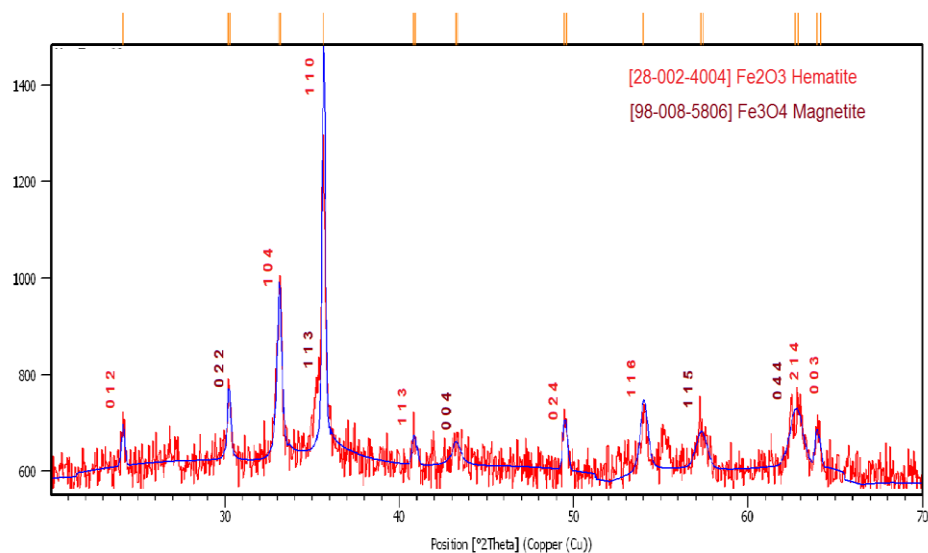


Figura 17. Difractograma de rayos X de las nanopartículas de óxido de hierro.

De igual manera que para la zincita se estimó el tamaño de cristalito obteniendo 33.5 nm para la hematita.

3.2 Análisis por Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se realizó un estudio morfológico de las nanopartículas por microscopía electrónica de barrido SEM de marca JEOL/EO modelo JSM-5510 de la Universidad Ambere. Donde se puede apreciar la morfología de las partículas fabricadas. En la Figura 18 se observa las partículas de óxido de zinc, que tienen forma esférica irregular, formando racimos de aglomerado blando. A menores aumentos es difícil distinguir las partículas, pero a mayor aumento es evidente las aglomeraciones de partículas no tan definidas debido a que también presentan aglomeraciones fuertes.

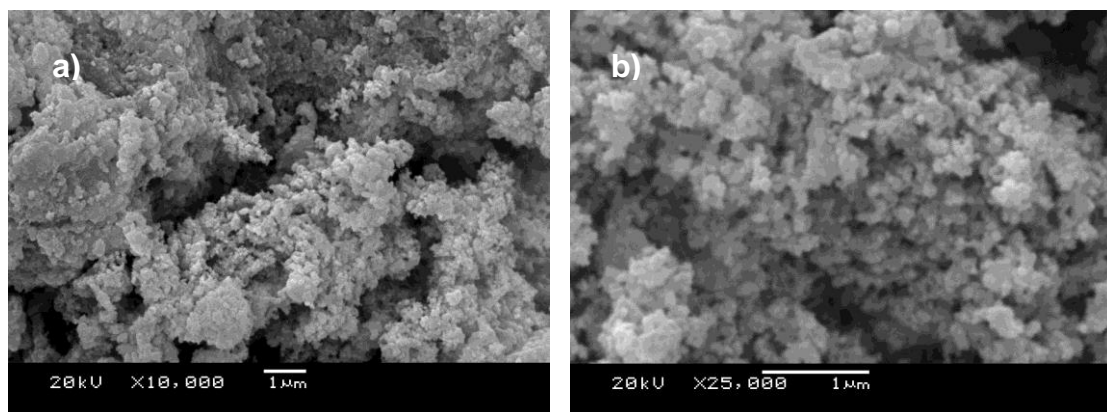


Figura 18. Micrografía SEM de las nanopartículas de ZnO. a) Obtenida a un aumento de X10,000 b) obtenida a un aumento de X25,000. Microestructura típica

En la Figura 19, que muestra las micrografías morfológicas de óxido de hierro, se observa una distribución muy parecida a la del óxido de zinc, lo que indica que las partículas también se encuentran aglomeradas, adicionalmente se puede apreciar agregados posiblemente causados por la sinterización de la muestra.

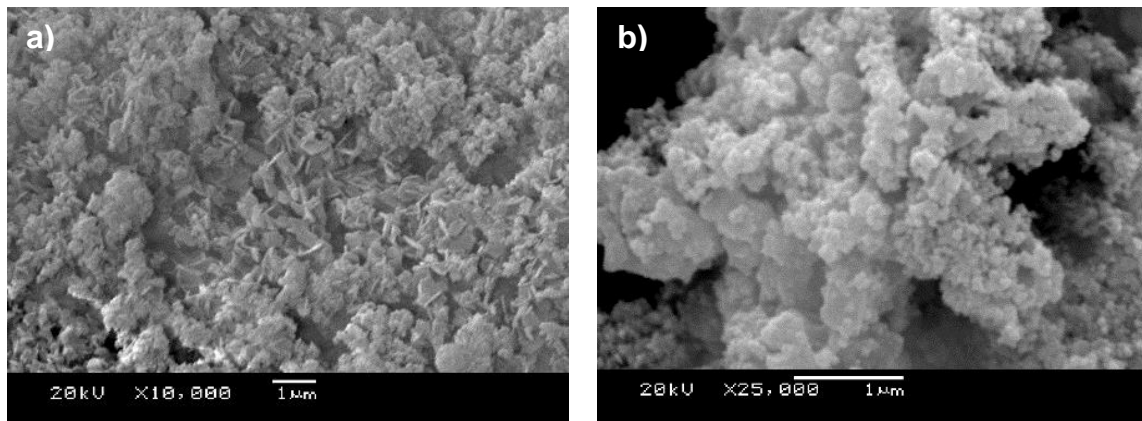
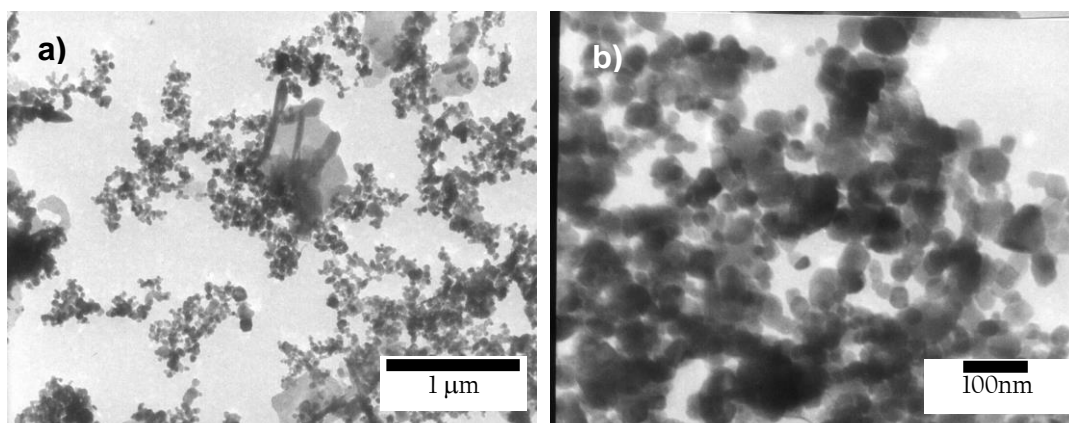


Figura 19. Microscopia SEM de las nanopartículas de óxido de hierro a) baja magnificación X10,000 b) imagen obtenida a una magnificación de X25,000

3.3 Análisis por Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las micrografías electrónicas de transmisión se realizaron con un microscopio TEM PHILIPS modelo EM300 del IPEN, las imágenes que se muestran en la Figura 20 se obtuvieron del polvo de óxido de zinc (Figura 20a), 20b)) a diferentes magnificaciones, se pueden observar partículas esféricas con una distribución de tamaño de 25-45 nm, además presenta aglomeraciones, la muestra tiene una distribución de 35 nm. En la imagen c) se puede apreciar su correspondiente patrón de difracción de electrones.



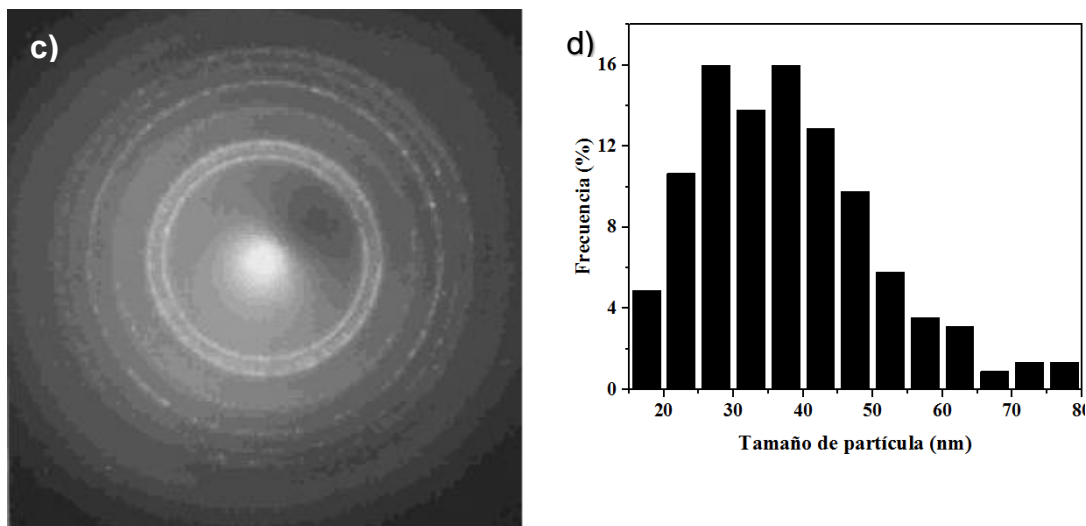


Figura 20. Micrografía TEM de las nanopartículas de ZnO. a) Obtenidas a un aumento de X20,000 b) obtenida a un aumento de X80,000 c) difracción de electrones de nanopartículas de ZnO. d) Distribución de tamaño de partícula de óxido de zinc, medido de la imagen TEM

Del patrón de electrones de la Figura 20 c) se calculó las distancias interplanares que generan los anillos formados por la difracción, que se muestra en la **Tabla 7**. Donde también se hizo la indexación obteniendo la coincidencia con la estructura hexagonal de ZnO (zincita), también se aprecia la comparación encontrada con las distancias estándares corresponden a estas, se obtiene los planos hkl (100), (002) y (101).

Tabla 7 Indexación de la difracción de electrones de la Figura 20 c)

D medidos para ZnO (Å)	D estándar y <i>hkl</i> de JCPDS 5-00664	D estándar de JCPDS 21-1486
3.183	2.816 (1 0 0)	3.110
3.037	2.816 (1 0 0)	3.110
2.929	2.816 (1 0 0)	2.890
2.736	2.602 (0 0 2)	2.66
2.648	2.602 (0 0 2)	2.66
2.267	2.476 (1 0 1)	2.30
2.108	2.476 (1 0 1)	2.15

En la Figura 21 se presenta las micrografías de las nanopartículas de óxido de hierro, se observa una distribución irregular de partículas, y con forma irregular. De la Figura 21 c) se hizo la distribución de tamaño del polvo. Donde se puede apreciar una estrecha distribución imagen Figura 21 d) obteniendo un tamaño de partícula entre 15-25 nm, con un promedio de tamaño de partícula de 15 nm aproximadamente. También de la imagen de difracción de electrones Figura 21 c) se calculó las distancias interplanares y luego se procedió a indexarla en un base de datos resultando lo obtenido en la tabla 7. Dando una estructura hexagonal que corresponde a la hematita.

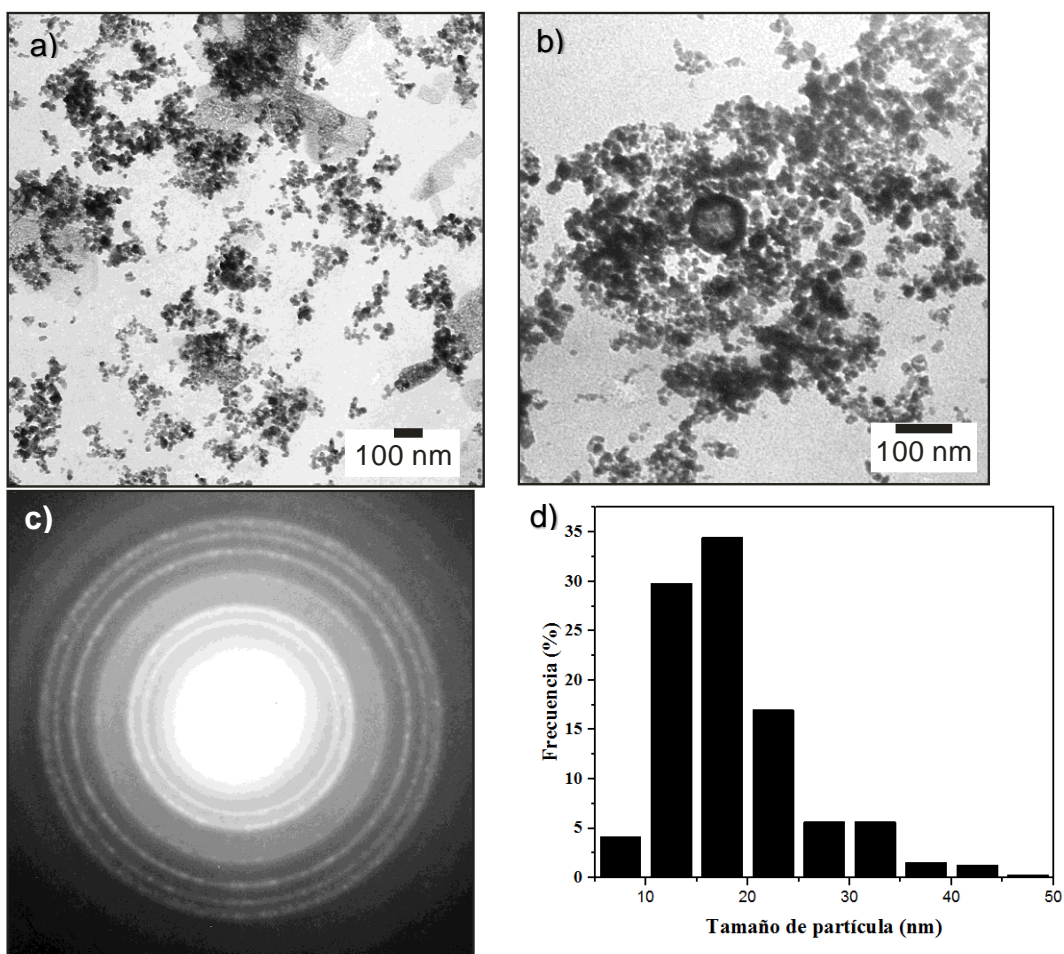


Figura 21. Micrografía TEM de las nanopartículas de óxido de hierro. (A) Obtenidas a un aumento de X20,000, (B) obtenida a un aumento de X80,000, (C) difracción de electrones de nanopartículas de óxido de hierro. D) Distribución de tamaño de partícula de óxido de hierro, medido de la imagen TEM

Tabla 8 Indexación de la difracción de electrones de la Figura 21-C

D medidos para Fe ₂ O ₃ (A)	D estándar y <i>hkl</i> de [98-002-4004] Fe ₂ O ₃
2.732	2.701 (1 0 4)
2.355	2.519(1 1 0)
1.841	1.842 (0 2 4)
1.571	1.695 (1 1 6)
1.435	1.454 (0 3 0)
1.328	1.312 (1 0 10)

4. CONCLUSIONES.

- En este trabajo se detalla el proceso de diseño, construcción y evaluación del equipo de Rociado Pirolítico en Flama, que se produjo polvos secos y finos de óxido de zinc y óxido de hierro como partículas formando agregados.
- La caracterización estructural de los polvos se realizó por medio de las mediciones de difracción de rayos X, con la cual se identificó preferencialmente la estructura hexagonal en los dos polvos que corresponde efectivamente al óxido de zinc y óxido de hierro, coincidiendo la estructura con la zincita y hematita respectivamente. También se pudo observar un ensanchamiento en el espectro de difracción en los picos cristalinos preferenciales evidenciando la naturaleza fina del polvo semiconductor.
- En el juego de micrografías SEM se evidencia la forma de las partículas, siendo esféricas en su gran mayoría, las formas irregulares de algunas partículas evidencian que también se formaron aglomerados, también se puede observar la uniformidad de las nanopartículas que se encuentran a un tamaño promedio de 50 nm.
- La micrografía TEM nos muestra la forma de nuestro polvo y el tamaño promedio de 50 nm, el patrón de difracción de electrones evidencia el carácter cristalino de los polvos fabricados.
- Se ha demostrado que la técnica de FSP es un procedimiento que proporciona un control fácil y preciso de la composición, como un mecanismo de bajo costo para la elaboración de materiales versátiles en los sistemas de óxidos mixtos de metales, la técnica de FSP proporciona fácil acceso a muchos tipos de nanopulvos con un excelente control de la pureza, morfología, y cristalinidad.
- La síntesis pirolítica de rociado en flama es un proceso de un paso único. Todas las reacciones son realizadas durante el proceso de rociado, dando como resultado la formación de polvo nanométrico. Ningún proceso de sinterización o tratamiento térmico es requerido posteriormente.
- Las partículas fueron recolectadas con una tasa aproximadamente de 0.02 g min^{-1} , con eficiencia de aproximadamente 30 % de recolección. En un futuro trabajo, hay que optimizar la tasa de recolección de las partículas.

5. REFERENCIAS

- [1] W. Karsten, S. Bjorn, T. Benédicte y F. Claudio, «Pilot Plants for Industrial Nanoparticle Production by Flame Spray Pyrolysis,» *KONA Powder and Particle Journal* N°. 29, 2011.
- [2] Richard M. Laine, "ULTRAFINE METAL OXIDE POWDERS BY FLAME SPRAY PYROLYSIS". united states of america Patent 5,958,361, 1995.
- [3] S. H. a. N. Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, 2013.
- [4] A. S. Edelstein, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, UK: Bristol, 1996.
- [5] y. w. Chuan Cai, «novel nanocomposite materials for advanced Li-ion rechargeable batteries,» *Materials*, pp. 1205-1238, 2009.
- [6] G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, properties and applications,*, world scientific, 2010.
- [7] C. Poole y F. Owens, *introduccion a la nanotecnologia*, Editorial Reverte, 2007.
- [8] G. Schmid, «Nanoparticles,» de *from Theory to Application*, Germany, Wiley-VCH, 2004.
- [9] R. Kelsall, I. Hamley y M. Geoghegan, *Nanoscale: Science and Technology*, New York: John Wiley, 2015.
- [10] P. F. Rodriguez, *Sintesis de Nanoparticulas Semiconductoras Recubiertas con Almidon*, mexico: Instituto Polotécnico Nacional, 2008.
- [11] S. Gusmán, M. Rabanal y J. Velasco, «Influencia de las condiciones de molienda mecánica en diferentes tipos de coques de petróleo,» *Boletin de la sociedad española de cerámica y vidrio*, España, 2006.
- [12] N. Ashgriz, *Handbook of Atomization and Sprays Theory and Applications*, Canada: Springer, 2011.
- [13] W. Stark, R. Grass y E. Athanassiou, «Methods and Devices for Flame Spray Pyrolysis». Patente 0268246, 10 jun 2005.
- [14] A. Purwanto, W.-N. Wang, T. Ogi y W. Lenggono, «High luminance YAG:Ce nanoparticles fabricated from urea added aqueous precursor by flame process,» *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 350-357, 2008.
- [15] A. Gutsch, J. Averdung y H. Muhlenweg, *From Technological development to the successful nanotechnological product*, Chemie Ingenieur Technik, 2005.
- [16] S. a. S. E. Pratsinis, «Soft and hard agglomerate made at high temperatures,» *Langmuir*, 2004.
- [17] R. Jossen, *Controlled Sunthesis of Mixed Oxide Nnoparticles by Flame Spray Pyrolysis*, Zurich: Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2006.

- [18] D. Gonzales, A. Nasibulin, A. M. Baklanov, S. D. Shandakov, D. P. Brown y P. Queipo, «A New Thermophoretic Precipitator for Collection of Nanometer-Sized Aerosol Particles,» *Aerosol Science and Technology*, nº 0278-6826, 2005.
- [19] C. D. B., *Elements of X-ray diffraction*, England: Addison Wesley, 1959.
- [20] C. Luyo, «Monografía Caracterización estructural, morfológica y eléctrica de películas delgadas de dióxido de estaño preparado por la técnica spray y sol gel,» Universidad Nacional de Ingeniería, 2003.
- [21] L. Reyes, «Tesis de Licenciatura, Estudio del mecanismo de detección de gases en los recubrimientos de dióxido de estaño sintetizado.,» UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA, 2000.
- [22] W. E. J. R. H.Huanca, «Equipo y método de producción de polvo submicrométricos y nano-métricos de materiales puros o compuestos, usando la técnica de rociado pirolítico en flama.»
- [23] «http://e-ducativa.catedu.es/44700165/aula/archivos/repositorio/1000/1098/html/24_soldadura.html,» [En línea].