



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE MAR DEL PLATA
.....

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
FACULTAD DE INGENIERÍA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA EN MATERIALES

**Estudio de la Influencia de la Morfología de
Nanopartículas de ZnO en las Propiedades Finales de
Materiales Compuestos**

Proyecto Final presentado por:
Marilí Mercedes Cruz

Para optar al grado académico de:
Ingeniera en Materiales

Dirección:
M. Sc. María Marta Reboledo

Co-Dirección:
Dra. Miriam Susana Castro

-Mar del Plata, 17 de diciembre de 2010-



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento:

A mis Tutoras de proyecto Final, María Marta Reboredo y Miriam Castro, por su constante respaldo y apoyo para la realización de este proyecto.

A Leandro Ramajo, por sus aportes brindados que me ayudaron a poder realizar mi trabajo de investigación.

A los integrantes de División Polímeros y de División Cerámicos, que estuvieron dispuestos a cooperar cuando los necesité.

A mi familia, especialmente a mis padres, que gracias a su constante apoyo he logrado realizar una de las metas más importantes de mi vida. Pero especialmente porque me enseñaron a luchar por mis sueños sin rendirme.

A mi novio, Willy, por su ánimo y paciencia, y por acompañarme en cada momento.

A mis amigas de colegio, en especial a Flor, Agus, Danu y Flopy, por su apoyo incondicional y el estímulo que necesité para concretar mis propósitos profesionales.

A mis amigos y colegas de la facultad, especialmente a Yani, Adri, Enzo y Ariel, por acompañarme en este momento y a lo largo de toda mi carrera.

Finalmente quiero agradecer a todos mis profesores de la Carrera de Ingeniería en Materiales, por sus conocimientos y experiencias que ayudaron a mi formación.

Índice

Resumen	5
Capítulo I: Introducción	7
1.1. Características del Óxido de Cinc	7
1.1.1. Propiedades y Aplicaciones del ZnO	7
1.1.2. Métodos de Síntesis de ZnO	8
1.1.2.1. Métodos Sonoquímicos para la Síntesis de ZnO	9
1.2. Compuestos Dieléctricos	11
1.3. Objetivos	12
Capítulo II: Descripción General de las Técnicas Experimentales Empleadas	13
2.1. Técnicas de Procesamiento	13
2.1.1. Síntesis de Nanopartículas de ZnO	13
2.1.2. Elaboración de Nanocompuestos	15
2.1.3. Elaboración de los Moldes de Caucho de Silicona	16
2.2. Técnicas de Caracterización	17
2.2.1. Determinación de las Condiciones de Curado	17
2.2.2. Rendimiento de la Reacción	17
2.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)	18
2.2.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	18
2.2.5. Análisis Termogravimétrico (ATG)	19
2.2.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	19
2.2.7. Medición de Área Superficial (Método BET)	20
2.2.8. Espectroscopía Ultravioleta-Visible	21
2.2.9. Determinación de la Densidad y Porosidad de los Compuestos	21
2.2.10. Espectroscopía de Impedancia	22
Capítulo III Síntesis de Partículas de Óxido de Cinc	23
3.1. Introducción	23
3.1.1. Efectos de las Condiciones de Procesamiento sobre la Elaboración de Nanopartículas de ZnO Mediante Síntesis Sonoquímica.	23
3.1.2. Propiedades Dieléctricas del Óxido de Cinc	24
3.2. Caracterización de los Polvos de ZnO Obtenidos a partir de ZnSO ₄ .	24
3.2.1. Difracción de Rayos X	24
3.2.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	25
3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido	27
3.2.4. Medición de Área Superficial (Método BET)	30
3.2.5. Espectroscopía Ultravioleta-Visible	31

3.2.6. Conclusiones Parciales	32
3.2.7. Rendimiento de la Reacción	32
3.3. Caracterización de los Polvos de ZnO Obtenidos a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$.	32
3.3.1. Difracción de Rayos X	32
3.3.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	34
3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido	35
3.3.4. Análisis Termogravimétrico (ATG)	38
<i>Difracción de Rayos X de las Muestras Tratadas Térmicamente</i>	41
<i>Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier de las Muestras Tratadas Térmicamente</i>	43
<i>Microscopía Electrónica de Barrido de las Muestras Tratadas Térmicamente</i>	47
3.3.5. Medición de Área Superficial (Método BET)	49
3.3.6. Espectroscopía Ultravioleta-Visible	49
3.3.7. Conclusiones Parciales	50
3.3.8. Síntesis y Caracterización de las Nanopartículas de ZnO Utilizadas para la Elaboración de Nanocompuestos	50
<i>Difracción de Rayos X y Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier</i>	51
<i>Rendimiento de la Reacción</i>	52
<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	52
<i>Espectroscopía Ultravioleta-Visible</i>	53
3.4. Conclusiones Parciales	53
Capítulo IV: Resina Epoxi	55
4.1. Introducción	55
4.1.1. Evaluación de la Matriz de Resina Epoxi	55
4.1.2. Curado de las Resinas Epoxi	56
4.1.3. Comportamiento Eléctrico de la Resina Epoxi	58
4.1.4. Influencia del Tetrahidrofurano	60
4.2. Determinación de las Condiciones de Curado	60
4.3. Densidad y Porosidad de las Muestras de Resina Epoxi	62
4.4. Microscopía Electrónica de Barrido	62
4.5. Comportamiento Eléctrico de la Resina Epoxi	63
4.6. Conclusiones Parciales	65
Capítulo V: Nanocompuestos de Óxido de Cinc y Resina Epoxi	66
5.1. Generalidades	66
5.1.2. Procesos de Relajación Dieléctrica	66

5.1.2.1. Fenómenos de Polarización Interfacial	66
5.1.3. Modelado de las Propiedades Dieléctricas en Compuestos	67
5.2. Nanocompuestos de ZnO-Resina Epoxi con ZnO Obtenido a partir de ZnSO ₄	69
5.2.1. Densidad y Porosidad de los Nanocompuestos	69
5.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido	70
5.2.3. Comportamiento Dieléctrico	72
5.3. Nanocompuestos ZnO-Resina Epoxi con ZnO Obtenido a partir de Zn(C ₂ H ₄ O ₂) ₂	78
5.3.1. Densidad y Porosidad de los Nanocompuestos	78
5.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido	79
5.3.3. Comportamiento Dieléctrico	81
5.4. Comportamiento Dieléctrico en Función de la Morfología de las Nanopartículas de ZnO	85
5.5. Conclusiones Parciales	86
Capítulo VI: Conclusiones Generales	87
6.1 Dificultades Encontradas	87
6.2 Trabajo Futuro	88
Capítulo VII: Referencias	89

Resumen

El óxido de cinc (ZnO) es un material semiconductor con alta conductividad eléctrica, buena estabilidad térmica y química, alta transmisión óptica en el visible, y alta reflectancia en el infrarrojo. Estas propiedades lo posicionan como uno de los materiales más prometedores en el campo de la optoelectrónica. Si bien se han empleado diversos métodos de síntesis para la preparación de ZnO, resulta todavía difícil controlar el tamaño y morfología de las partículas de una manera simple. Una alternativa para la síntesis controlada de estos nanomateriales es el uso de métodos sonoquímicos. De esta manera, diferentes propiedades del ZnO pueden controlarse variando factores tales como potencia de sonicación, especies químicas o valores de pH en la mezcla de reacción.

Los nanocompuestos poliméricos presentan propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas diferentes que los compuestos tradicionales, debido a que el menor tamaño de los rellenos implica una mayor área superficial. En particular, el ZnO se puede añadir a una matriz polimérica para aumentar su constante dieléctrica y favorecer su utilización en circuitos integrados.

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de ZnO mediante síntesis sonoquímica, a partir de precursores alternativos: solución acuosa de sulfato de cinc (ZnSO_4) o de acetato de cinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$), a las cuales se les adicionó solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) en distintas concentraciones. Los polvos obtenidos fueron analizados mediante los métodos de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (ATG), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía UV-Visible, y Área BET, para asegurar la formación de ZnO y analizar sus propiedades y las diferentes morfologías, con vistas a su aplicación en optoelectrónica, y para la formulación de nanocompuestos que puedan usarse como condensadores en circuitos integrados.

Los resultados de caracterización mostraron que la cantidad de impurezas en los polvos, aumentaba a medida que el valor de pH de la mezcla de reacción disminuía. Las impurezas encontradas dependieron del precursor utilizado y del pH de trabajo. Las imágenes del SEM mostraron que se obtuvieron partículas de ZnO en el orden del nanómetro, y cuya morfología y tamaño variaba con el pH de reacción y con el precursor. Se pudo determinar que la síntesis de ZnO realizada a partir de $\text{Zn}(\text{SO}_4)$ resultó ser un proceso más sencillo, ya que a altos valores pH se obtuvo ZnO de bajo contenido de impurezas. Mientras que utilizando $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, fue necesaria la realización de un tratamiento térmico a 400°C de los polvos, con el fin de eliminar fases secundarias, lo cual produjo un cambio en la morfología de las partículas.

También se pudo establecer que el aumento del tiempo de sonicación no produjo la mejora del proceso, ya que con él, el contenido de impurezas aumentaba, y que el cambio de escala para el trabajo con mayores volúmenes tuvo influencia en la morfología de las partículas y en las fases estabilizadas.

Los ensayos de UV mostraron un aumento de absorbancia a longitudes menores que 400 nm, lo cual está asignado a la absorbancia intrínseca del band-gap del ZnO, debido a las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción ($O2p \rightarrow Zn3d$).

Se seleccionaron para la elaboración de los nanocompuestos, los polvos de ZnO obtenidos a partir de $Zn(SO_4)$ a un pH igual a 12,73, cuya morfología correspondía a nanovarillas cortas agrupadas, formando una estructura tipo estrella. En el caso de los polvos obtenidos a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$, se seleccionó una muestra de pH igual a 11,13, y cuya morfología consistía de nanoláminas y nanovarillas con una amplia distribución de tamaños.

Los nanocompuestos se fabricaron con una resina epoxi tipo bisfenol A, D.E.R. 331, con un agente de curado D.E.H. 24 (12,5 % p/p), diluyente reactivo Epodil 747 (10% p/p) y tetrahidrofurano (10% p/p) (THF) para disminuir la viscosidad. Se agregaron las nanopartículas de ZnO obtenidas en distintas concentraciones (2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 12,5% y 20% V/V). Las condiciones de curado fueron determinadas mediante Calorimetría Diferencial Dinámica (DSC) y se verificaron las recomendaciones provistas por el fabricante. Se colaron placas de resina y de compuestos que fueron curadas a 100°C durante 2 h utilizando una rampa de 0,5°C/min, a efectos de disminuir la porosidad de las muestras. Las propiedades dieléctricas (permitividad y pérdidas dieléctricas) de las muestras se determinaron utilizando un impedancímetro en el intervalo de frecuencias de 20 Hz a 1 MHz.

Se determinó que la constante dieléctrica de los nanocompuestos aumentaba con el agregado de nanopartículas de ZnO, y que el modelo en paralelo se adecuaba con bastante aproximación a los resultados obtenidos, cuando se utilizaba un valor de permitividad relativa de las nanopartículas de ZnO igual a 40. Asimismo se observó la presencia de un pico de relajación en el intervalo de frecuencias utilizado que se vio influenciado por el contenido de nanopartículas.

Las propiedades dieléctricas de los compuestos elaborados a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$ resultaron ser levemente mejores, debido a efectos de intercaras partícula-partícula que se producían a bajas frecuencias, producto del alto grado de aglomeración de los polvos obtenidos con $Zn(C_2H_4O_2)_2$.

Capítulo I

Introducción

1.1. Características del Óxido de Cinc

1.1.1. Propiedades y Aplicaciones del ZnO

Muchos semiconductores binarios del tipo II-VI, tal como el ZnO, cristalizan tanto en la estructura de blenda de zinc como en wurzita hexagonal, en donde cada anión se encuentra rodeado de cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son la wurzita hexagonal, la blenda de zinc y la sal de roca (NaCl), que se muestran en la *Figura 1.1*. En condiciones ambientales normales, la fase más estable es la wurzita hexagonal (*Figura 1.1(c)*). En cambio, la estructura de blenda de zinc (*Figura 1.1(b)*) puede ser obtenida haciendo crecer al ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura de sal de roca (*Figura 1.1(a)*) puede obtenerse a presiones relativamente altas [1].

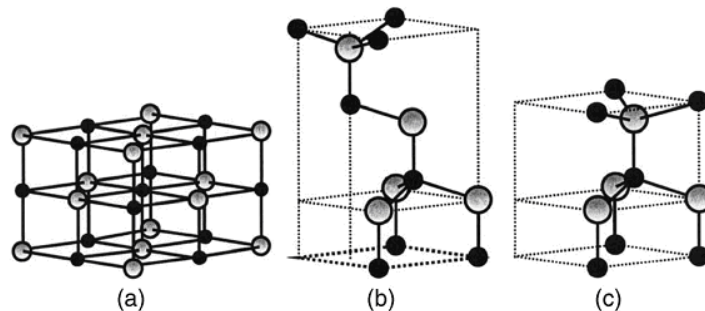


Figura 1.1. Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal. Las esferas grises y negras representan átomos de cinc (Zn) y oxígeno (O), respectivamente.

El óxido de cinc (ZnO) es un material semiconductor con alta conductividad eléctrica, buena estabilidad térmica y química, alta transmisión óptica en el visible, y alta reflectancia en el infrarrojo [2]. Además, este compuesto posee una banda de energía prohibida de 3,37 eV y una alta energía de enlace excitónica, las cuales lo transforman en un material promisorio como emisor de luz ultravioleta (UV), inclusive a temperatura ambiente [3]. Todas estas propiedades mencionadas posicionan al ZnO como uno de los materiales más prometedores en el campo de la optoelectrónica. Por ejemplo, se utilizan películas de este material como transductores piezoeléctricos (en sensores de baja frecuencia o en el rango acústico), detectores de gases (en sensores

químicos) y como material transparente para electrodos (en LED's y celdas solares). Como material cerámico en volumen (bulk), el ZnO se emplea como elemento principal en la fabricación de ferritas y varistores. Aparte de tales funciones, este óxido posee una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas en el campo de la cerámica, en las industrias del caucho y adhesivos, y en la de recubrimientos y pinturas [3].

Los materiales nanoestructurados han recibido una creciente atención debido a sus potenciales usos como componentes activos o interconectados en dispositivos electrónicos, ópticos, optoelectrónicos, electroquímicos, y electromecánicos, ya que la reducción del tamaño de sus partículas modifica sus propiedades [4]. En particular, las nanoestructuras de ZnO poseen una amplia variedad de aplicaciones en dispositivos a nanoescala, tales como nanogeneradores, sensores, transistores de emisión de campo, fotodetectores en el rango ultravioleta, y sistemas biomédicos, como detectores ultrasensibles de secuencia de ADN [5].

1.1.2. Métodos de Síntesis de ZnO

Uno de los principales problemas que aparece cuando se trabaja con materiales cerámicos en general, es el bajo control de calidad y falta de uniformidad de los polvos de partida, por lo cual se suelen utilizar métodos químicos de síntesis. Estos métodos permiten lograr un control estricto sobre el proceso, de manera de poder obtener un polvo cerámico de calidad adecuada, en cuanto a su composición y características físicas (tamaño, distribución de tamaños, y morfología de las partículas), para poder desarrollar así un material de prestaciones elevadas [6].

El método de síntesis empleado para obtener la materia prima determina las características del polvo cerámico, que a su vez condiciona la microestructura del material sinterizado, y por lo tanto las propiedades eléctricas del dispositivo [3].

Como se mencionó anteriormente, los nanocristales del ZnO juegan un papel crucial en muchas aplicaciones tecnológicas. Las ventajas específicas de este compuesto están relacionadas con las propiedades químicas, pero son también fuertemente dependientes del tamaño y morfología de los cristales, y por lo tanto tienen importantes efectos sobre las propiedades ópticas, la absorbancia y la fluorescencia de los cristales de ZnO. Estudios realizados mostraron que el ancho de banda de los cristales semiconductores tipo n de los polvos micrométricos de ZnO es de 3,37 eV a temperatura ambiente, pero las nanopartículas de ZnO muestran un cambio del eje de absorción y una variación del ancho de banda óptico.

El fuerte efecto de la geometría de las partículas sobre las propiedades químicas y físicas es la razón para buscar nuevos métodos para producir cristales de ZnO con geometrías bien definidas y alta homogeneidad de la misma. Las morfologías

y tamaños bien definidos de los cristales, así como una angosta distribución de los parámetros geométricos, son un desafío para la producción de estos materiales [6].

En general, la preparación de nanopartículas es un proceso complicado, y una amplia cantidad de diferentes variables pueden afectar las propiedades del producto final. Algunas variables importantes tienen efectos significativos sobre las propiedades del producto final, mientras que otras poseen efectos menores o simplemente no afectan sus propiedades [7].

Para las partículas de ZnO, han sido exitosamente preparadas diversas morfologías, pero a partir de diferentes métodos de síntesis bajo diferentes condiciones [4]. Entre estos métodos se pueden destacar la deposición química de vapor, deposición por láser, procesos sol-gel, procesos hidrotermales, procesos sonoquímicos, evaporación térmica, epitaxia de haces moleculares (MBE), proceso de transporte de vapor a alta temperatura, etc., que son aplicados para fabricar ZnO con diferentes morfologías, tales como nanocintas, nanoalambres, nanotubos, anillos, partículas elipsoidales, tipo torre, tipo flor, tipo tubo, tipo dendrita, tipo red [8].

Si bien se han empleado diversos métodos de síntesis para la preparación de ZnO, resulta todavía difícil controlar el tamaño y morfología de las partículas de una manera simple. Una alternativa para la síntesis controlada de estos nanomateriales es el uso de métodos sonoquímicos dado que diferentes propiedades del ZnO pueden controlarse variando factores tales como potencia de sonicación, especies químicas o valores de pH en la mezcla de reacción [9].

1.1.2.1. Métodos Sonoquímicos para la Síntesis de ZnO

Los métodos sonoquímicos consisten en la reacción química de los materiales de partida en presencia de ondas ultrasónicas de alta frecuencia, ya que el ultrasonido provee una excelente forma de energía para la modificación de las reacciones químicas.

Si bien el efecto del ultrasonido en las reacciones químicas no está del todo entendido, se cree que se debe al fenómeno de cavitación acústica de sonicación [10], en el cual se generan cavidades en la solución líquida de los reactantes. Al comienzo, las ondas ultrasónicas se transportan a través del líquido con ciclos alternados de compresión y expansión. Durante la expansión de la onda, se generan presiones negativas que separan a las moléculas entre sí originando microburbujas (cavidades). Estas cavidades aumentan su tamaño durante los ciclos de expansión, y disminuyen en los de compresión. De esta manera, las microburbujas van aumentando su tamaño gradualmente durante los ciclos hasta que llegan a un tamaño crítico luego del cual colapsan generando gran cantidad de energía, como se muestra en la *Figura 1.2*.

Este colapso establece un ambiente inusual para las reacciones químicas. Los gases y vapores del interior de la cavidad son tan comprimidos que generan un calor intenso y crean regiones llamadas "hot spots", o puntos calientes, con presiones y temperaturas mayores a 1000 atm y 5000 K, respectivamente. Si bien la temperatura de estos puntos es extraordinariamente alta, la región en sí es tan pequeña que el calor se disipa rápidamente.

Estas temperaturas y presiones, suministran la energía de activación requerida para la fragmentación de las moléculas (rotura de enlaces) generando especies más pequeñas o radicales, los cuales pueden a su vez causar reacciones secundarias. Debido a que el colapso ocurre en menos de un nanosegundo, la velocidad de enfriamiento es extremadamente rápida, lo cual dificulta la organización y cristalización de los productos. Por ello, cuando se trabaja con precursores volátiles, donde la reacción en fase gaseosa es predominante, se obtienen partículas amorfas del orden del nanómetro. Una explicación es que en cada burbuja que colapsa se forman unos cuantos centros de nucleación, y la rápida cinética debido al corto colapso impide el crecimiento del núcleo. La razón por la cual pueden formarse productos nanoestructurados no está del todo entendida. Se cree que las rápidas cinéticas no permiten el crecimiento de los núcleos, y en cada colapso de las burbujas se forman unos cuantos núcleos cuyo crecimiento está limitado por la corta duración del colapso.

Por el otro lado, cuando se utiliza un precursor no volátil, como es el caso del NaOH, la reacción ocurre en un anillo de 200 nm que rodea la burbuja que colapsa. Es decir que la reacción ocurre en la fase líquida. Los productos obtenidos son a veces nanoamorfos, y otras veces nanocristalinos, dependiendo de la temperatura en la región del anillo cuando la reacción ocurre. Se estimó que esta temperatura se encuentra cercana a los 1900°C [10].

Otra ventaja atribuida al uso de ondas ultrasónicas es que proveen un mezclado altamente intensivo, especialmente en medios viscosos, lo cual puede conducir a una aceleración del efecto en las dinámicas químicas y velocidades de reacción [10, 11].

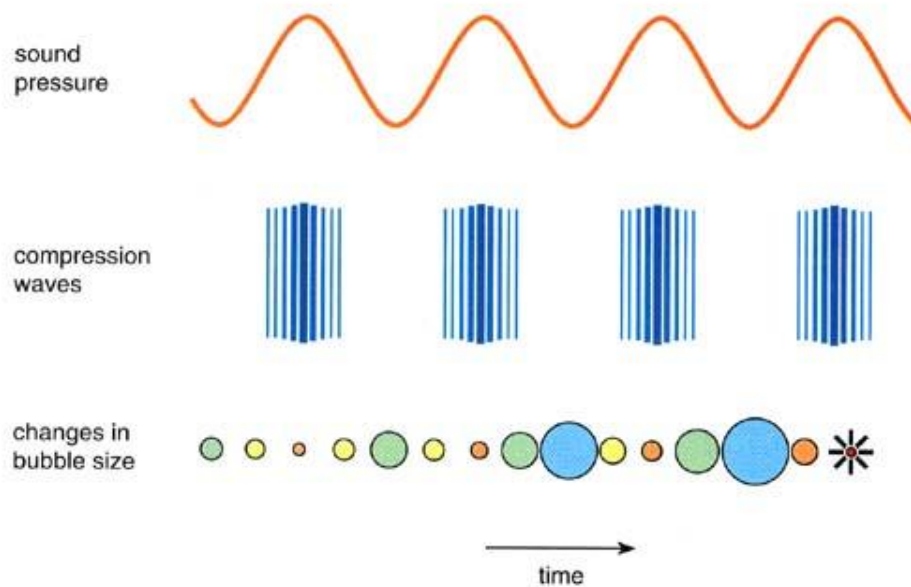


Figura 1.2. Creación, crecimiento y colapso de una burbuja que se forma en el líquido [10].

1.2. Compuestos Dieléctricos

La microelectrónica es la aplicación de la ingeniería electrónica a componentes y circuitos de dimensiones muy pequeñas, microscópicas, y hasta de nivel molecular, para producir dispositivos y equipos electrónicos de dimensiones reducidas y de bajo peso pero altamente funcionales. Esto ha provocado una tendencia a suplantar a los componentes pasivos discretos tradicionales, tales como condensadores, resistencias e inductancias, y a los dispositivos optoelectrónicos, por elementos pasivos integrados.

Debido a esto, se ha producido un incremento en el interés por la búsqueda de nuevos materiales compuestos de elevada constante dieléctrica, bajas pérdidas y buena adhesión al sustrato, procurando mantener sus buenas propiedades mecánicas y un simple y económico procesamiento [12]. De esta manera ha surgido una gran tendencia en estudiar las propiedades tecnológicas de los polímeros con incorporación de partículas, ya que resulta ser un proceso muy eficiente y rentable para la producción en masa [13].

A pesar de que los polímeros poseen baja permitividad, pueden soportar altos campos eléctricos, son flexibles, y fáciles de procesar. Al combinarlos con partículas de alta constante dieléctrica, se combinan las ventajas de ambos materiales, pudiéndose fabricar materiales de alta permitividad y altas tensiones de rotura, y así alcanzar una mayor eficiencia y densidad de almacenamiento de energía para aplicaciones en capacitores [14].

Una de las características más atractivas de estos materiales es que la elección del tamaño, forma y constituyentes de los rellenos en la matriz polimérica,

afectan sus propiedades dieléctricas sobre un amplio intervalo, por lo que actualmente se investiga el uso de nanopartículas que pudieran representar algunas ventajas sobre el trabajar con micropartículas. Cuando el tamaño de estas partículas se encuentra en el orden del nanómetro, actúan como pequeños condensadores pero con mayor relación superficie-volumen, y por ello se espera que modifiquen drásticamente las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas de los polímeros [13]. El control de la morfología de las partículas es también una de las principales preocupaciones para la síntesis de materiales nanoestructurados, ya que de ellas dependerán también sus propiedades [15]. De este modo, se pueden añadir nanopartículas de ZnO a una matriz polimérica para aumentar su constante dieléctrica y favorecer su utilización en circuitos integrados [16].

1.3. Objetivos

El objetivo general de este proyecto es estudiar la influencia de la morfología de las nanopartículas de ZnO al ser incorporadas a una matriz de resina epoxi sobre las propiedades finales del compuesto.

Los objetivos específicos se enumeran a continuación:

- Obtener partículas de ZnO de diferentes tamaños y morfologías mediante el uso de diferentes precursores (sulfato de cinc o acetato de cinc) bajo distintos valores de pH y con la inclusión de una etapa de sonicación de las soluciones para ayudar a la formación de las partículas.
- Caracterizar las partículas obtenidas mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (ATG), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía UV Visible, Área BET para asegurar la formación de ZnO y analizar las diferentes morfologías presentes.
- Obtener compuestos ZnO-resina epoxi mediante la técnica de colada en moldes de silicona, utilizando diferentes cantidades de ZnO.
- Determinar las propiedades dieléctricas, tales como constante dieléctrica real e imaginaria, y relacionar su comportamiento con las propiedades microestructurales de los materiales compuestos.
- Analizar los resultados y correlacionarlos con la cantidad y la morfología de las partículas de ZnO incorporadas.

Capítulo II

Descripción General de las Técnicas Experimentales Empleadas

2.1. Técnicas de Procesamiento

2.1.1. Síntesis de Nanopartículas de ZnO

Se sintetizaron nanopartículas de ZnO, a partir de precursores alternativos: sulfato de cinc (ZnSO_4) y acetato de cinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) [9, 17].

Las nanopartículas de ZnO a partir de ZnSO_4 fueron sintetizadas mediante la adición de solución acuosa de NaOH 1M a una solución acuosa de ZnSO_4 0,67M en agitación constante utilizando un agitador mecánico.

Las soluciones acuosas de ZnSO_4 y de NaOH se obtuvieron mezclando a temperatura ambiente sulfato de cinc heptahidratado ($\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Biopack) de 99% de pureza y NaOH, Anedra, de 97% de pureza con agua desionizada en proporciones adecuadas. La solución de NaOH fue titulada con biftalato de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) para verificar que la concentración molar fuese la requerida.

El pH de la mezcla de ambas soluciones fue controlado con un pH-metro (pH 211 Microprocessor pH meter) para obtener muestras a diferentes valores de pH (9–13), a temperatura ambiente. Luego a cada muestra se le aplicó una potencia de sonicación de 65W (Sonics VCX 130) durante 15 minutos para lograr la formación de partículas de ZnO del orden del nanómetro. Posteriormente las suspensiones fueron centrifugadas a una velocidad de 2100 rpm, y los precipitados obtenidos fueron limpiados con agua desionizada y etanol, y secados en estufa a 60°C hasta peso constante [9]. Finalmente se enfriaron a temperatura ambiente y se desaglomeraron manualmente en un mortero de ágata. En la *Tabla 2.1* se muestran las condiciones de procesamiento para cada muestra de ZnO obtenida.

Tabla 2.1. Condiciones de síntesis para ZnO a partir de $\text{Zn}(\text{SO}_4)$.

Muestra	pH
1	9,44
2	10,87
3	12,09
4	12,59
5	12,73

Las nanopartículas de ZnO a partir de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ fueron sintetizadas mediante la adición de solución acuosa de NaOH 1M a una solución acuosa de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 0,18M en agitación constante utilizando un agitador mecánico. La

solución acuosa de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$ se obtuvo mezclando a temperatura ambiente acetato de cinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Biopack) de 99,5% de pureza con agua desionizada, y la concentración utilizada fue debido a la baja solubilidad del $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$ en agua. Los pasos posteriores fueron los mismos a los realizados a partir de ZnSO_4 .

Algunas de las muestras fueron sonicadas durante mayor tiempo para observar la influencia del tiempo de sonicación sobre la síntesis. En la *Tabla 2.2* se muestran las condiciones de procesamiento para cada muestra de ZnO obtenida, y el proceso de síntesis se resume en la *Figura 2.1*

Tabla 2.2. Condiciones de síntesis para ZnO a partir de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$.

Muestra	pH	Tiempo de Sonicación (min)
1	9,02	15
2	11,14	15
3	12,54	30
4	12,54	45
5	12,61	15

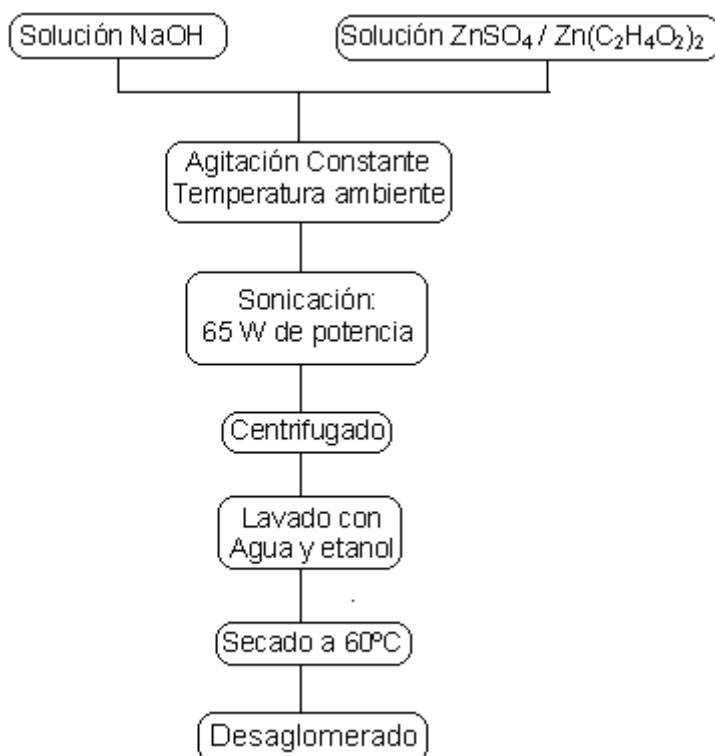


Figura 2.1. Proceso de síntesis de ZnO.

2.1.2. Elaboración de Nanocompuestos

La formulación de nanocompuestos se llevó a cabo mediante el método de colada, en el cual se vierte la mezcla ZnO-resina epoxi en estado líquido dentro de un molde y se le aplica un tratamiento térmico adecuado para su curado.

Se utilizó una resina epoxi tipo bisfenol A, D.E.R. 331, junto con un diluyente reactivo Epodil 747 (10% p/p), esta mezcla fue tratada bajo vacío para su deshidratación, y luego se le añadió a cada muestra el agente de curado D.E.H. 24 (12,5 % p/p), y tetrahidrofurano (THF) (10% p/p) para disminuir la viscosidad de la mezcla [12].

Las estructuras de la resina y del agente de curado se muestran a continuación en la *Figura 2.2*:

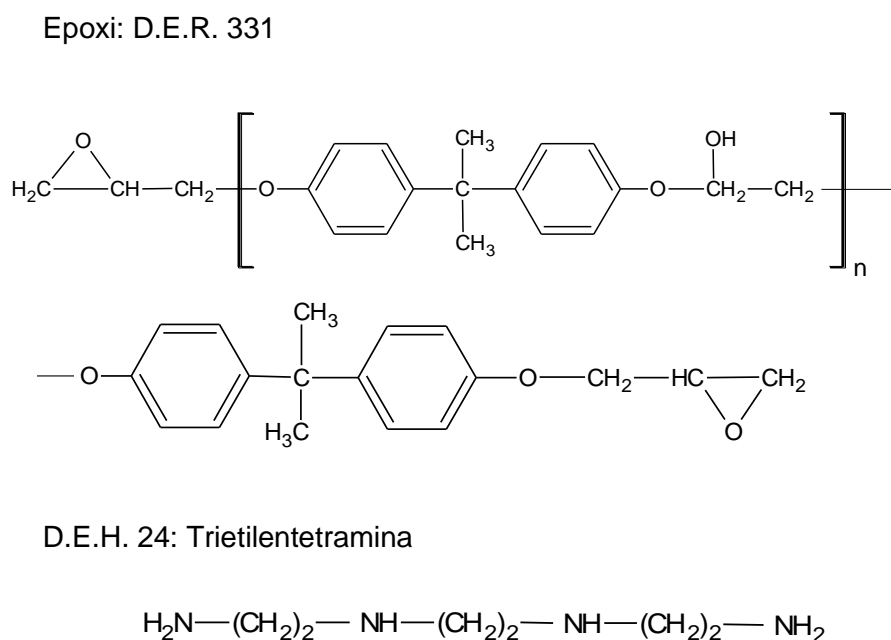


Figura 2.2: Estructura química de la resina epoxi D.E.R. 331 y del agente de curado D.E.H. 24 utilizado para la formulación de los nanocompuestos. [12]

A cada muestra se le agregaron las nanopartículas de ZnO obtenidas en distintas concentraciones (2,5%; 5%; 7,5%; 10%; 12,5% y 20% V/V). Para disminuir la aglomeración de las nanopartículas la mezcla se llevó a cabo con la ayuda de un procesador ultrasónico (Sonics VCX 130) con una potencia de 65W durante 1-3 min, y para evitar el calentamiento de la mezcla, se sumergió al sistema en un baño de agua-hielo. Una vez finalizado este paso se le aplicó vacío con el fin de eliminar en la mayor medida posible el THF incorporado y el aire atrapado.

Por último se colaron placas de 0,25X2,6X2,6 mm y de 0,25X1,3X2,6 mm en moldes de caucho de silicona (entre 3 y 4 placas para cada concentración de ZnO) y

se curaron a 100°C durante 2h utilizando una rampa de 0,5°C/min, a efectos de disminuir la porosidad de las muestras. Las condiciones de curado fueron previamente determinadas mediante calorimetría diferencial dinámica (DSC) y se verificaron las recomendaciones provistas por el fabricante.

El proceso de elaboración de compuestos se resume en la *Figura 2.3*.

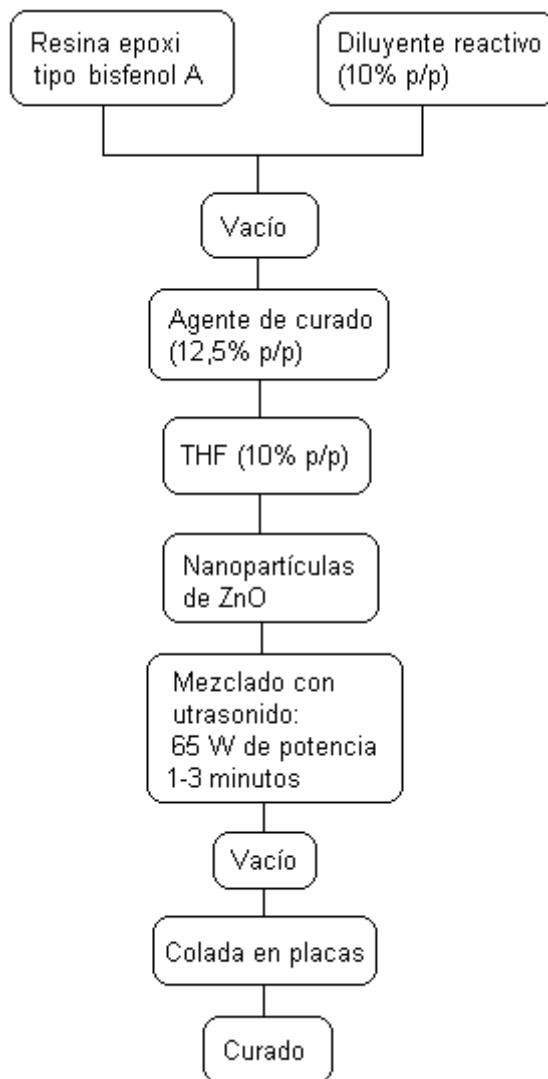


Figura 2.3. Proceso de elaboración de los compuestos.

2.1.3. Elaboración de los Moldes de Caucho de Silicona

Para realizar los moldes de caucho de silicona se utilizaron contramoldes plásticos que fueron previamente bañados con glicerina y llevados a estufa a 120°C durante 2 h. Al retirarlos se dejaron enfriar y se limpiaron con papel.

Por otro lado se formó una mezcla de caucho de silicona y catalizador, la cual se vertió sobre los contramoldes y se dejaron reposar a temperatura ambiente durante un tiempo mínimo de 72 h antes de ser desmoldados.

2.2. Técnicas de Caracterización

2.2.1. Determinación de las Condiciones de Curado

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una herramienta muy útil para identificar cambios de estado en materiales, tales como fusión, cristalización y transiciones vítreas. En esta técnica se utiliza una muestra del material a analizar y una referencia inerte, y ambas se mantienen a la misma temperatura durante un programa de calentamiento. De esta manera, si la muestra sufre un cambio endotérmico se le incorpora una entrada de calor extra, y si por el contrario sufre un cambio exotérmico, el calor se le incorpora al material de referencia. Los cambios de temperatura son entonces medidos de manera directa.

La determinación de las condiciones de curado se realizó mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), en un analizador térmico Shimadzu DSC-50. Los ensayos se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento constante (10°C/min) utilizando cápsulas de aluminio perforadas para permitir la salida de volátiles.

Se analizaron dos muestras, una de resina epoxi con el agente de curado D.E.H. y diluyente reactivo Epodil, y otra similar con tetrahidrofurano (THF), ambas con iguales composiciones que las utilizadas para la elaboración de los compuestos. Las muestras se calentaron hasta 200°C para determinar la temperatura de reacción (T_r) a partir del pico de calor generado, y se dejaron enfriar en el mismo equipo. Luego se midieron las masas residuales de las cápsulas y se volvieron a calentar hasta 200°C para así establecer la temperatura de transición vítrea (T_g) según la norma ASTM D3418-03.

2.2.2. Rendimiento de la Reacción

A modo de conocer si el proceso de síntesis era viable, se calculó el rendimiento de las reacciones, R , en función de la masa de producto sólido obtenido, m_{Producto} , en relación al valor teórico que debía alcanzarse, $m_{\text{teór ZnO}}$. Para ello se pesaron en una balanza analítica las cantidades de sal de cinc utilizada, m_{sal} , y de ZnO, y se calculó el rendimiento con las *Ec. 2.1 y 2.2*,

$$R \% = m_{\text{Producto}} \cdot 100 / m_{\text{teór ZnO}} \quad (2.1)$$

$$m_{\text{teór ZnO}} = m_{\text{sal}} \cdot PM_{\text{ZnO}} / PM_{\text{sal}} \quad (2.2)$$

donde PM_{ZnO} y PM_{sal} son, respectivamente, el peso molecular del ZnO (81,39 g/mol) y de la sal de cinc utilizada (287,6 g/mol para $Zn(SO_4) \cdot 7H_2O$, y 221,55 g/mol para $Zn(C_2H_4O_2)_2 \cdot 2H_2O$).

2.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de una sustancia. El haz se divide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg, la cual se expresa con la *Ec. 2.3*, [18]

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

donde $n = 1$, λ es la longitud de onda, d es el espaciamiento, y θ el ángulo de Bragg.

Dado que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, la técnica de DRX en una muestra policristalina permite identificar las distintas fases que la componen y brinda información sobre la estructura cristalina de las muestras.

Los ensayos se realizaron sobre las muestras de ZnO en polvo a temperatura ambiente con radiación $CuK\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), empleando una tensión de 40KV, una corriente de 30mA y una velocidad de 1º/min en un analizador Philips PW1830 equipado con una interfase de adquisición de datos.

Mediante esta técnica se determinó el espectro de difracción de rayos X de las muestras de ZnO obtenidas.

2.2.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

En los sólidos, los átomos vibran a frecuencias desde 10^{12} a 10^{13} Hz aproximadamente. Los modos vibracionales, que involucran pares de grupos de átomos unidos, pueden ser excitados a estados de energías más altos por absorción de radiación de una frecuencia apropiada. En la técnica de infrarrojo (IR), la frecuencia de radiación incidente se varía, y se obtiene la cantidad de radiación absorbida o transmitida por la muestra. El espectro para sólidos es usualmente complejo y presenta un gran número de picos, los cuales corresponden cada uno a una transición vibracional específica. Así, los espectros obtenidos identifican grupos funcionales y uniones covalentes (grupos hidroxílicos, agua retenida y oxianiones) [18].

Las muestras de ZnO obtenidas se analizaron a temperatura ambiente usando como fondo aire y como detector KBr en un espectroscopio de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR, Nicolet 6700, Thermo Scientific.

2.2.5. Análisis Termogravimétrico (ATG)

El ATG es una técnica utilizada para medir el cambio de peso de una sustancia en función de la temperatura o el tiempo. La muestra, generalmente de unos pocos mg en peso, es calentada a velocidad constante, y presenta un peso invariable hasta una determinada temperatura a la cual empieza a descomponerse el material o alguna fase que lo componga [18].

Para analizar los polvos de ZnO se utilizó un equipo Shimadzu TGA-50 y se realizaron corridas dinámicas variando la temperatura a velocidad constante (10°C/min). Se registró el peso de la muestra como función de la temperatura hasta 600°C en aire con un flujo de 30 ml/min.

Con esta técnica fue posible determinar las temperaturas de descomposición de las impurezas presentes en los polvos, y así eliminarlas mediante un tratamiento térmico apropiado.

2.2.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido estudia la textura, topografía y características superficiales de polvos o piezas sólidas. Además, debido a la profundidad del foco del instrumento, las imágenes resultantes tienen una calidad tridimensional definida. El microscopio electrónico de barrido es un instrumento de reflexión que cubre el intervalo de magnificación desde $\sim 1 \mu\text{m}$ a $\sim 0.1 \mu\text{m}$ aunque, de hecho, esta técnica puede ser usada para estudiar estructuras sobre un intervalo mucho más amplio que varía desde $\sim 10^{-2} \mu\text{m}$ a $\sim 10^2 \mu\text{m}$ [18].

La técnica consiste en hacer incidir sobre la muestra a analizar un haz de electrones que barre la superficie de la misma e interactúa con ella, para producir señales que permiten reconstruir la imagen de la superficie.

Se realizaron microscopías de los polvos de ZnO y de los compuestos mediante un equipo JEOL 6460LV.

Para observar los polvos de ZnO, los mismos se desaglomeraron utilizando un mortero de ágata y se adhirieron a placas de vidrio para luego ser metalizadas con oro. Las muestras se observaron en el microscopio utilizando intensidades de 10 kV a 20 kV, y aumentos de 1000X a 20000X.

Para observar los compuestos con esta técnica se cortaron por su sección transversal, y la cara de corte fue pulida hasta eliminar completamente las rayas,

utilizando lijas de carburo de silicio al agua y finalizando con pasta de diamante de 6 μm . Luego fueron limpiados con agua en un baño ultrasónico y metalizados con oro. Las muestras se observaron en el microscopio utilizando intensidades de 15 kV y aumentos de 27X a 10000X.

2.2.7. Medición de Área Superficial (Método BET)

El Método BET implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor monomolecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones [19].

Las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra, donde la superficie S_{total} y el área específica S son calculadas a partir de las Ec. 2.4 y 2.5 [12].

$$S_{\text{total}} = (v_m \cdot N \cdot s) / V \quad (2.4)$$

$$S = S_{\text{total}} / a \quad (2.5)$$

donde v_m es el volumen de la monocapa de gas, N es el número de Avogadro, s la sección de absorción, V el volumen molar absorbido de gas, y a es el peso de la muestra sólida.

Los ensayos se realizaron empleando un analizador Perkin Elmer CHN/O Analyzer, y a partir de los resultados obtenidos se determinó el área superficial de los polvos de ZnO.

2.2.8. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Las transiciones de electrones entre niveles de energía más externos están asociadas con los cambios de energía en el intervalo de $\sim 10^4$ a $\sim 10^5$ cm^{-1} . Estas energías se extienden sobre el intervalo desde la cercanía del infrarrojo, a través del visible, hasta el ultravioleta, y por lo tanto están asociadas con colores. Ocurren diversos tipos de transiciones electrónicas que pueden ser detectadas espectroscópicamente.

Con esta técnica es posible estudiar materiales láser, ya que éstos a menudo contienen un ion metal de transición como especie activa. La acción láser resulta cuando un número grande de electrones son promovidos a un nivel de energía más alto. Éstos subsecuentemente caen nuevamente a un nivel más bajo al mismo tiempo, emitiendo un haz láser [18].

Con esta técnica se analizaron los polvos de ZnO. Para ello se prepararon muestras líquidas transparentes de ZnO-etanol (0,04% p/p de ZnO) que fueron mezcladas con la ayuda de un procesador ultrasónico al 50% de potencia a modo de tener una mezcla de concentración homogénea.

Los ensayos se realizaron empleando un espectrofotómetro Agilent 8453, en un intervalo de frecuencias de 200 a 1100 nm y a temperatura ambiente.

2.2.9. Determinación de la Densidad y Porosidad de los Compuestos

La densidad experimental de los compuestos obtenidos, ρ_{exp} , se determinó mediante la Ec. 2.6. El peso en aire, m , se midió empleando una balanza analítica, y el volumen, vol , se calculó geoméricamente con la ayuda de un micrómetro y un calibre.

$$\rho_{\text{exp}} = m / \text{vol} \quad (2.6)$$

La porosidad, P , de los compuestos se calculó utilizando la Ec. 2.7, y la Ec. 2.8 que calcula la densidad teórica, ρ_{teor} , de los compuestos mediante la regla de las mezclas,

$$\% P = (\rho_{\text{teor}} - \rho_{\text{exp}}) \cdot 100 / \rho_{\text{teor}} \quad (2.7)$$

$$\rho_{\text{teor}} = V_{f_{\text{ZnO}}} \cdot \rho_{\text{ZnO}} + V_{f_{\text{res}}} \cdot \rho_{\text{res}} \quad (2.8)$$

donde $V_{f_{\text{ZnO}}}$ y $V_{f_{\text{res}}}$ son las fracciones volumétricas del ZnO y de la resina, respectivamente, y ρ_{ZnO} y ρ_{res} sus densidades teóricas.

2.2.10. Espectroscopía de Impedancia

La espectroscopía de impedancia mide las propiedades dieléctricas de un material en función de la frecuencia. Para ello se aplica un campo externo y se estudia su interacción con el momento dipolar del material a analizar. Dicho campo puede aplicarse en forma de tensión o corriente, obteniéndose la respuesta del material en forma de corriente o tensión respectivamente. Esta técnica permite conocer las propiedades eléctricas tales como permitividad dieléctrica, y conductividad [12].

Para estudiar el comportamiento dieléctrico de los materiales compuestos, se utilizó un impedancímetro Hewlett Packard 4284A en el intervalo de frecuencias de 20Hz a 1MHz y a temperatura ambiente. Se utilizó una configuración Cp-D, la cual expresa los resultados de las mediciones en términos de capacidad en paralelo y tangente de pérdidas. Luego, utilizando la Ec. 2.9 y la Ec. 2.10, fue posible expresar los resultados en permitividad real e imaginaria,

$$C_p = \epsilon' \cdot \epsilon_0 \cdot A / d \quad (2.9)$$

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (2.10)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m), A y d representan el área y espesor del condensador (muestra), respectivamente, mientras que ϵ' y ϵ'' son la parte real e imaginaria de la permitividad.

Capítulo III

Síntesis de Partículas de Óxido de Cinc

3.1. Introducción

3.1.1. Efectos de las Condiciones de Procesamiento sobre la Elaboración de Nanopartículas de ZnO Mediante Síntesis Sonoquímica.

Se mencionó en el *Capítulo I*, que el tamaño, morfología y calidad de los polvos de ZnO se modifican al variar las condiciones del proceso. Para el método particular de síntesis sonoquímica, dichos factores pueden ser los reactivos de partida y sus concentraciones, la energía de sonicación y la temperatura de reacción. A continuación se describen los efectos que producen estas condiciones en el procesamiento.

a) *Efecto de los precursores*

En general, cuando se parte de NaOH y nitrato de cinc $Zn(NO_3)_2$, la morfología más comúnmente obtenida son nanovarillas. Con cloruro de cinc ($ZnCl_2$) se forman nanoláminas, nanovarillas y nanocopos. Partiendo con $Zn(SO_4)$, se obtienen nanoláminas hexagonales, y con $Zn(C_2H_4O_2)_2$, nanopartículas de forma elipsoidal. Sin embargo, estas morfologías pueden variar al modificar otras condiciones del proceso de síntesis [9].

b) *Efecto de la energía de sonicación*

Al utilizar $ZnCl_2$ e hidróxido de potasio (KOH) como precursores, la pureza de los polvos de ZnO aumenta con el incremento de la energía de sonicación, seguramente debido a la destrucción de los subproductos durante la formación de ZnO, o por la prevención de la formación de los mismos bajo altas energías de sonicación. A medida que esta energía aumenta, la morfología predominante de las partículas se vuelve esférica, y tanto el tamaño medio de las partículas como el intervalo de tamaños se reducen [17].

c) *Efecto de la temperatura de reacción*

Partiendo de $ZnCl_2$ e KOH como precursores, la pureza del ZnO aumenta con el incremento de la temperatura de reacción, y la morfología de las nanopartículas se vuelve más esférica, mientras que su tamaño se reduce [17].

d) Efecto del pH de reacción

Al utilizar $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e NaOH como precursores, se logra la obtención de ZnO a pH mayores que 9, debido a un aumento en el potencial químico de los oxhidrilos (OH^-). En un estudio realizado [9] se determinó que a $\text{pH} = 9,5$, se obtuvieron partículas de ZnO esféricas. Luego, al aumentar el pH entre 10,5 y 11,5, la morfología de las partículas continuó siendo esférica, pero además aparecieron partículas con formas elipsoidales. Por último, a $\text{pH} = 12,5$, se formaron nanovarillas y nanoláminas de ZnO .

Otro estudio afirma que cuando aumenta la relación $\text{Zn}^{++}/\text{OH}^-$, es decir, disminuye el pH, se forman nanocristales de menor tamaño, debido a que la velocidad de nucleación es relativamente alta, lo cual genera una multinucleación de ZnO , mientras que a bajas concentraciones de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, el crecimiento de los cristales es relativamente lento [20].

3.1.2. Propiedades Dieléctricas del Óxido de Cinc

Se ha determinado que la permitividad de las nanopartículas de ZnO es mucho más alta que la permitividad de los cristales de ZnO (8,75 [21]). En efecto, las nanopartículas de ZnO poseen una constante dieléctrica alta (~71 a temperatura ambiente) para regiones de baja frecuencia, la cual disminuye con el aumento de la misma (hasta ~40). El alto valor de la constante de las nanopartículas se debe a que las mismas, bajo la aplicación de un campo eléctrico, actúan como dipolos. A medida que el tamaño de las partículas se acerca al orden del nanómetro, el número de partículas por unidad de volumen es tan grande que resulta en un aumento del momento dipolar por unidad de volumen, aumentando así el valor de su constante dieléctrica. Sin embargo, a frecuencias mayores, los nanodipolos fallan por no poder adaptarse a las rápidas variaciones del campo eléctrico, y prácticamente no muestran dispersión. Esto último explica la disminución exponencial de la constante. La pérdida dieléctrica también tiende a disminuir a valores muy pequeños (0,039) para frecuencias altas.

3.2. Caracterización de los Polvos de ZnO Obtenidos a partir de ZnSO_4

3.2.1. Difracción de Rayos X

En la *Figura 3.1* se muestran los espectros de DRX de las nanopartículas de ZnO obtenidas a partir de ZnSO_4 . Se observa que los picos que corresponden a los cristales de ZnO concuerdan con una estructura de tipo wurzita hexagonal (JPDS Ficha N° 75-1526), que es su fase más estable en condiciones ambientales normales. Además se aprecia una notoria disminución del porcentaje de impurezas con el

aumento del pH de partida, tales como hidróxido de cinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) y tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) que, a partir de un pH igual a 12,59 ya no son detectadas por esta técnica. Para la muestra 5, de pH igual a 12,73, se observan picos en el espectro, entre 2θ igual a 20° y 30° , que corresponden a sulfito de sodio (Na_2SO_3). Esta muestra fue preparada en mayor cantidad, ya que se partió de diferentes partidas (batch) de igual pH, que se mezclaron y mantuvieron un mayor tiempo al pH requerido (~ 12 h), antes de realizar el tratamiento de sonicación, por lo cual pudo haberse producido algún otro compuesto durante ese período de tiempo.

Los picos se vuelven más agudos con el aumento del pH, lo cual indica una mejora en la cristalinidad del ZnO, mientras que los pequeños cambios en los valores del espaciamiento, d , revelan variaciones en el tamaño de las partículas y efectos cuánticos del tamaño [22].

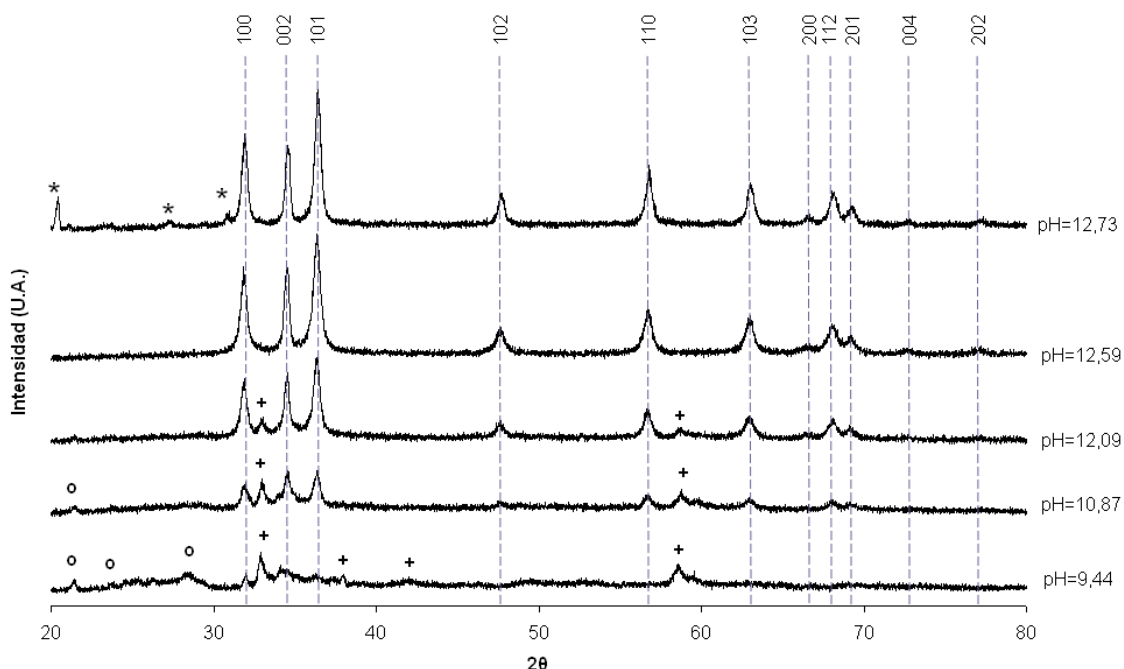


Figura 3.1. Curvas de DRX de los polvos de ZnO obtenidos a partir de ZnSO_4 . Los picos marcados con “+” corresponden al $\text{Zn}(\text{OH})_2$, los identificados con “o” corresponden a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y con “*” corresponden a Na_2SO_3 .

3.2.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

En la *Figura 3.2* se muestran los espectros de FTIR de las nanopartículas de ZnO obtenidas a partir de ZnSO_4 . Entre 430 y 550 cm^{-1} , las bandas de IR corresponden a estiramientos del enlace Zn-O, lo cual indica un incremento de la concentración de ZnO en las muestras con el aumento del pH de reacción. Se aprecian bandas de agua retenida entre 3940 y 3680 cm^{-1} , y aquellas ubicadas entre

3640 y 3200 cm^{-1} se relacionan a con la presencia de hidróxidos. Luego, entre 1230 y 550 cm^{-1} , se observan picos de grupos funcionales y uniones covalentes que corresponden a impurezas tales como tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), bisulfato de sodio (NaHSO_4), sulfato de sodio (Na_2SO_4) y sulfito de sodio (Na_2SO_3), las cuales disminuyen también con el aumento de solución de NaOH de la mezcla de partida. El hecho que estos últimos tres compuestos no fueran evidenciados mediante DRX, indica que se encuentran en baja concentración.

Para la muestra 5, de pH igual 12,73, se observa que los picos entre 1230 y 550 cm^{-1} , poseen mayor absorbancia, lo cual no era de esperarse ya que para las demás muestras las impurezas tienden a disminuir con el aumento del pH. Sin embargo los resultados concuerdan con los obtenidos mediante DRX.

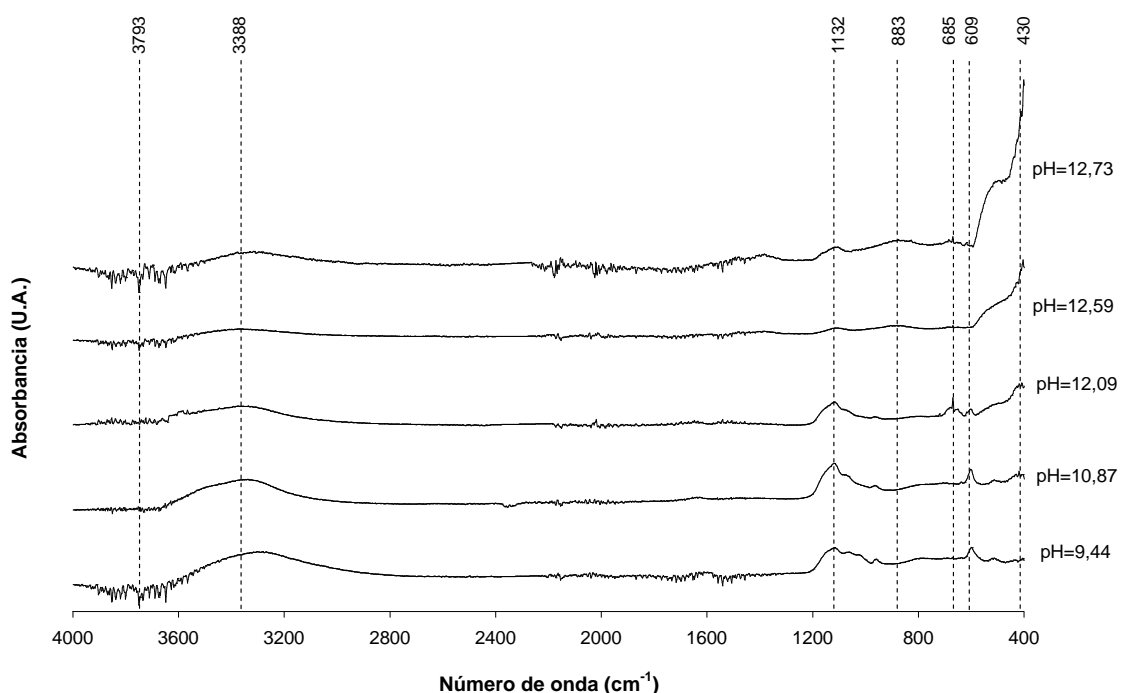
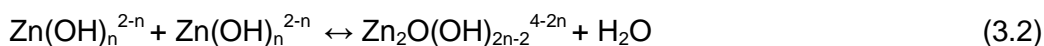


Figura 3.2. Curvas de FTIR de los polvos de ZnO obtenidos a partir de ZnSO_4 .

El ZnO y el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ tienen casi la misma solubilidad en un intervalo de pH de 7 a 14, por lo tanto ambos serían termodinámicamente estables en el intervalo de trabajo [23]. Sin embargo, los resultados de DRX y FTIR demuestran que el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ tiene una tendencia a formarse a pH bajos, mientras que el ZnO lo hace a pH más altos. La formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ puede explicarse a través de las siguientes reacciones (Ec. 3.1–3.3) [23],





donde, $n = 2$ o 4 .

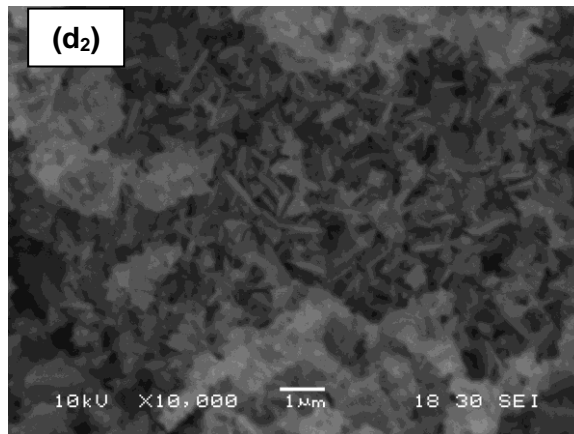
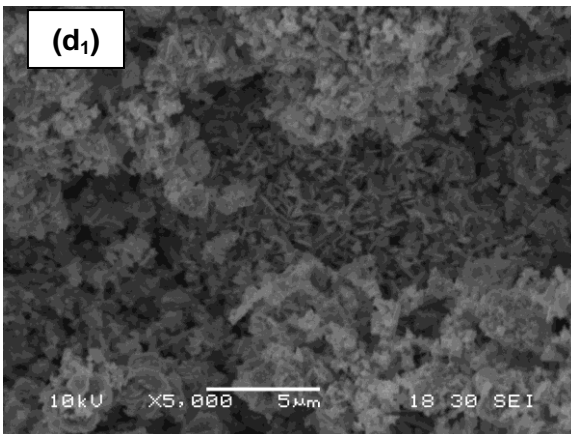
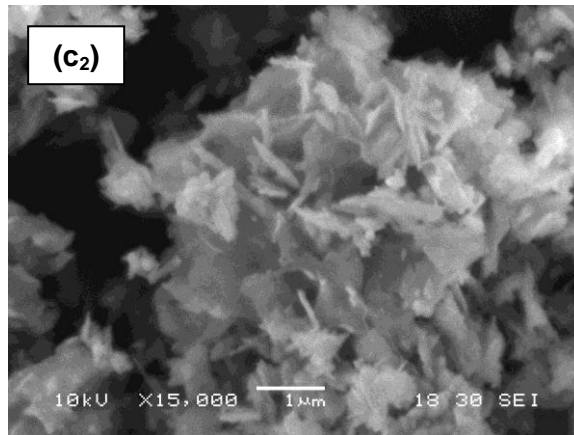
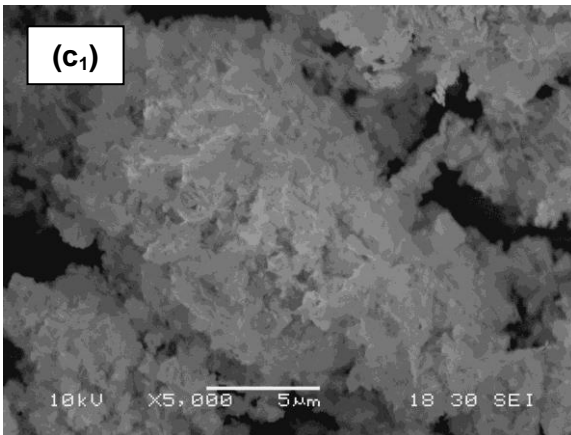
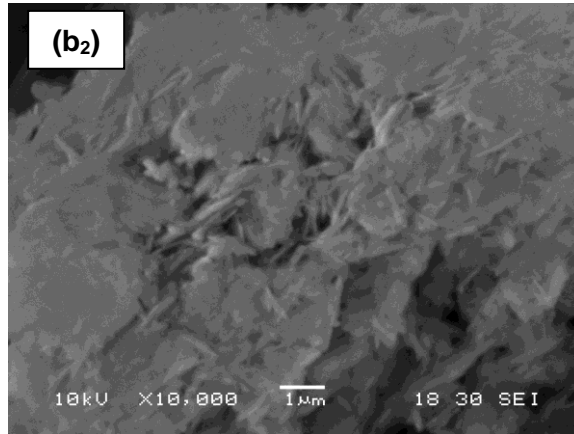
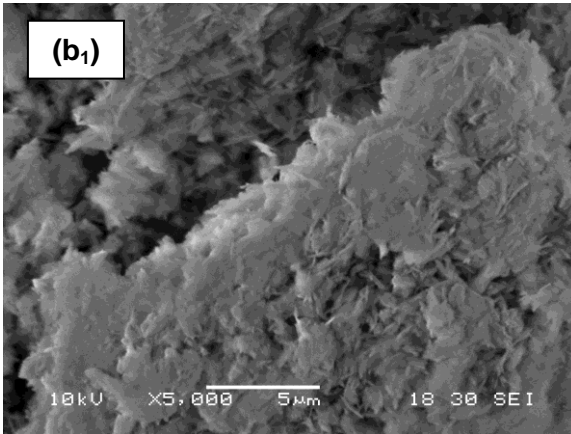
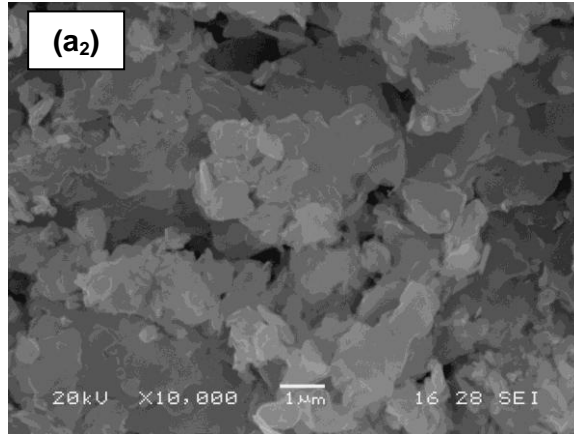
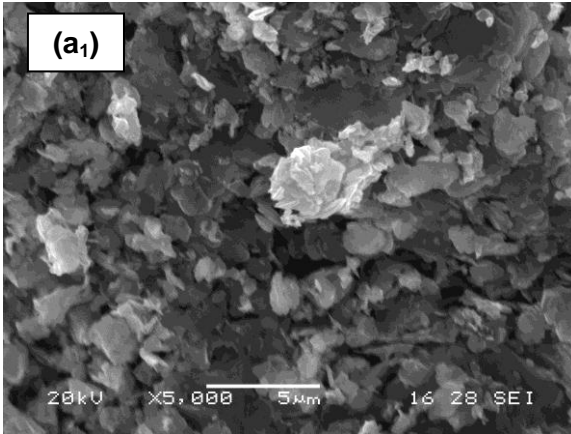
De este modo, al aumentar la concentración de NaOH en la mezcla de partida, se incrementa la formación de oxidrilos y complejos hidroxílicos tales como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y $\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$, respectivamente, y el equilibrio de la *Ec. 3.1* se desplaza hacia la derecha, debido a que el potencial químico del OH^- aumenta con el incremento del pH. Así, cuando estos oxidrilos y complejos hidroxílicos se transforman en fases sólidas, las uniones Zn-O-Zn se construyen debido a la reacción de deshidratación de la *Ec. 3.2* [23].

Si en cambio la concentración del precursor es menor (menor pH), la *Ec. 3.1* se desplaza hacia la izquierda. Entonces las formas iónicas solubles son Zn^{2+} y ZnOH^+ , y la precipitación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ocurre de acuerdo a la *Ec. 3.3*.

A pesar de ello se observa aún la presencia de cristales de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ también a pH mayores que 9, aunque en menores concentraciones, debido a la rápida precipitación del hidróxido [23].

3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido

En la *Figura 3.3* se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM de los polvos de ZnO obtenidos a partir de ZnSO_4 . Se observa que la variación del pH de reacción provoca cambios en la morfología de las muestras, como se resume en la *Tabla 3.1*.



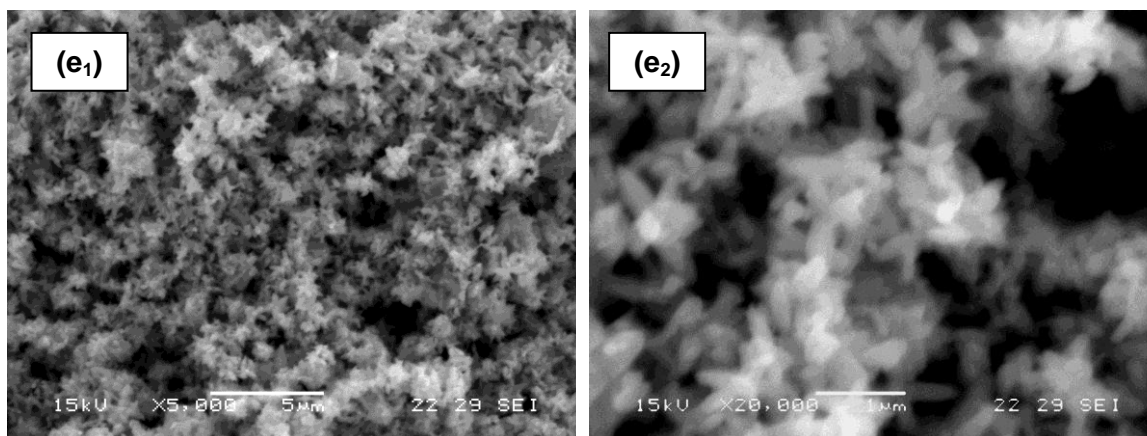


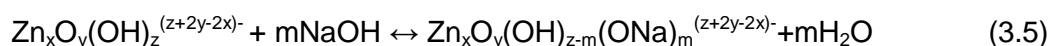
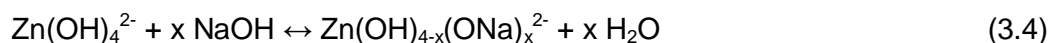
Figura 3.3. Micrografías de los polvos de ZnO obtenidos a partir de ZnSO₄. (a₁) y (a₂): pH=9,44. (b₁) y (b₂): pH=10,87. (c₁) y (c₂), pH=12,09. (d₁) y (d₂): pH=12,59. (e₁) y (e₂): pH=12,73.

Tabla 3.1. Morfología de las nanopartículas de ZnO en función del pH de reacción.

Muestra	pH de reacción	Morfología
1	9,44	Laminas de geometría irregular
2	10,87	Láminas
3	12,09	Láminas
4	12,59	Varillas y láminas aglomeradas
5	12,73	Varillas tipo estrella*

* Este tipo de estructura se la conoce también como tipo flor.

La obtención de la morfología obtenida puede ser atribuida a un mecanismo de protección de las unidades de crecimiento debido a la presencia de iones OH⁻, en el cual se forma el complejo Zn(OH)_{4-x}(ONa)_x²⁻ [9]. Por lo tanto, los clusters del poliedro de coordinación formados por la reacción de deshidratación entre las unidades de crecimiento protegidas, también tienen una superficie catiónica con iones ONa⁻ en las intercaras, tales como Zn_xO_y(OH)_{z-1}(ONa)_m^{(z+2y-2x+m)-}. Su mecanismo de protección se muestra a continuación en las Ec. 3.4 y 3.5 [9],



Antes de que las unidades de crecimiento estén incorporadas dentro de la red cristalina por la reacción de deshidratación, el ion ONa⁻, combinado con cationes, es primero reemplazado por el ion OH⁻. Esta reacción de reemplazo absorbe calor e

impide el crecimiento de los cristales. Así, debido al efecto de protección de los iones OH^- sobre las intercaras, la velocidad de crecimiento de las distintas caras disminuye.

De este análisis se puede concluir que la activación de los ligandos OH^- presentes en diferentes intercaras es distinta, entonces el efecto de obstáculo del OH^- sobre los ligandos OH^- no es el mismo en cada intercara, resultando una morfología tipo láminas a pH bajos [9], que se va transformando a varillas con el aumento del pH.

Los cristales obtenidos con estructura unidimensional, tales como nanovarillas, resultan debido al crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [0001] de los cristales de ZnO con estructura tipo wurzita, causada por la mayor energía libre superficial de los planos {0001}. Esta estructura de nanovarilla es muy adecuada para dispositivos de emisión de campo [24].

Las Figuras 3.3(e_1) y 3.3(e_2), que corresponden al ZnO obtenido a partir de un pH de reacción igual a 12,73, revelan que la morfología obtenida es de tipo estrella, la cual consiste de varillas de casi iguales longitudes y que tienen un origen en común. La formación de esta estructura puede explicarse por la coalescencia de varios núcleos [25], debido a la baja velocidad de crecimiento de las partículas de óxido que se produce a altos pH de reacción, como se mencionó anteriormente. De esta manera, el crecimiento de dichas partículas es lento en relación a la nucleación, y entonces comienzan a crecer por difusión de los reactantes a través de la solución y hacia la superficie de las partículas que crecen.

Debido a la alta aglomeración de las mismas, no fue posible determinar con precisión sus tamaños mediante esta técnica, pero sin embargo se observa que a medida que aumenta el pH, las partículas se presentan de menor tamaño, más sueltas, y más definidas.

3.2.4. Medición de Área Superficial (Método BET)

En la *Tabla 3.2* se presenta la variación del área B.E.T con el pH de reacción para cada muestra de ZnO obtenida a partir de ZnSO_4 . Se observa que en general el área superficial disminuye con el aumento del pH, a excepción de la muestra sintetizada a pH = 9,44, la cual resultó ser menor que todas las demás. Estos resultados no concuerdan con los obtenidos por SEM, ya que por este método se observó, cualitativamente, que el tamaño de las partículas disminuía con el pH de reacción. Seguramente esta diferencia entre los resultados de ambas técnicas se deba a la alta aglomeración que presentan las partículas debido a la alta energía superficial que poseen, y por lo tanto los resultados obtenidos por el método B.E.T. no ofrecen valores confiables a los efectos de caracterización de las partículas.

Tabla 3.2. Variación del área B.E.T. de los polvos de ZnO obtenidos a partir de ZnSO₄ con el pH de reacción.

Muestra	pH de reacción	Área B.E.T. (m ² /g)
1	9,44	1,85
2	10,87	51,25
3	12,09	14,27
4	12,59	11,15
5	12,73	8,70

3.2.5. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

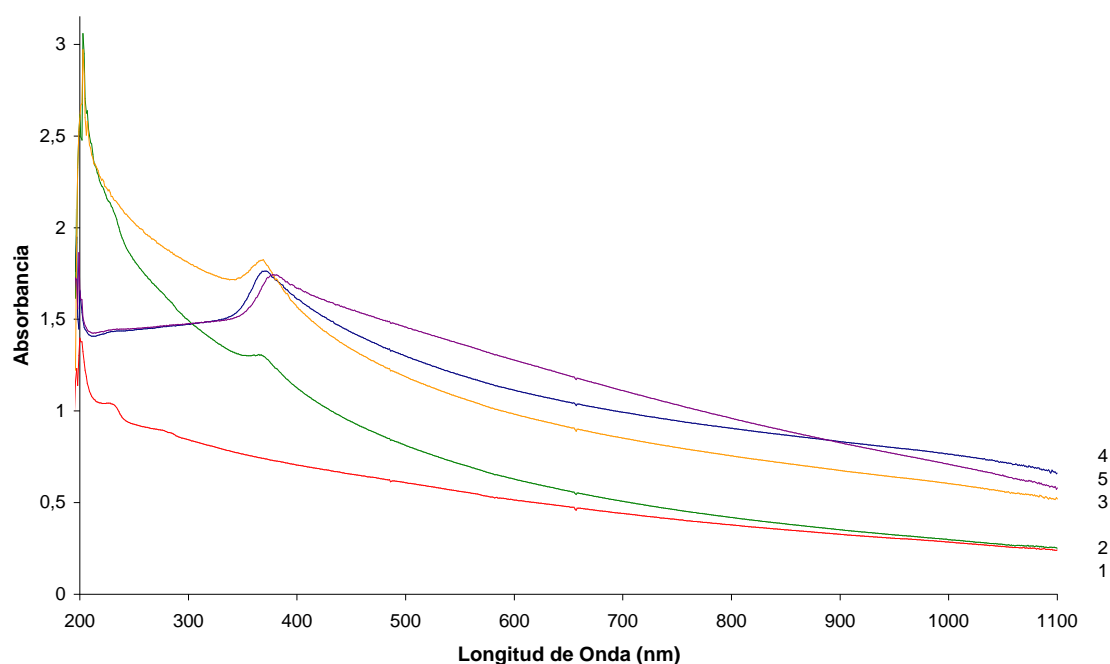


Figura 3.4. Espectro de absorción UV-V de los polvos de ZnO obtenidos a partir de ZnSO₄. (1): pH=9,44, pico: 234 nm. (2): pH=10,87, pico: 371 nm y 234 nm. (3): pH=12,09, pico: 372 nm. (4): pH=12,54, pico: 375 nm. (5): pH=12,73, pico: 383 nm.

En la gráfica de la *Figura 3.4* se representan los espectros de UV-Vis para las muestras de ZnO obtenidas a partir de ZnSO₄, donde se observa que la absorbancia en el espectro visible aumenta con el incremento del pH de partida. Como se vio anteriormente, la concentración de ZnO de las muestras aumenta con el incremento del pH de la reacción de partida, lo cual se relaciona con el aumento en la absorbancia.

El aumento de la absorbancia a longitudes menores que 400 nm, está asignado a la absorbancia intrínseca del band-gap del ZnO, debido a las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción (O2p → Zn3d) [22]. En el espectro UV aparece un pico de absorción que se encuentra alrededor de los 370

nm, y que está asociado con la presencia de ZnO. Este pico aumenta de tamaño al aumentar el pH de trabajo lo cual se corresponde con las observaciones de DRX y FTIR.

Las muestras preparadas a menor valor de pH presentan un pico de absorbancia a alrededor de los 234 nm que está asociado a la presencia de Zn(OH)_2 .

El desplazamiento en el intervalo IR del eje de absorbancia se produce, probablemente, por cambios en la morfología, tamaño, y microestructuras superficiales de las partículas de ZnO.

3.2.6. Conclusiones Parciales

Se determina entonces que las mejores condiciones para la elaboración de nanopartículas de ZnO mediante métodos sonoquímicos y a partir de ZnSO_4 , ocurren a pH altos de la mezcla de partida (por encima de 12,6), ya que en esas condiciones se logra:

- 1) Disminuir la formación de impurezas en los polvos de ZnO.
- 2) Mejorar las propiedades ópticas, ya que aumenta la intensidad del pico formado en el intervalo UV.
- 3) Disminuir el grado de aglomeración de las partículas.
- 4) Obtener una morfología uniforme en toda la muestra.
- 5) Obtener una distribución de tamaños uniforme en toda la muestra.

Los nanocompuestos se realizarán entonces con el polvo de ZnO obtenido en la muestra 5, de pH igual a 12,73.

3.2.7. Rendimiento de la Reacción

Para conocer si el proceso de síntesis es viable, se calculó el rendimiento de la reacción para la muestra 5, y se obtuvo que el mismo era de 104,56%. Este leve aumento de la cantidad de polvo obtenido experimentalmente en relación al valor teórico, puede deberse al contenido de impurezas presentes en las muestras.

3.3. Caracterización de los Polvos de ZnO Obtenidos a partir de $\text{Zn(C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$.

3.3.1. Difracción de Rayos X

En la *Figura 3.5* se muestran los espectros de DRX de las nanopartículas de ZnO obtenidas a partir de $\text{Zn(C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$. Se observa que los picos que corresponden a los cristales de ZnO concuerdan con una estructura de tipo wurzita hexagonal (JPDS

Ficha N° 75-1526). Además se puede apreciar que a bajos pH (muestras 1 y 2) se forma hidroxiacetato ($Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2$ y $Zn_3(OH)_4(CH_3CO_2)_2$), mientras que a pH altos (muestras 3, 4 y 5) se forma $Zn(OH)_2$. En estas últimas tres muestras, de pH similares, puede observarse que la intensidad de los picos de ZnO y de $Zn(OH)_2$ disminuyen con el aumento del tiempo de sonicación, lo cual puede estar atribuido a un aumento de la temperatura, producto de este mayor tiempo de sonicación, que puede resultar en la formación de partículas nanoamorphas, como se explicó en el *Capítulo I*.

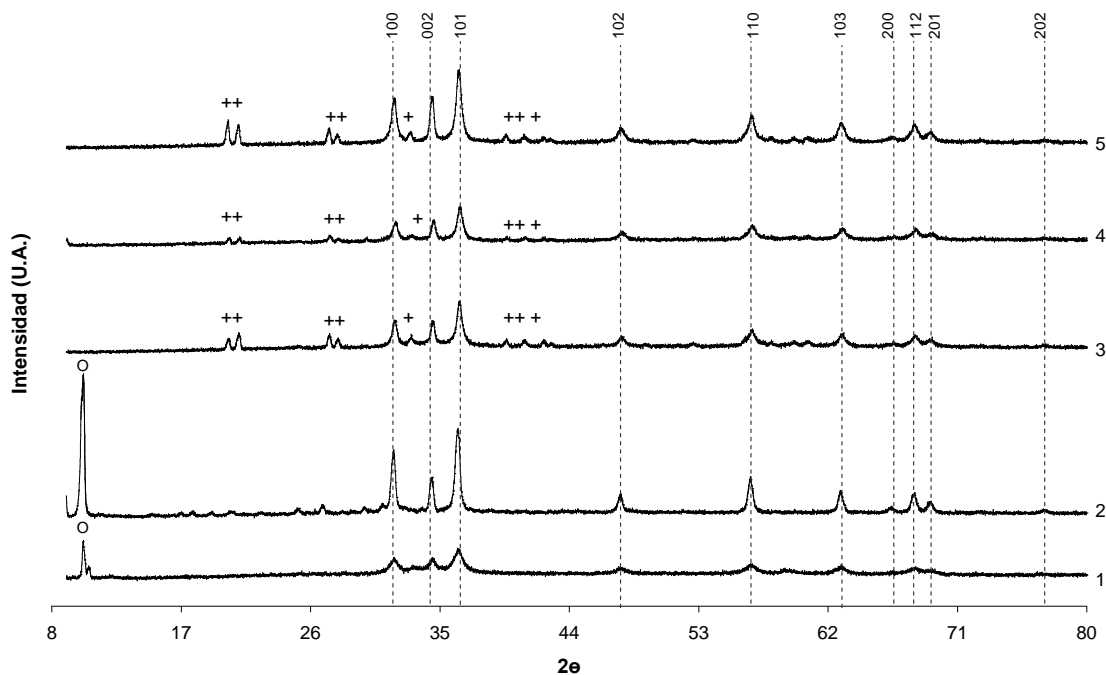


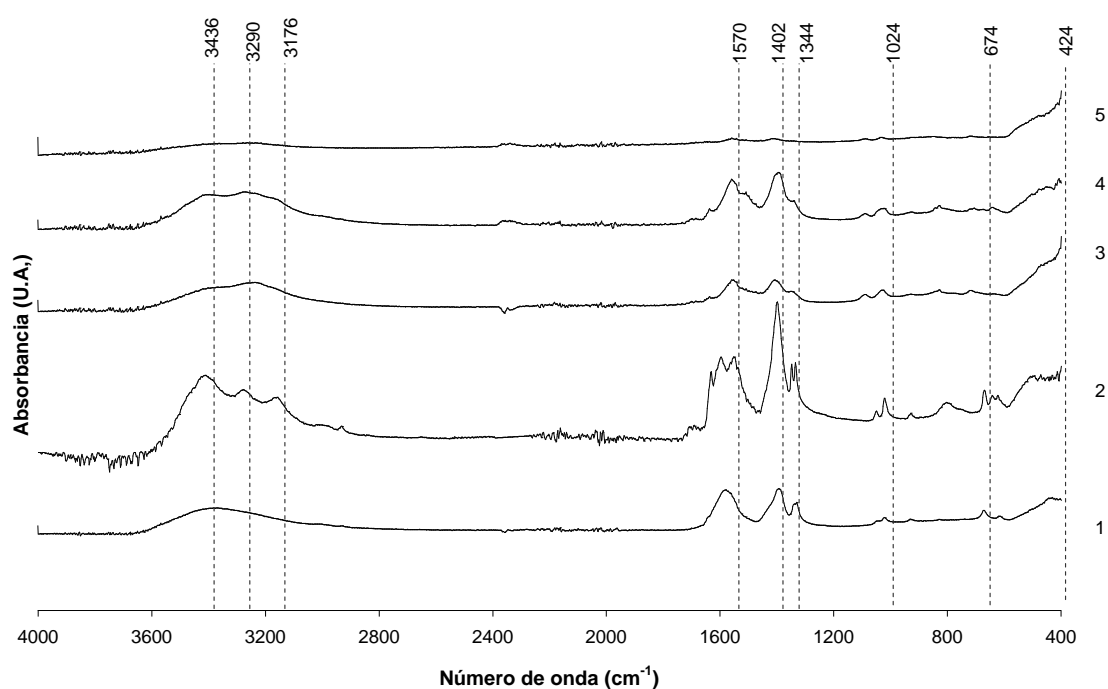
Figura 3.5. Curvas de DRX de los polvos de ZnO obtenidos a partir de $Zn(C_2H_3O_2)_2$. Los picos marcados con “+” corresponden al $Zn(OH)_2$, y los identificados con “o” corresponden a hidroxiacetato. (1) pH=9,02, tiempo de sonicación=15 min. (2) pH=11,14, tiempo de sonicación=15 min. (3) pH=12,54, tiempo de sonicación=30 min. (4) pH=12,54, tiempo de sonicación=45 min. (5) pH=12,61, tiempo de sonicación=15 min.

La ausencia de $Zn(OH)_2$ y la presencia de hidroxiacetato, a los menores valores de pH, podría indicar una mayor afinidad de los oxhidrilos por los grupos acetatos, mientras que la formación de $Zn(OH)_2$ a pH altos nuevamente está atribuida a que el $Zn(OH)_2$ se forma rápidamente, por ello al aumentar el tiempo de sonicación se observa que su concentración disminuye.

Los picos se vuelven más agudos con el aumento del pH de 9,02 a 11,14; lo cual indica una mejora en la cristalinidad del ZnO, mientras que a mayores aumentos esta variación no es apreciable. Por otro lado, los pequeños cambios en los valores del espaciamiento, d , revelan variaciones en el tamaño de las partículas y efectos cuánticos del tamaño [22].

3.3.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

En la *Figura 3.6* se muestran los espectros de FTIR de las nanopartículas obtenidas a partir de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$. Los picos posicionados entre 3388 y 3478 cm^{-1} , surgen de los grupos carbonatos bidentados. Las bandas cercanas a los 1543 y 1392 cm^{-1} , se producen debido a estiramientos simétricos y asimétricos de enlaces C-O de los grupos acetatos. Cerca de 1335 y 1018 cm^{-1} , se produce un aumento de la absorbancia debido a deformaciones y modos de oscilación de grupos metilo. Los picos alrededor de 677 cm^{-1} son típicos de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$ que no llegó a reaccionar. Por último, como se explicó anteriormente, entre 400 y 600 cm^{-1} se encuentra el pico correspondiente a ZnO, entre 3940 y 3680 cm^{-1} , las bandas asociadas a la presencia de agua retenida, y entre 3640 y 3200 cm^{-1} , las correspondientes a hidróxidos [26].



3.6. Curvas de FTIR de los polvos de ZnO obtenidos a partir de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$. (1) pH=9,02, tiempo de sonicación=15 min. (2) pH=11,14, tiempo de sonicación=15 min. (3) pH=12,54, tiempo de sonicación=30 min. (4) pH=12,54, tiempo de sonicación=45 min. (5) pH=12,61, tiempo de sonicación=15 min.

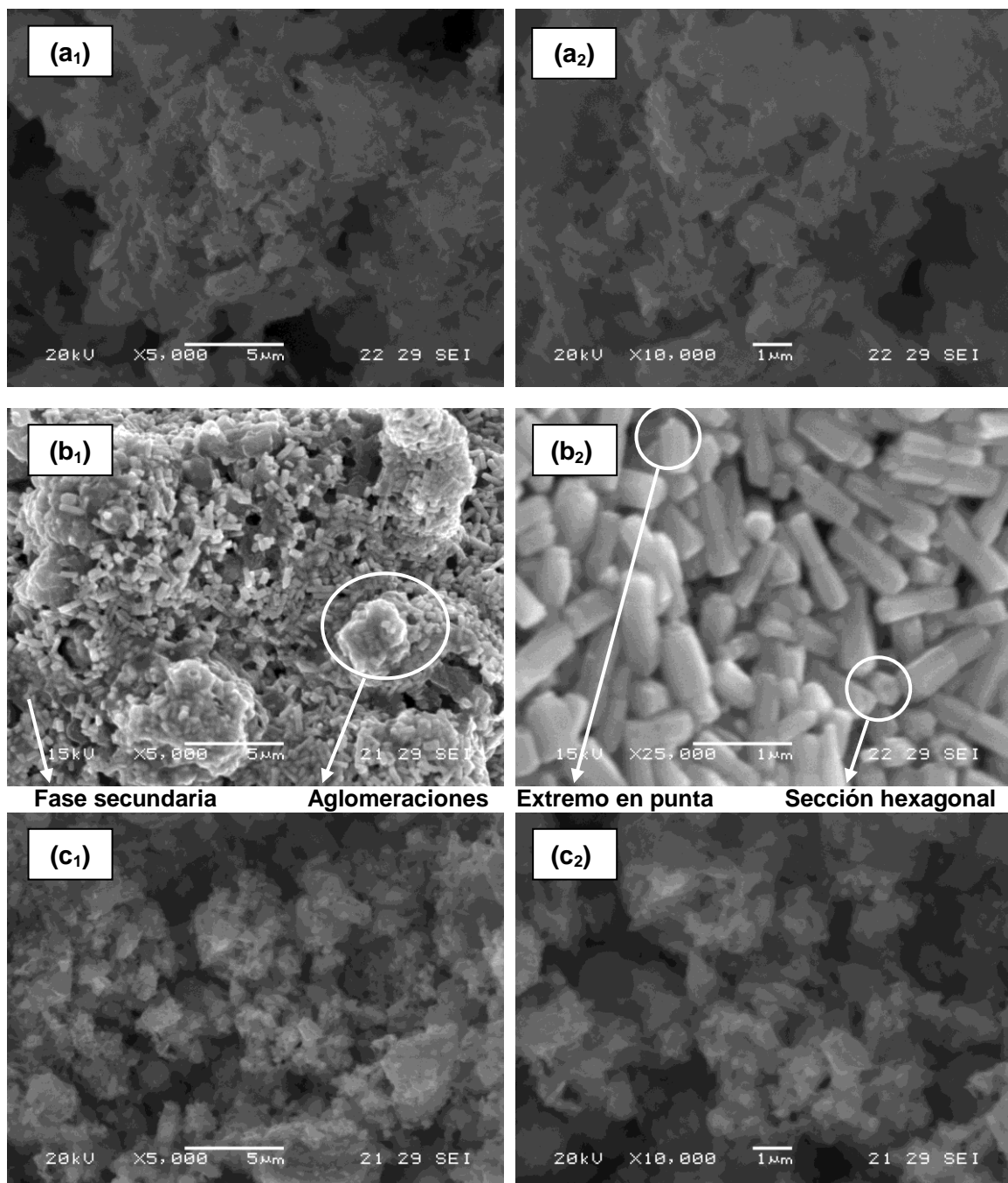
Los ensayos mostraron que el aumento del pH de reacción disminuye el contenido de impurezas, como se observa en la muestra 5 (pH = 12,61) donde los picos de las fases secundarias prácticamente no son observados.

En cuanto al efecto del tiempo de sonicación, su aumento produjo un incremento de la concentración de impurezas. Esta contradicción con los resultados obtenidos por DRX, seguramente se deba a que la técnica de FTIR analiza la

superficie de los polvos, mientras que la técnica de DRX analiza toda la muestra completa. Por lo tanto se verificará mediante ATG (Sección 3.3.4.) el contenido de impurezas en los polvos.

3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido

En la *Figura 3.7* se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM de los polvos molidos de ZnO obtenidos a partir de $Zn(C_2H_3O_2)_2$, de las cuales se verifica la formación de partículas del orden del nanómetro. Se observa que la variación del pH de reacción provoca cambios en la morfología de las muestras, como se resume en la *Tabla 3.2*.



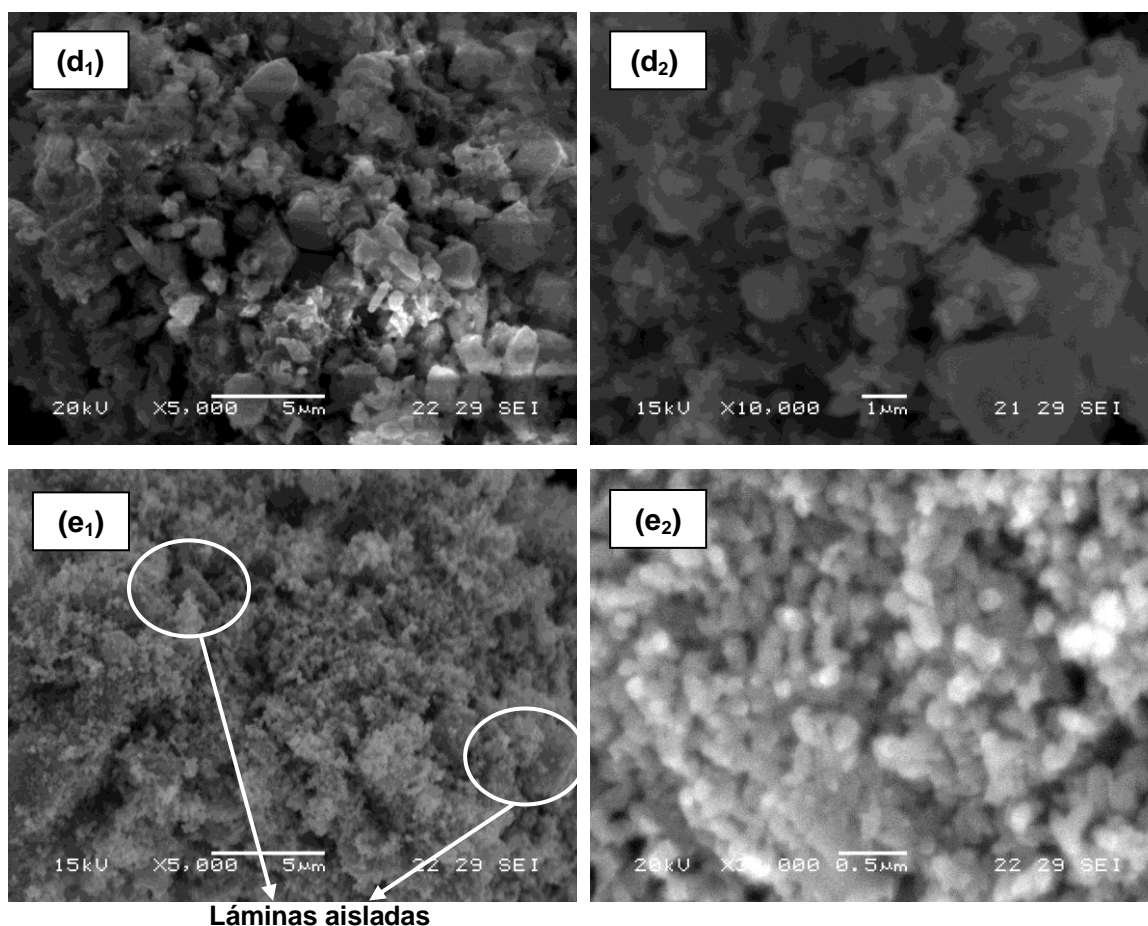


Figura 3.7. Micrografías de los polvos de ZnO obtenidos a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$. (a₁) y (a₂): pH=9,02, tiempo de sonicación=15 min. (b₁) y (b₂) pH=11,14, tiempo de sonicación=15 min. (c₁) y (c₂) pH=12,54, tiempo de sonicación=30 min. (d₁) y (d₂) pH=12,54, tiempo de sonicación=45 min. (e₁) y (e₂) pH=12,61, tiempo de sonicación=15 min.

Tabla 3.2. Morfología de las nanopartículas de ZnO en función del pH de reacción y los tiempos de sonicación.

Muestra	pH de reacción	Tiempo de sonicación (min)	Morfología
1	9,02	15	Láminas de geometría irregular Varillas de sección transversal hexagonal y extremos con punta.
2	11,14	15	Láminas y varillas
3	12,54	30	Láminas y varillas
4	12,54	45	Láminas y varillas
5	12,61	15	Varillas cortas y láminas aisladas

En la muestra 2 (pH = 11,14) se puede ver también la presencia de otra fase. Esto era de esperarse, ya que los resultados de caracterización mostraron un elevado contenido de impurezas en la muestra, lo cual produjo zonas con un elevado grado de

aglomeración en las muestras debido a que las impurezas presentes contienen grupos OH^- que favorecen la formación de uniones de tipo puente de hidrógeno.

Las morfologías obtenidas pueden estar nuevamente atribuidas a un mecanismo de protección de las unidades de crecimiento debido a la presencia de iones OH^- , como se explicó en la sección 3.2.3.

Se observa que las nanovarillas de sección transversal hexagonal (muestra 2) suelen presentar extremos en forma de punta. Un posible mecanismo de crecimiento para la formación de nanovarillas puede explicarse sobre la base de la estructura polar del ZnO [25]. Como se mencionó, el ZnO exhibe una estructura wurzita hexagonal que consiste de planos iones O^{2-} y Zn^{2+} coordinados tetraédricamente, apilados a lo largo del eje polar c . La coordinación tetraédrica produce propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas debido a la ausencia de simetría de inversión. Los iones de carga opuesta producen superficies Zn-(0001) cargadas positivamente y superficies O-(0001) cargadas negativamente, produciendo un momento dipolar normal y una polarización espontánea a lo largo del eje c , así como una variación en la energía superficial. Durante el proceso de síntesis, las unidades de crecimiento del ZnO son los complejos $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, lo que conduce a diferentes unidades de crecimiento de los planos: $V(0001) > V(0\ 1\ -1\ 0) > V(000\ -1)$.

Cuanto mayor es la velocidad de crecimiento, más rápida es la desaparición del plano. Por lo tanto, el plano (0001) es el que desaparece, y conduce a una forma de punta en el final del eje c . Sin embargo, el plano de menor velocidad de crecimiento se mantiene durante el proceso, lo cual conduce a una forma planar en el otro extremo del eje c . El crecimiento mencionado se muestra en la *Figura 3.8*.

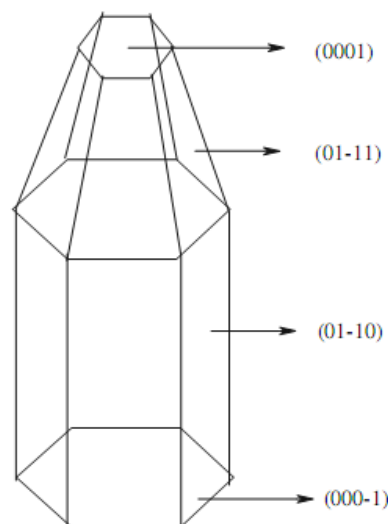


Figura 3.8. Crecimiento de nanovarillas con un extremo en forma de punta.

3.3.4. Análisis Termogravimétrico (ATG)

Debido a la alta cantidad de impurezas presentes en todas las muestras, se realizaron ensayos de ATG a modo de establecer una temperatura adecuada para un posterior tratamiento térmico de eliminación de impurezas. Los resultados de los ensayos se muestran en las Figuras 3.9-3.13.

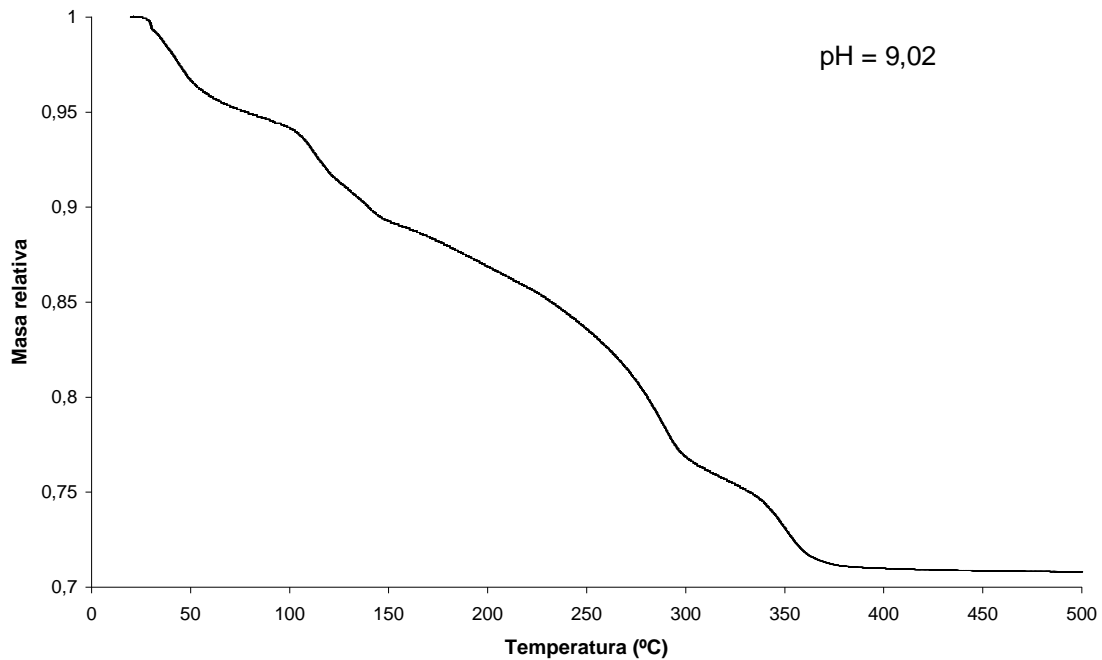


Figura 3.9. Curva de ATG obtenida para la muestra 1 de ZnO obtenido a partir de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$.

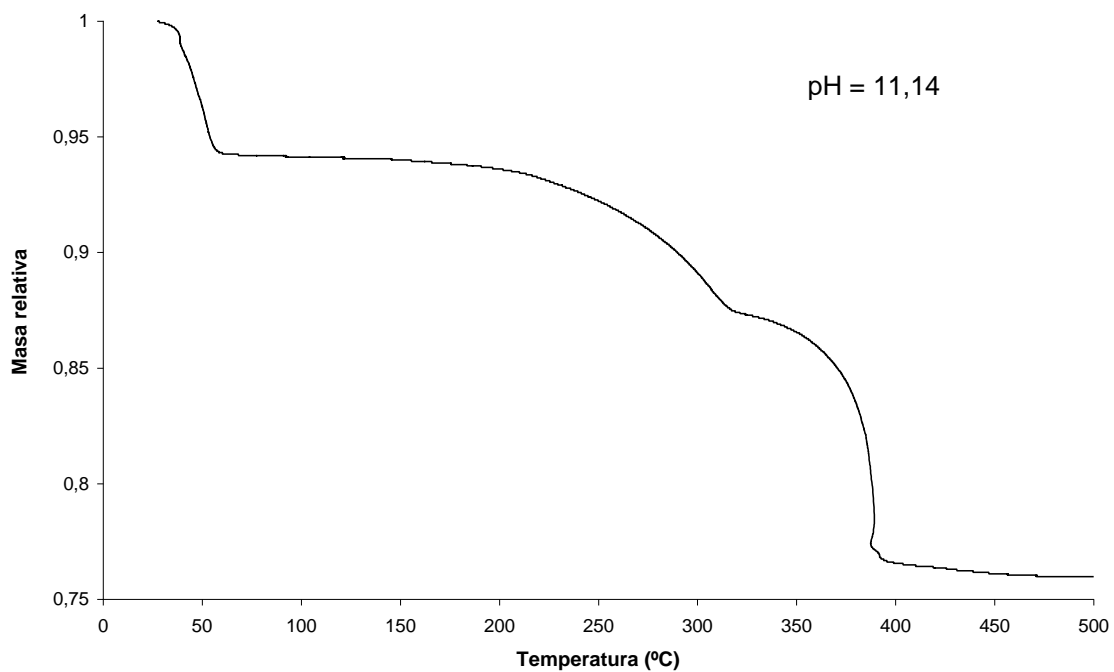


Figura 3.10. Curva de ATG obtenida para la muestra 2 de ZnO obtenido a partir de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$.

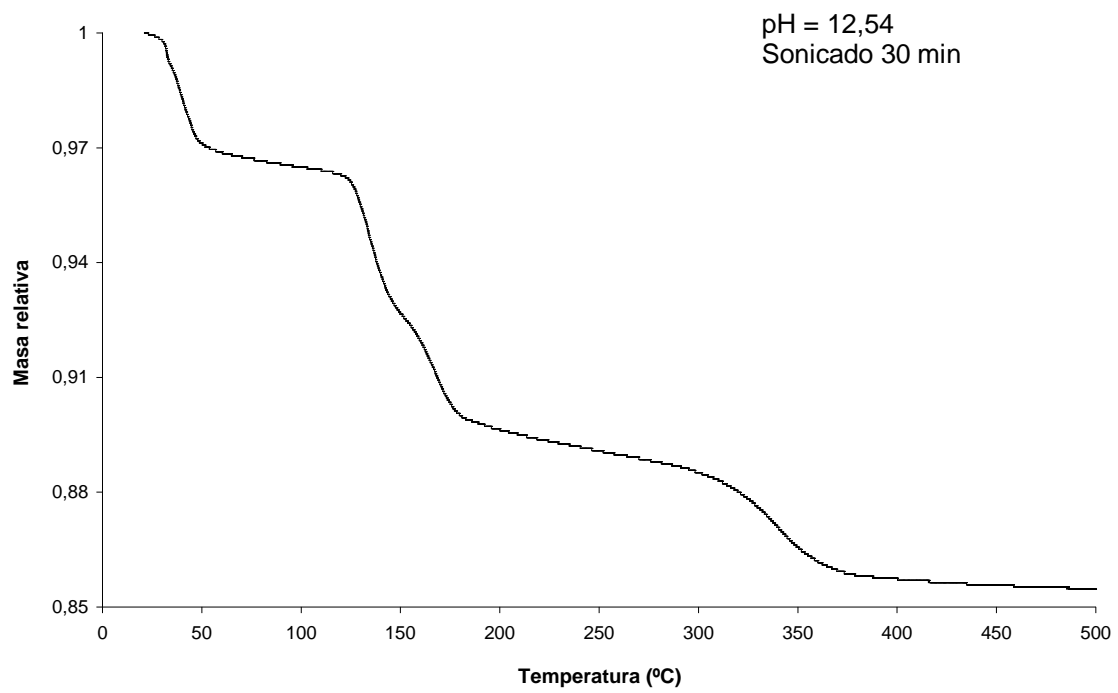


Figura 3.11. Curva de ATG obtenida para la muestra 3 de ZnO obtenido a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$.

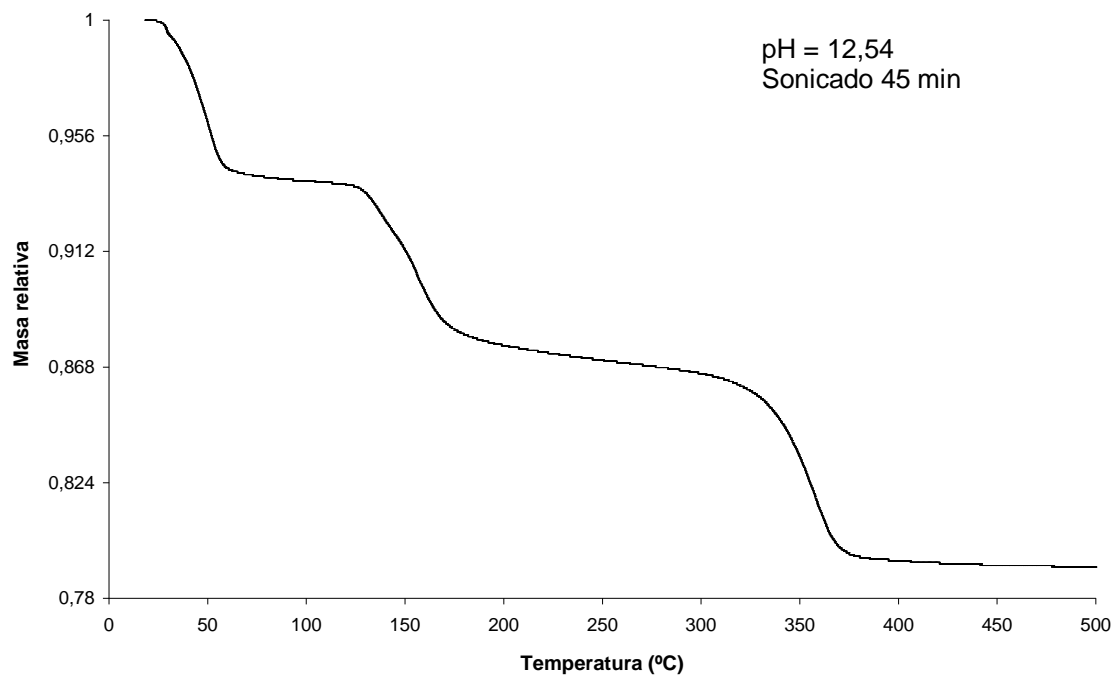


Figura 3.12. Curva de ATG obtenida para la muestra 4 de ZnO obtenido a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$.

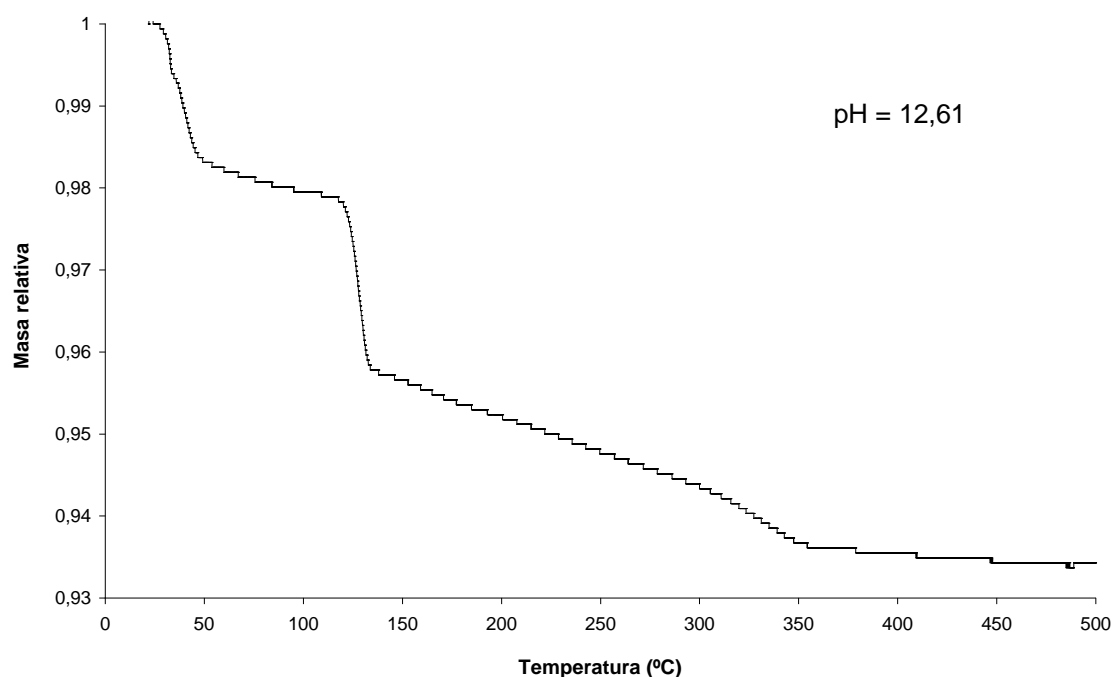


Figura 3.13. Curva de ATG obtenida para la muestra 5 de ZnO obtenido a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$.

De las gráficas se observa la presencia de distintas etapas que producen pérdidas de peso a aproximadamente 50, 200, 300 y 400°C, y que podrían corresponder a las descomposiciones de los hidroxiacetatos, $Zn(OH)_2$, y $Zn(C_2H_4O_2)_2$.

Se deduce que al aumentar el pH de reacción disminuye la concentración de impurezas en el sistema, ya que se reduce la pérdida de masa relativa de las muestras, y además desaparece una tercera impureza a 300°C que estaba presente en las muestras de menor pH (muestras 1 y 2). Sin embargo, no sucede lo mismo con el aumento del tiempo de sonicación, como se muestra en la *Tabla 3.3*, donde al aumentar el tiempo de aplicación de ondas ultrasónicas, la cantidad de impurezas aumenta, como indicaron los demás ensayos de FTIR realizados.

Tabla 3.3. Pérdida de masa relativa en función del pH de reacción y el tiempo de sonicación.

Muestra	pH de reacción	Tiempo de sonicación (min)	Pérdida de masa relativa
1	9,02	15	0,292
2	11,14	15	0,240
3	12,54	30	0,145
4	12,54	45	0,208
5	12,61	15	0,066

A partir de los resultados obtenidos mediante el análisis térmico diferencial se realizaron tratamientos térmicos a aquellas temperaturas donde se producían

disminuciones en los pesos de las muestras. Para las muestras 1 y 2 se realizaron tratamientos a 50, 200, y 300°C durante 15 min cada uno, y a 400°C durante 30 min. Para las muestras 3, 4 y 5, durante 15 min a 50 y 200°C, y durante 30 min a 400°C.

Luego de cada tratamiento térmico se analizaron las muestras mediante DRX y FTIR. Los resultados se muestran en las Figuras 3.14 - 3.23.

Difracción de Rayos X de las Muestras Tratadas Térmicamente

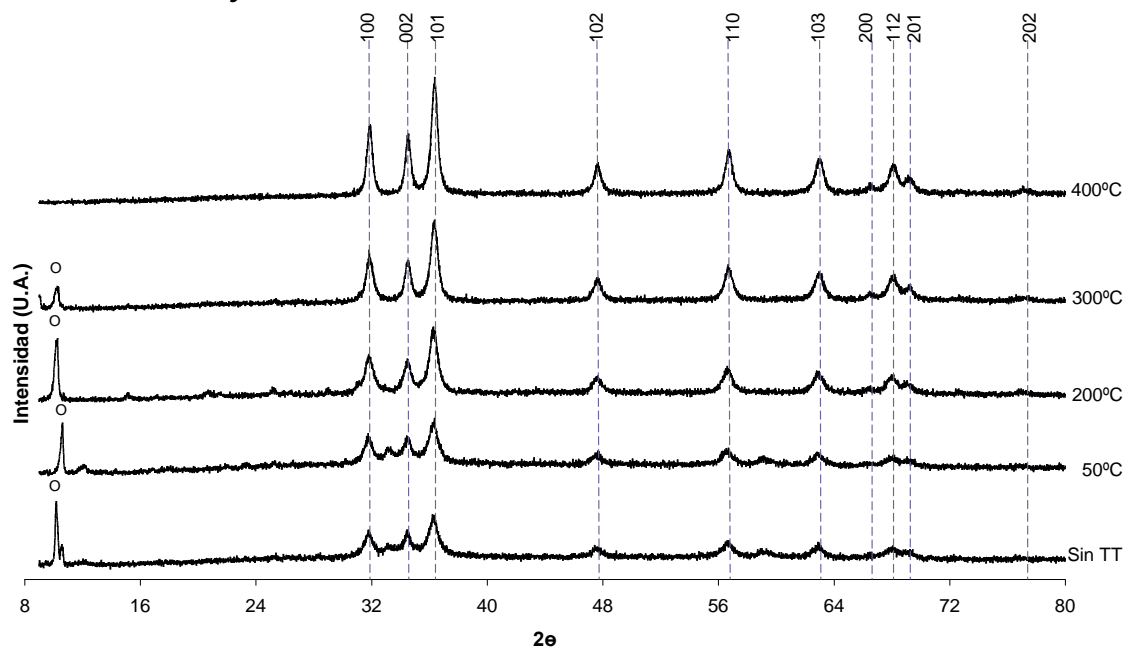


Figura 3.14. Curvas de DRX para la muestra 1 de pH=9,02 tratada a diferentes temperaturas. Los picos marcados con "o" corresponden a hidroxiaacetato.

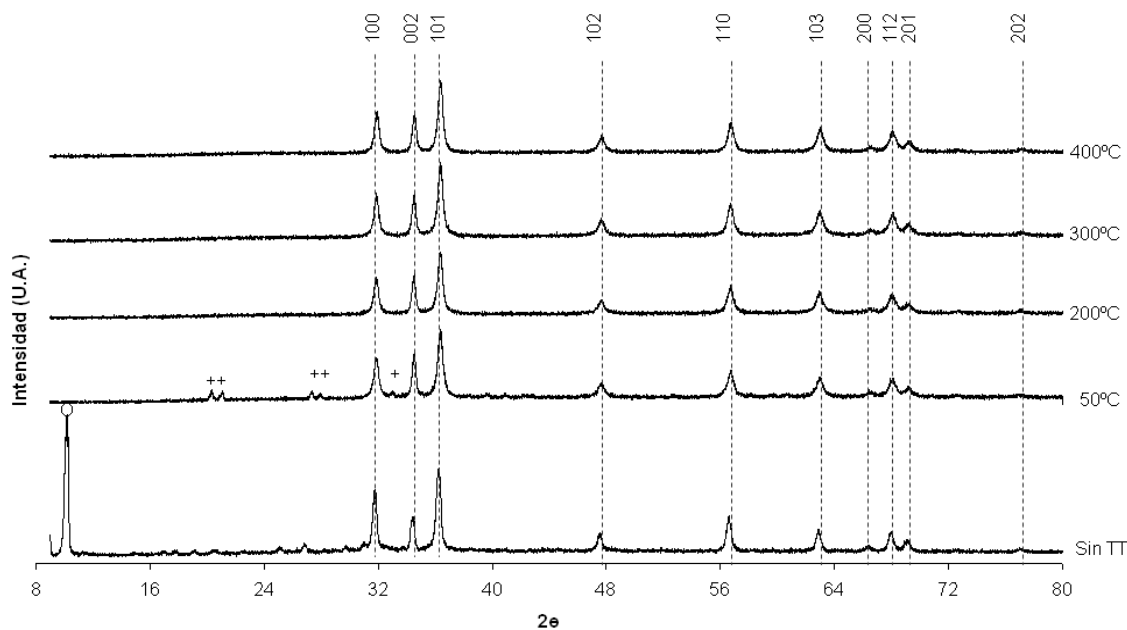


Figura 3.15. Curvas de DRX para la muestra 2 de pH=11,14 tratada a diferentes temperaturas. Los picos marcados con "+" corresponden al $Zn(OH)_2$, y los identificados con "o" corresponden a hidroxiaacetato.

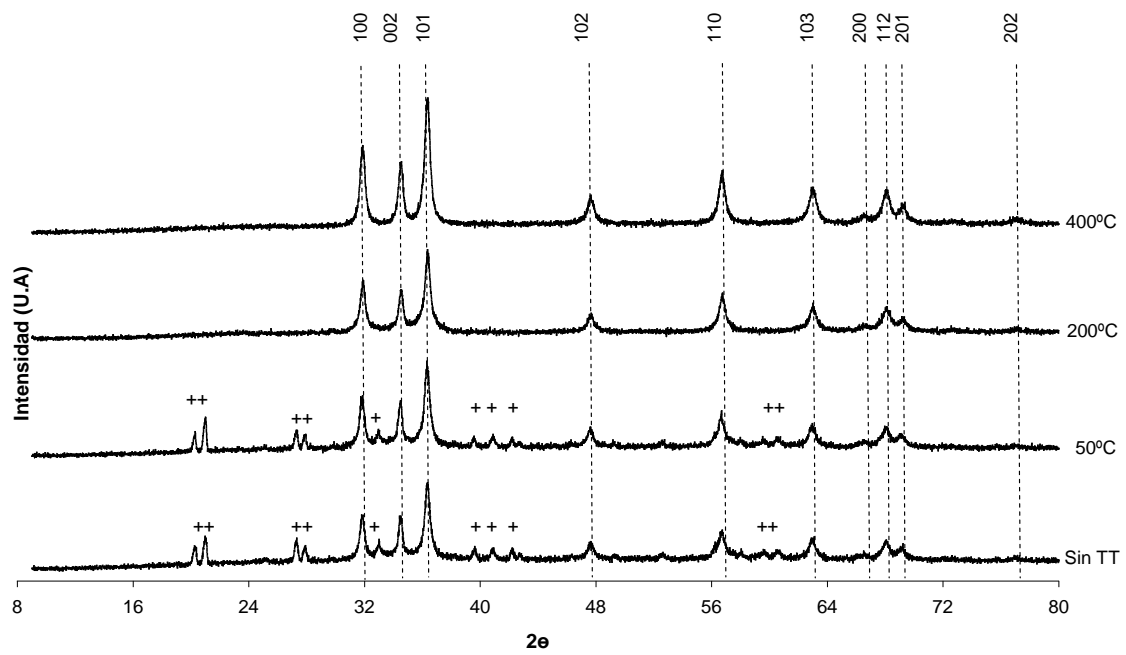


Figura 3.16. Curvas de DRX para la muestra 3 de pH=12,54 y sonicada durante 30 min, tratada a diferentes temperaturas. Los picos marcados con “+” corresponden al Zn(OH)₂.

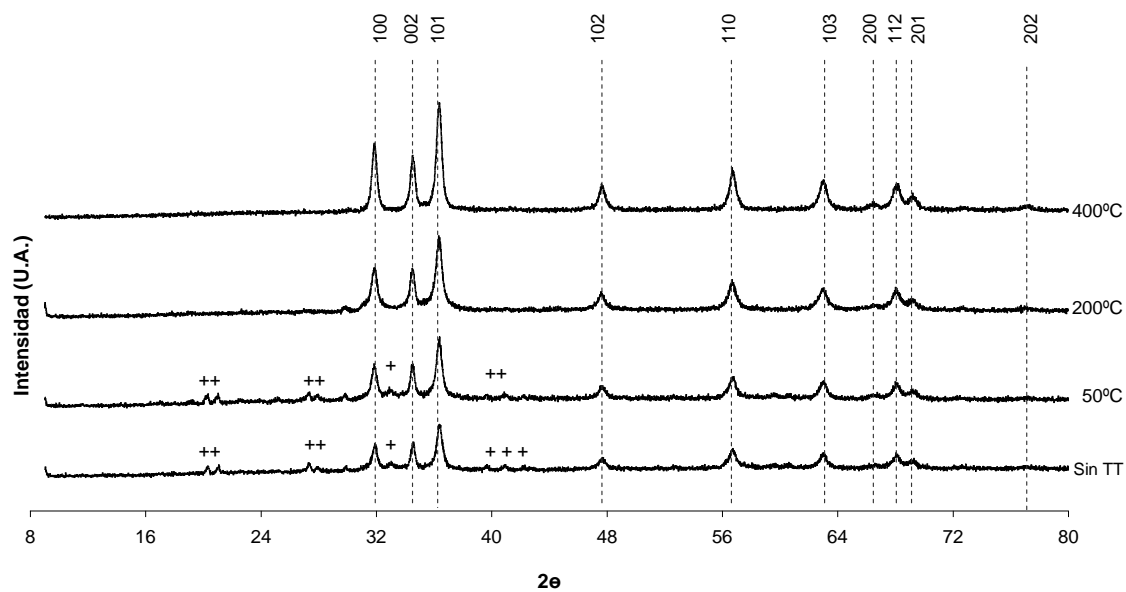


Figura 3.17. Curvas de DRX para la muestra 4 de pH=12,54 y sonicada durante 45 min, tratada a diferentes temperaturas. Los picos marcados con “+” corresponden al Zn(OH)₂.

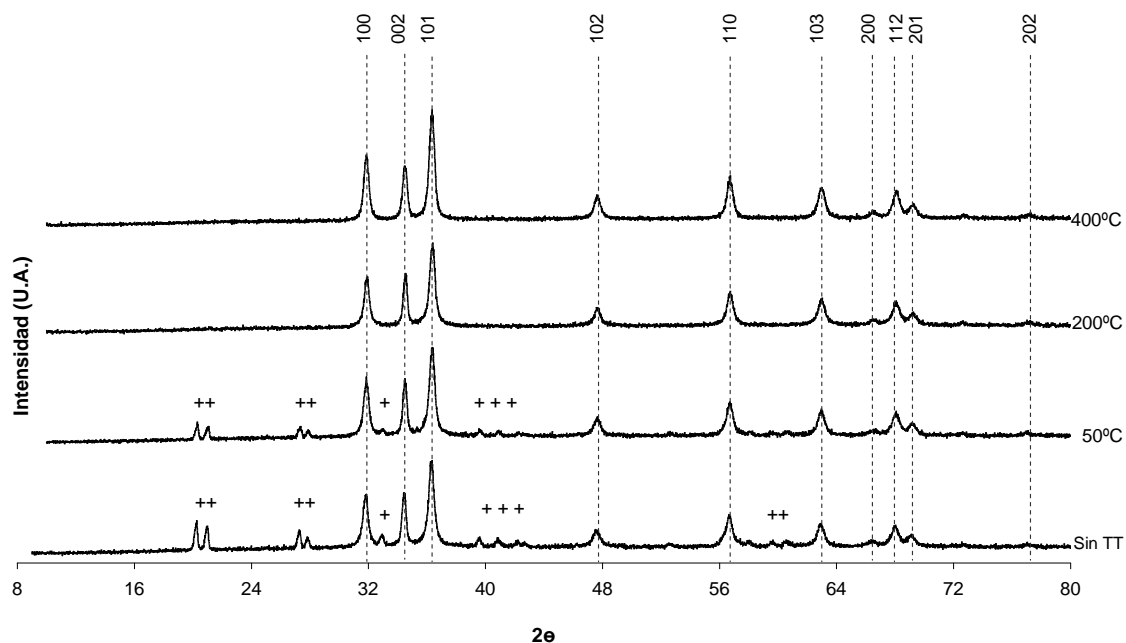


Figura 3.18. Curvas de DRX para la muestra 5 de pH=12,61 y tratada a diferentes temperaturas. Los picos marcados con “+” corresponden al Zn(OH)₂.

En la *Figura 3.14* (muestra 1), se observa que luego de cada tratamiento térmico se reduce la concentración de hidroxiacetato en la muestra. Sin embargo, no es hasta después de un tratamiento a 400°C, que sólo se detecta ZnO por este método.

En el caso de la muestra 2 (*Figura 3.15*), el hidroxiacetato ya desaparece luego del primer tratamiento térmico a 50°C. En cuanto al Zn(OH)₂, se puede observar que para las muestras 2, 3, 4, y 5, (*Figuras 3.15, 3.16, 3.17 y 3.18*) éste desaparece luego de un tratamiento térmico a 200°C, mientras que al tratarlas a 50°C no se observó una disminución apreciable de la intensidad de sus picos. Esto se debe a que el Zn(OH)₂ se descompone a una temperatura de 125°C.

Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier de las Muestras Tratadas Térmicamente

En la *Figura 3.19* se observa una disminución en la intensidad de la banda correspondiente a los oxhidrilos, la cual desaparece luego del tratamiento a 400°C. Asimismo disminuyen las bandas ubicadas en 1592, 1033 y 677 cm⁻¹, que corresponden a enlaces C-O, grupos metilos, y grupos acetato, respectivamente. Finalmente, luego del tratamiento térmico a 400°C, se observa que la banda ubicada a 1400 cm⁻¹, que corresponde a otro modo de los enlaces C-O, aún perdura en la muestra.

En la *Figura 3.20* se observa que el contenido de impurezas disminuye notoriamente en cada etapa de calentamiento, lográndose una muestra de alta pureza aún a bajas temperaturas de tratamiento.

En las curvas de la *Figura 3.21* se puede apreciar que con un tratamiento a 50°C se logra eliminar los grupos metilo, y recién luego de ser calentadas a 400°C es posible eliminar las bandas correspondientes al carbonato bidentado, a los oxhidrilos, quedando sólo un modo de enlaces C-O.

En la *Figura 3.22* no se observa un cambio apreciable en las intensidades de las bandas sino hasta realizarse el último tratamiento térmico a 400°C, donde continúan permaneciendo las bandas asociadas a grupos metilos.

Por último, en la *Figura 3.23* se aprecia que los picos disminuyen con cada tratamiento térmico, pero que aún luego de tratarlas a 400°C permanecen las bandas propias al carbonato bidentado, y a grupos metilos.

Al comparar los resultados de las muestras 3 y 4 y 5, de pH similares, se puede deducir que el incremento del tiempo de sonicación disminuye la pureza de las muestras, por eso se cree que existe un tiempo óptimo en el proceso que se encuentra a los 15 minutos o por debajo.

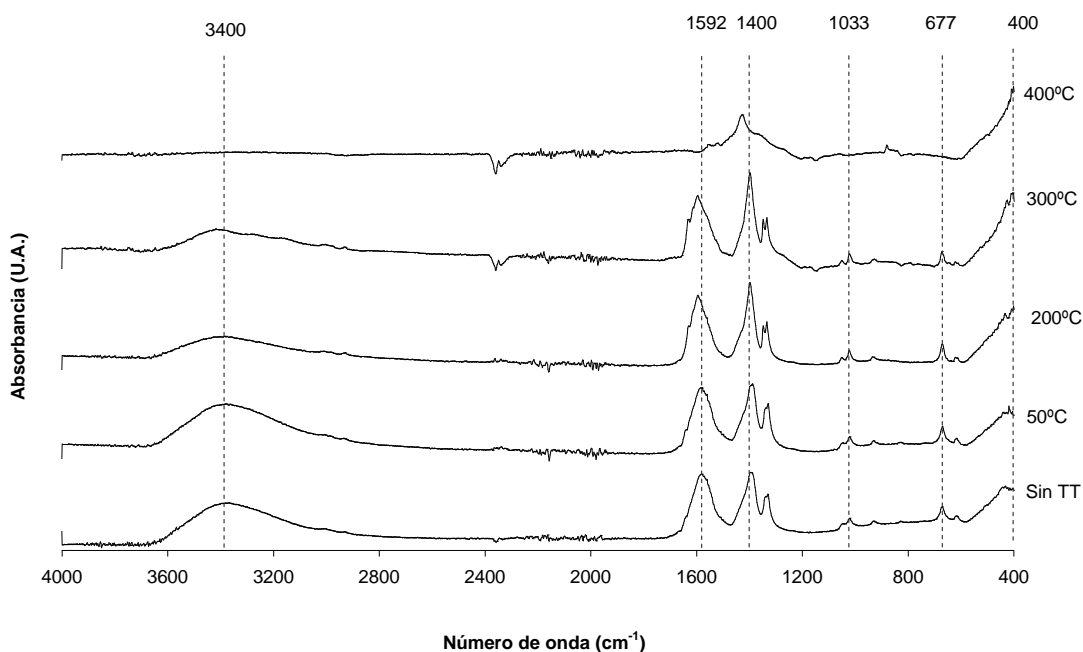


Figura 3.19. Curvas de FTIR para la muestra 1 de pH=9,02 y tratada a diferentes temperaturas.

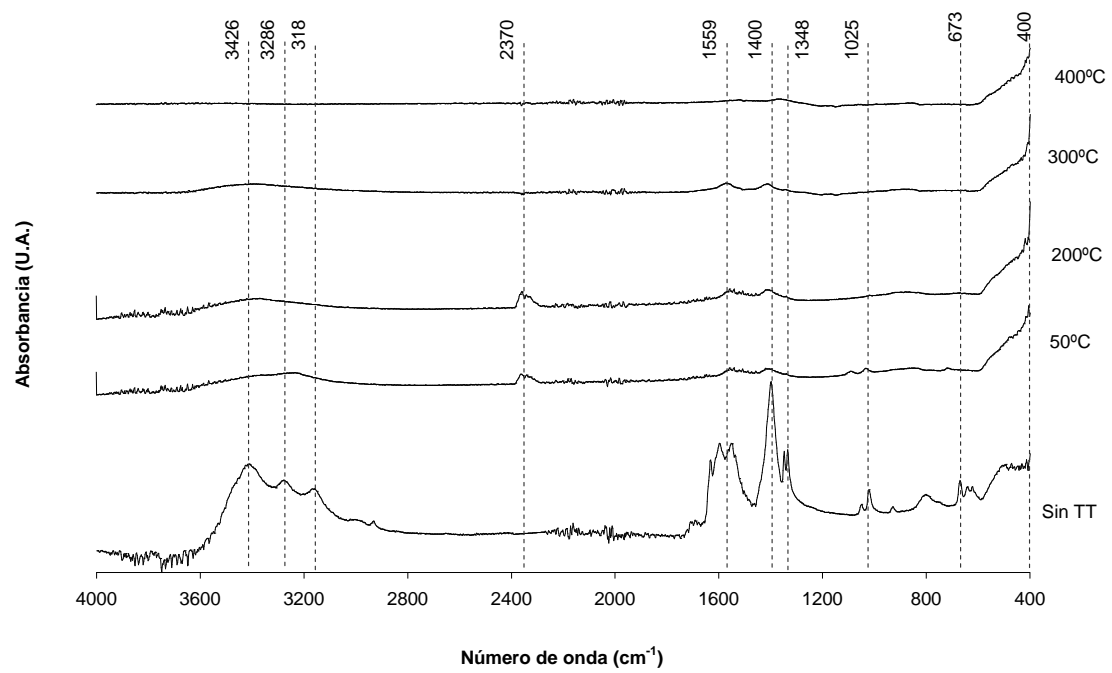


Figura 3.20. Curvas de FTIR para la muestra 2 de pH=11,14 y tratada a diferentes temperaturas.

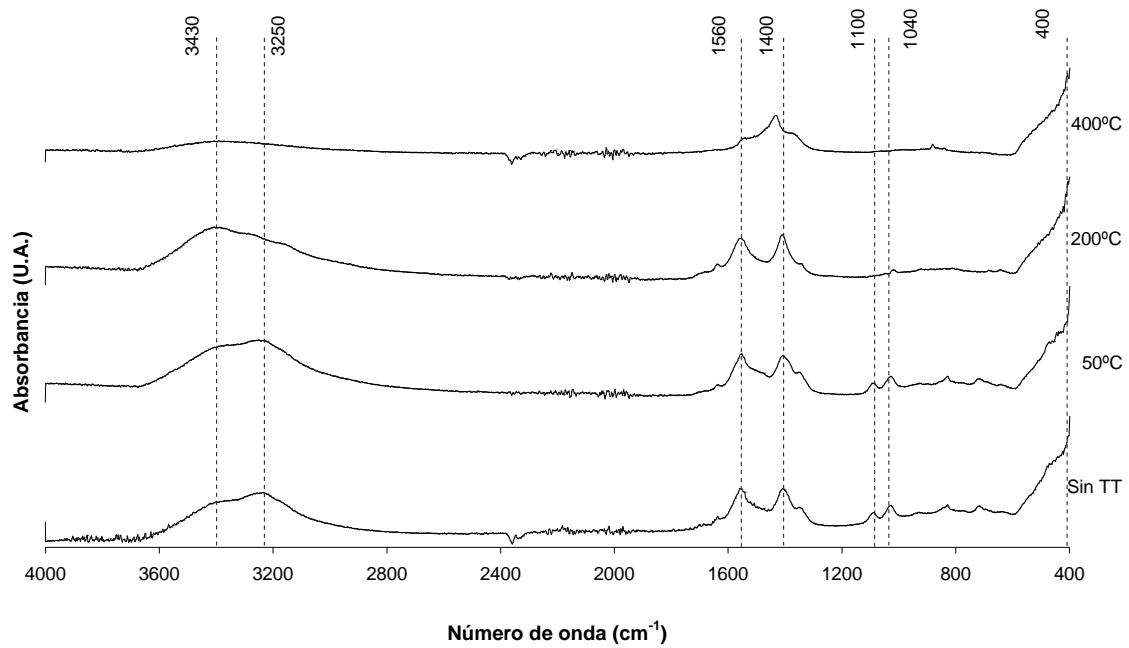


Figura 3.21. Curvas de FTIR para la muestra 3 de pH=12,54 y sonicada durante 30 min, tratada a diferentes temperaturas.

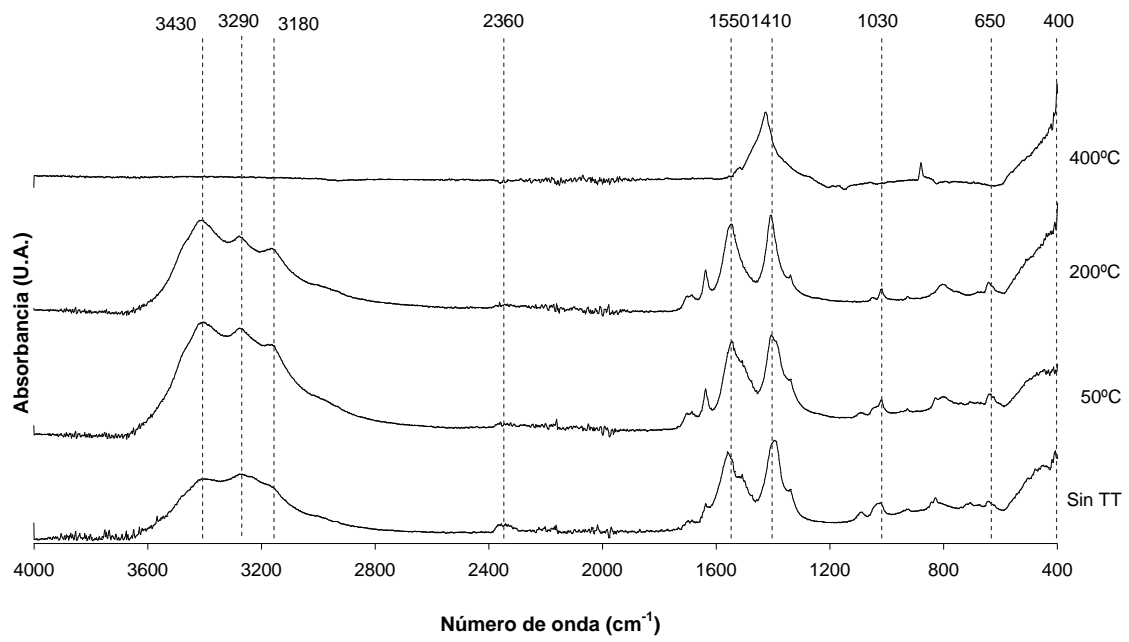


Figura 3.22. Curvas de FTIR para la muestra 4 de pH=12,54 y sonicada durante 45 min, tratada a diferentes temperaturas.

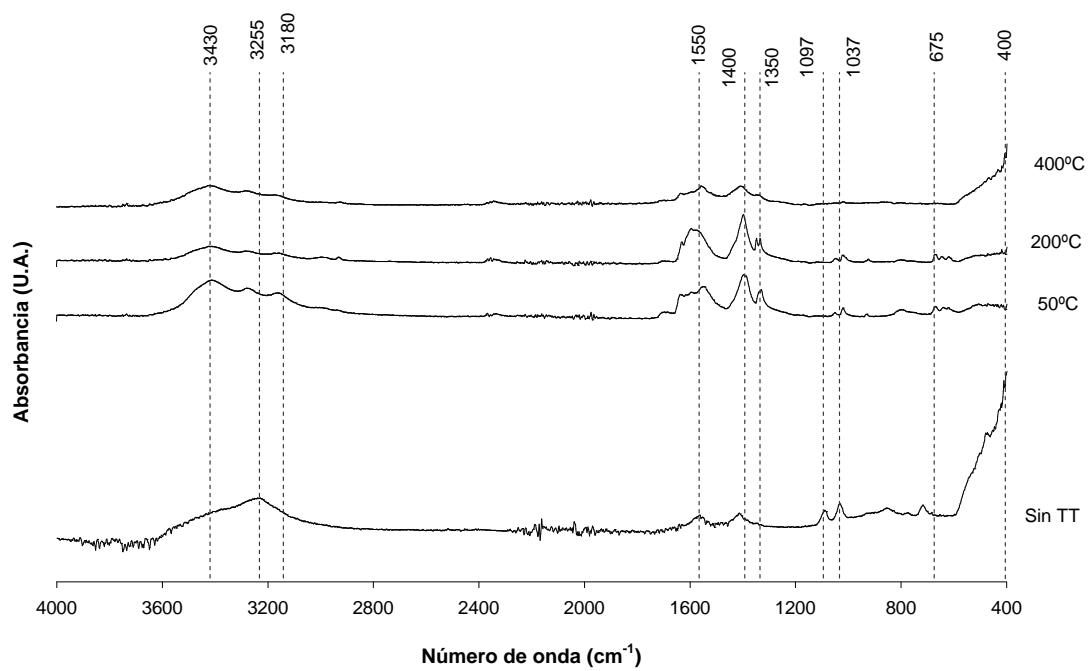
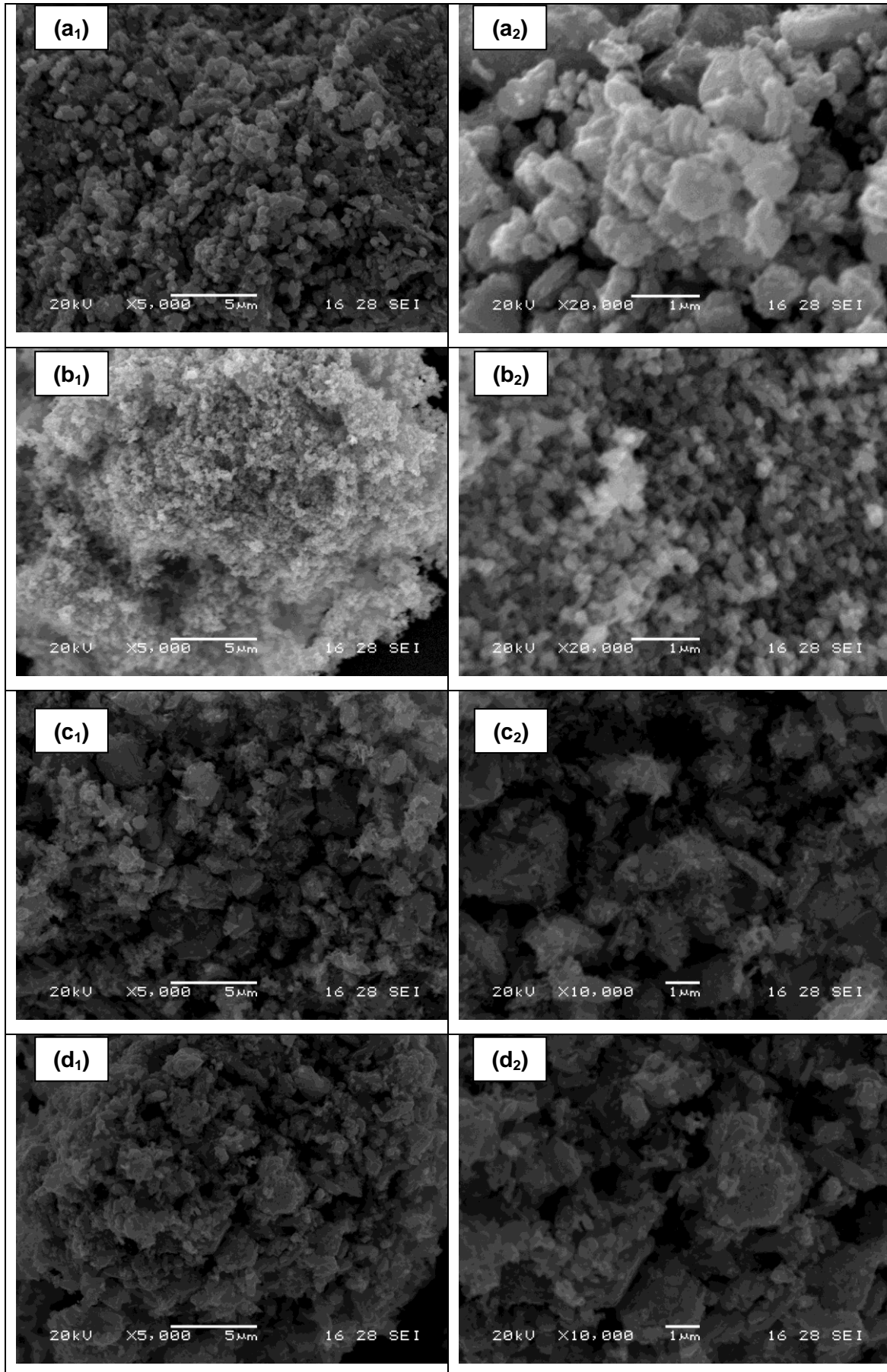


Figura 3.23. Curvas de FTIR para la muestra 5 de pH=12,61 y tratada a diferentes temperaturas.

Microscopía electrónica de barrido de las muestras tratadas térmicamente



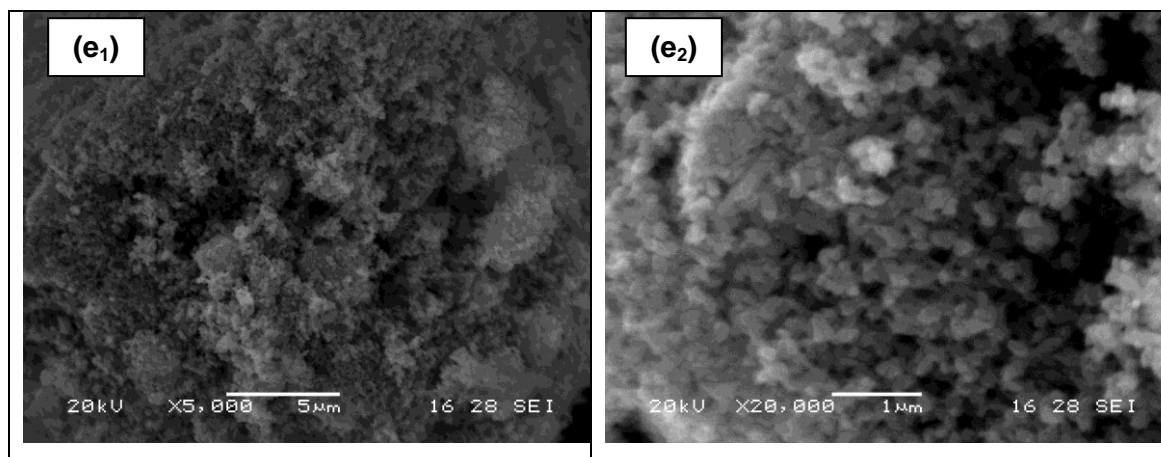


Figura 3.24. Micrografías de los polvos de ZnO obtenidos a partir de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ y tratados térmicamente a 400°C . (a_1) y (a_2): pH=9,02, tiempo de sonicación=15 min. (b_1) y (b_2) pH=11,14, tiempo de sonicación=15 min. (c_1) y (c_2) pH=12,54, tiempo de sonicación=30 min. (d_1) y (d_2) pH=12,54, tiempo de sonicación=45 min. (e_1) y (e_2) pH=12,61, tiempo de sonicación=15 min.

Tabla 3.4. Morfología de las nanopartículas de ZnO tratadas térmicamente a 400°C en función del pH de reacción y los tiempos de sonicación.

Muestra	pH de reacción	Tiempo de sonicación (min)	Morfología antes del tratamiento térmico	Morfología luego del tratamiento térmico a 400°C
1	9,02	15	Láminas de geometría irregular	Láminas de geometría irregular y amplia distribución de tamaños
2	11,14	15	Varillas de sección transversal hexagonal	Partículas de forma irregular Láminas y varillas.
3	12,54	30	Láminas y varillas	Amplia distribución de tamaños. Presencia de aglomerados. Láminas y varillas.
4	12,54	45	Láminas y varillas	Amplia distribución de tamaños. Presencia de aglomerados.
5	12,61	15	Varillas cortas y láminas aisladas	Varillas cortas

En la *Figura 3.24* se muestran las micrografías de los polvos de ZnO tratados térmicamente a 400°C , y en la *Tabla 3.4*, se describen los cambios morfológicos de las muestras luego del tratamiento. Se observa que en general los tamaños de las partículas disminuyeron. Sin embargo, las muestras que contenían láminas (muestras 1, 3 y 4), generaron una amplia distribución de tamaños luego del tratamiento térmico.

Este efecto puede atribuirse al crecimiento de algunas partículas por el tratamiento térmico, lo cual se encuentra ligado a la energía superficial de las partículas luego de la descomposición de las impurezas presentes.

3.3.5. Medición de Área Superficial (Método BET)

En la *Tabla 3.5* se presenta la variación del área B.E.T con el pH de reacción para cada muestra de ZnO obtenida a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$ y tratada a 400°C. Se observa que en general el área superficial disminuye con el aumento del pH, a excepción de la muestra sintetizada a pH = 12,54 y sonicada durante 30 min (muestra 3), la cual resultó ser mayor a todas las demás. Nuevamente, como ocurrió con los polvos obtenidos a partir de $Zn(SO_4)$, debido a problemas de aglomeración de los polvos, los resultados obtenidos por el método B.E.T. no ofrecen valores confiables a los efectos de caracterización de las partículas.

Tabla 3.5. Variación del área B.E.T. de los polvos de ZnO obtenidos a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$ y tratados a 400°C.

Muestra	pH de reacción	Tiempo de sonicación (min)	Área B.E.T. (m ² /g)
1	9,02	15	16,3
2	11,14	15	11,2
3	12,54	30	18,7
4	12,54	45	10,5
5	12,61	15	10,4

3.3.6. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

En la gráfica de la *Figura 3.25* se representan los espectros de UV-Visible para las muestras de ZnO obtenidas a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$ y tratadas a 400°C, donde se observa que para las muestras 2 y 5 la absorbancia en el espectro visible es más baja en comparación a las demás muestras, y más alta en el espectro UV, donde se produce un pico más agudo. Este cambio puede deberse a la morfología y a la presencia de ZnO puro, tal como se comprobó mediante DRX y FTIR.

Las demás muestras presentan un pico más ensanchado, y la absorbancia tanto en el espectro visible como en el UV aumenta con el pH de la mezcla de reacción. Además el incremento del tiempo de sonicación produjo una disminución de la absorbancia en todo el espectro UV-Vis, lo cual puede deberse al mayor contenido de impurezas que presentaba esa muestra.

En cuanto a los picos de absorbancia se presentan todos a iguales longitudes de onda (379 nm), lo cual indica que el tamaño de las partículas de ZnO en las distintas muestras debiera ser parecido.

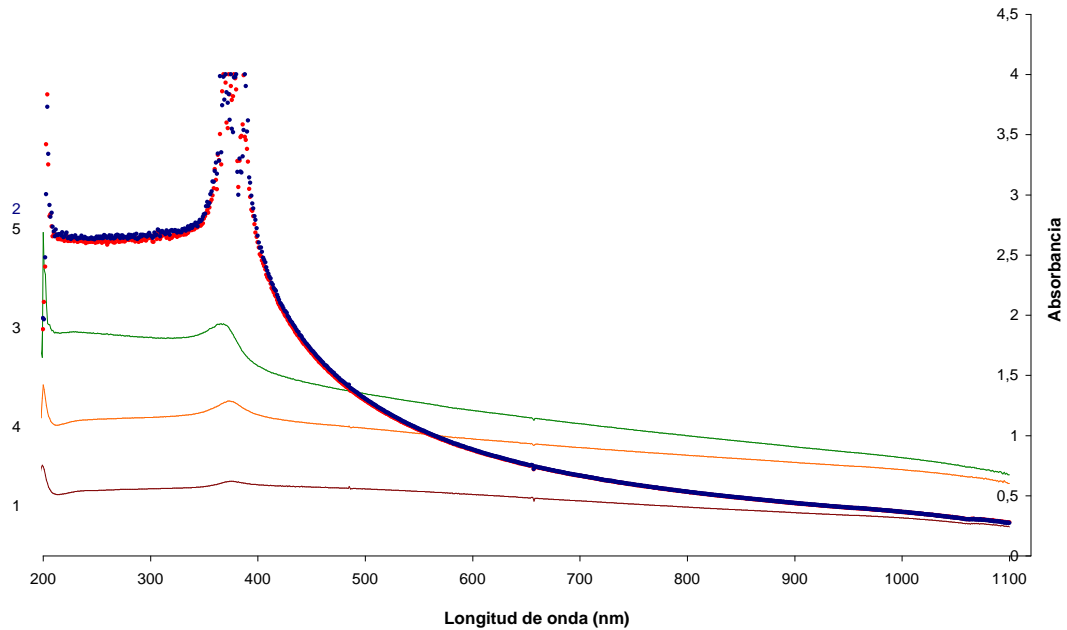


Figura 3.25. Espectro de absorbanca UV-V de los polvos de ZnO obtenidos a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$ y tratados a $400^\circ C$. (1): pH=9,02, tiempo de sonicación=15 min. (2)pH=11,14, tiempo de sonicación=15 min. (3) pH=12,54, tiempo de sonicación=30 min. (4) pH=12,54, tiempo de sonicación=45 min. (5) pH=12,61, tiempo de sonicación=15 min.

3.3.7. Conclusiones Parciales

Se decide entonces utilizar nanopartículas de ZnO sintetizadas a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$ a pH=11,14 y tratadas térmicamente a $400^\circ C$, ya que con esas condiciones se logra:

- 1) Bajo contenido de impurezas.
- 2) Morfología uniforme y diferente a la utilizada en la elaboración de compuestos con ZnO obtenido a partir de $Zn(SO_4)$.
- 3) Propiedades ópticas mejoradas debido a que se produce un pico más agudo de absorbanca en el intervalo UV-Visible.
- 4) Tamaño pequeño y uniforme de las partículas.

3.3.8. Síntesis y Caracterización de las Nanopartículas de ZnO Utilizadas para la Elaboración de Nanocompuestos

De manera similar a como se procedió para la síntesis de las muestras de ZnO, se realizó una partida, de mayor masa, comenzando con una mezcla de reacción de pH = 11,13. En las Figuras 3.26 y 3.27 se muestran los resultados de los ensayos de

DRX y FTIR de las nanopartículas tratadas térmicamente a 400°C, y se comparan con la muestra 2, de pH igual a 11,14.

De la *Figura 3.26* se puede apreciar que los espectros de DRX dieron muy similares para ambas muestras, obteniéndose ZnO de estructura tipo wurzita de alta pureza. En la *Figura 3.27* se puede observar que el pico correspondiente a ZnO (400 cm^{-1}) posee alta intensidad para la muestra 6, lo cual indica que la muestra posee pureza alta. Sin embargo se detectó la presencia aún de acetato (1400 cm^{-1} , y una banda ancha alrededor de los 675 cm^{-1}).

Difracción de Rayos X y Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

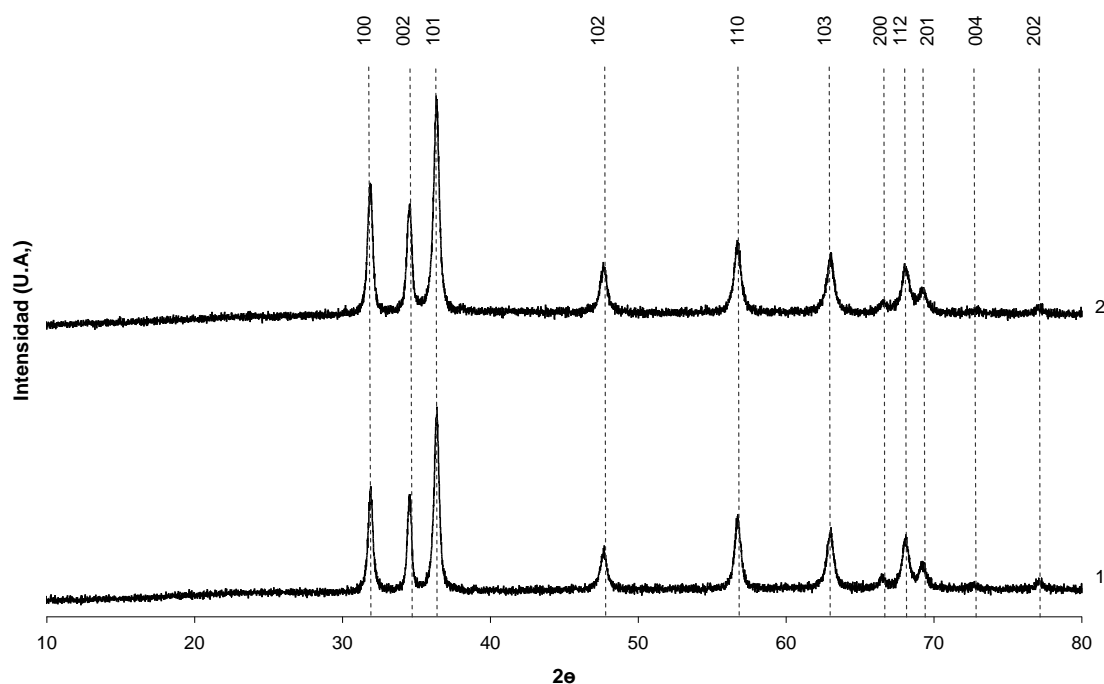


Figura 3.26. Curvas de DRX de los polvos de ZnO tratados térmicamente a 400°C. (1) Muestra 2: pH=11,14. (2) Muestra 6: pH=11,13

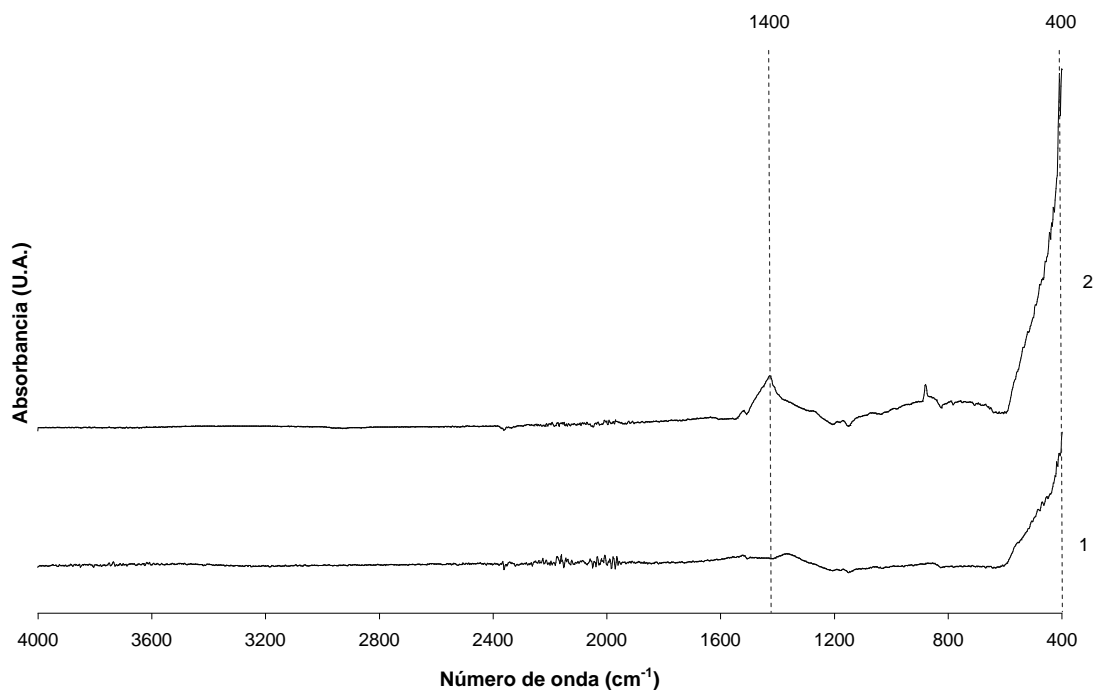


Figura 3.27. Curvas de FTIR de los polvos de ZnO tratados térmicamente a 400°C. (1) Muestra 2: pH=11,14. (2) Muestra 6: pH=11,13

Rendimiento de la Reacción

Para conocer si el proceso de síntesis es viable, se calculó el rendimiento reacción para la muestra 6, y se obtuvo un valor medio de 128,78%. Este gran aumento de la cantidad de polvo obtenido experimentalmente en relación al valor teórico, puede deberse al alto contenido de impurezas que presentaba la muestra antes de realizársele el tratamiento térmico.

Microscopía Electrónica de Barrido

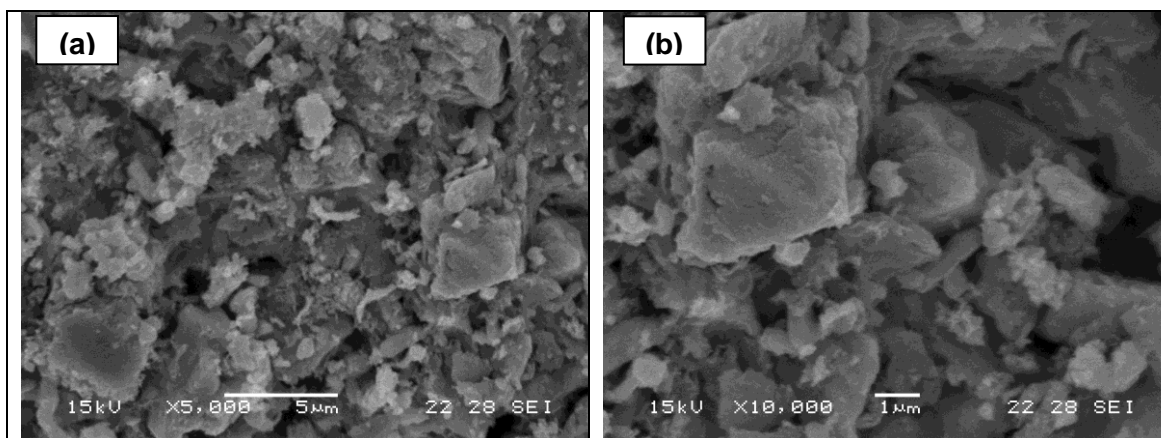


Figura 3.28. Micrografías de las nanopartículas de ZnO obtenidas a partir de $Zn(C_2H_3O_2)_2$ para la elaboración de los compuestos y tratadas térmicamente a 400°C. (a) 5000X. (b) 10000X.

Las micrografías (*Figura 3.28*) mostraron que se obtuvieron nanoláminas y nanovarillas de ZnO con amplia distribución de tamaños y aglomerados grandes. Este cambio en la morfología en comparación con la muestra 2, demuestra que el cambio de escala para trabajar con una masa 8 (ocho) veces mayor afecta la morfología final de las partículas.

Espectroscopía Ultravioleta-Visible

En la *Figura 3.29* se muestran los resultados de los ensayos de UV-Visible. Nuevamente la absorbancia resulta mayor al compararla con las demás muestras, y presenta un pico en el intervalo UV, a 377 nm. Su comportamiento en el espectro UV-Vis es similar al de la muestra 4, de pH = 12,54 y sonicada durante 45 min.

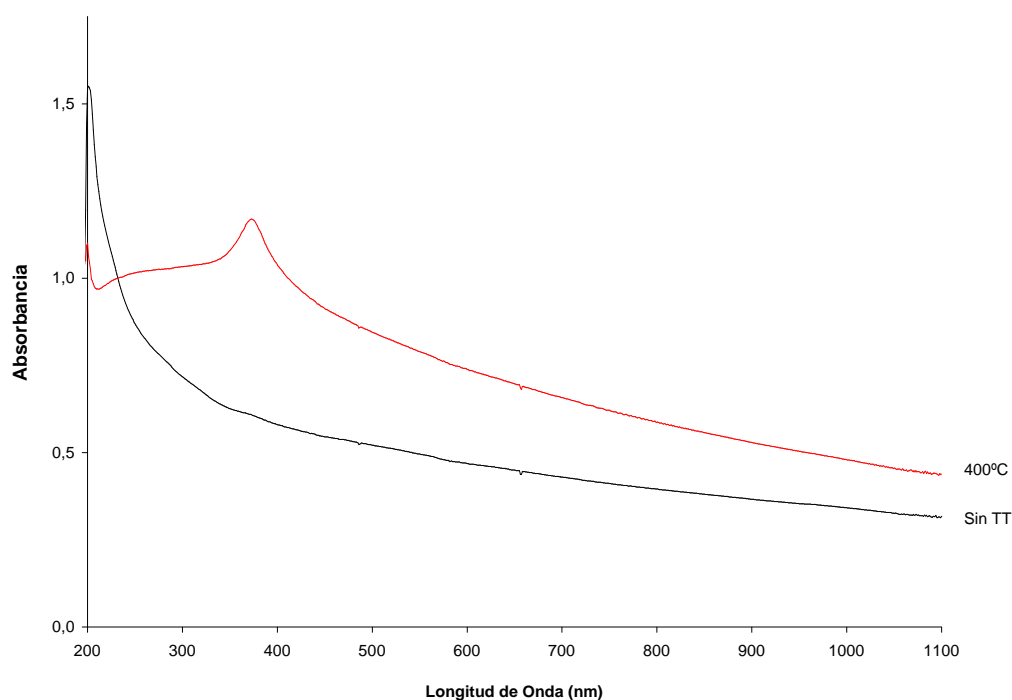


Figura 3.29. Espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas de ZnO obtenidas a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$ para la elaboración de los compuestos sin tratamiento térmico y tratadas a 400°C.

3.4. Conclusiones Parciales

Del capítulo se pudo determinar que la síntesis de ZnO realizada a partir de $Zn(SO_4)$ resultó ser un proceso más sencillo, ya que a altos valores pH se obtuvo ZnO de bajo contenido de impurezas. Mientras que utilizando $Zn(C_2H_4O_2)_2$, si bien el contenido de fases secundarias disminuía con el pH de partida, fue necesario la realización de un tratamiento térmico a 400°C de los polvos, con el fin de eliminar dichas fases.

También se pudo establecer que el aumento del tiempo de sonicación no produjo la mejora del proceso, ya que el contenido de impurezas aumentaba con el incremento del tiempo de sonicación. Esto permitió deducir que existe un tiempo óptimo para el procesamiento, el cual se encuentra a los 15 minutos o por debajo de dicho valor.

En cuanto a la morfología se pudo determinar que la misma cambia con el pH de reacción de partida, para ambos precursores, y se observó que la repetitividad del proceso no es tarea fácil cuando se cambian los volúmenes de síntesis, ya que la morfología y los resultados de caracterización de los polvos cambiaron al realizar otra muestra manteniendo las condiciones de procesamiento.

Para la elaboración de los nanocompuestos se utilizan entonces los polvos de ZnO obtenidos a partir de $Zn(SO_4)$ a un pH igual a 12,73, cuya morfología corresponde a nanovarillas cortas agrupadas formando una estructura tipo estrella. En el caso de los polvos obtenidos a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$, se seleccionó una muestra de pH igual a 11,13, y cuya morfología, con tratamiento térmico, consiste en nanoláminas y nanovarillas con una distribución ancha de tamaños.

Capítulo IV

Resina Epoxi

4.1. Introducción

4.1.1. Evaluación de la Matriz de Resina Epoxi

Los polímeros termorrígidos tipo epoxi resultan de la reacción de curado entre un monómero multifuncional epoxi y otro u otros a los que se denominan endurecedores. Estos polímeros están formados por enlaces tipo éter y contienen más de un grupo epoxídico por molécula por lo que son entrecruzables. Sus anillos epoxídicos, también llamados anillos oxiranos, se encuentran generalmente en posición terminal y son receptivos particularmente a donores de protones generando la apertura del mismo, tal como se observa en la *Figura 4.1*.



Figura 4.1. Reacción de apertura de los anillos epoxídicos.

La mayoría de los sistemas de tipo epoxi se basan en el diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA, cuya estructura se muestra en la *Figura 4.2*.

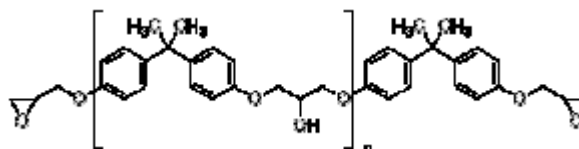


Figura 4.2. Fórmula química del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

Las reacciones de polimerización de las resinas se realizan a través de sus grupos epoxi y/o de grupos hidroxilos (OH) utilizando como agentes de curado sistemas de entrecruzamiento que unen entre sí moléculas epoxi. Los agentes de entrecruzamiento pueden ser aminas o ácidos. En los sistemas de curado con aminas se pueden emplear aminas mono o polifuncionales.

En la *Figura 4.3* se muestra el tipo de reacciones que tienen lugar cuando se produce la polimerización de un reactivo de tipo epoxi con una amina genérica. En los sistemas tipo epoxi en los que se emplean aminas primarias o secundarias como agentes de entrecruzamiento, la apertura del anillo oxirano se realiza a través de reacciones de poliadición al anillo oxirano en las que un anillo epoxídico reacciona con un protón del grupo amino. Cuando la relación de grupos amino/grupos epoxi es 1/1,

la mezcla es estequiométrica. Estas reacciones pueden darse con grupos funcionales de la propia molécula (homopolimerización) o con agentes reactivos externos para dar lugar a una red entrecruzada, con o sin la intervención de un catalizador.

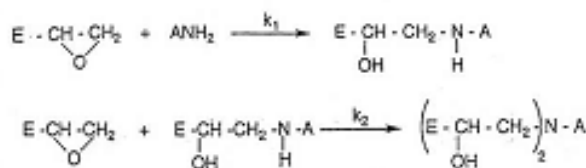


Figura 4.3. Reacciones de apertura de anillos oxirano por parte de los grupos aminos primarios y secundarios de los agentes de curado en sistemas epoxi amina.

En estas reacciones los grupos OH provenientes del agua, alcoholes, fenoles, etc. pueden catalizar la reacción de curado a través de la formación de un complejo trimolecular que facilita el ataque nucleofílico del grupo amino. Al formarse continuamente alcoholes secundarios de acuerdo a las reacciones reflejadas en la figura 4.3, las reacciones entre los grupos epoxi y amina se autocatalizan.

Generalmente cuando la concentración de grupos epoxi es igual o menor a la concentración de grupos amino (NH) no se producen reacciones secundarias y cuando existe un exceso de grupos epoxi o cuando los grupos amino secundarios son poco reactivos la reacción entre grupos oxirano y grupos hidroxilo, esquematizada en la *Figura 4.4*, puede competir con las reacciones principales de apertura de anillo, modificando la relación estequiométrica inicial entre los grupos epoxi y amino.

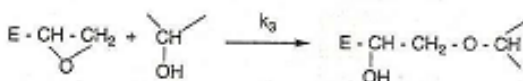


Figura 4.4. Reacción secundaria en el proceso de curado epoxi amina, entre grupos epoxi y grupos hidroxilo (eterificación).

4.1.2. Curado de las Resinas Epoxi

Durante el proceso de polimerización del sistema epoxi amina ocurren dos transformaciones importantes en la mezcla reactiva, que son la gelación y la vitrificación. Ambas dependen del grado de conversión de la reacción, α , definido como la fracción particular de grupos reactivos que han reaccionado en un tiempo determinado y representa el avance de la reacción. La conversión se define habitualmente en términos de la concentración de grupos epoxi presentes en el sistema, mediante la *Ec. 4.1*,

$$\alpha_{\text{epoxi}} = (e_0 - e_t) / e_0 \tag{4.1}$$

donde e_0 y e_t son las concentraciones de los grupos epoxi presentes en el sistema a un tiempo de curado 0 y t, respectivamente.

La gelación involucra un cambio brusco del sistema. A escala molecular ocurre cuando una de las moléculas crecientes durante la polimerización alcanza una masa tan grande que interconecta todos los límites del sistema, es decir se alcanza masa molecular infinita. Tiene lugar a una conversión particular de los grupos funcionales epoxi amino denominada conversión en el punto gel o α_{gel} , manifestándose como un estado en el cual la viscosidad se vuelve infinita, aumenta el módulo elástico y se presenta en el medio una fracción insoluble denominada gel. La fracción soluble o sol desaparece a una conversión total de los grupos funcionales en formulaciones estequiométricas.

Considerando el trabajo sobre la gelación de Flory y Stockmayer [27] se concluye que la conversión crítica de gelación es independiente de la temperatura y sólo depende de la naturaleza del sistema epoxi amina. Por tanto, la conversión en el punto de gel en un determinado sistema varía según la funcionalidad de los constituyentes y de su estequiometría.

Al comenzar la reacción de curado la mezcla es un medio fluido y la cinética de la reacción está controlada por la concentración de los reactivos (control químico). A medida que avanza la reacción, la formación de cadenas ramificadas hace que se alcance un punto crítico, que es el punto de gel, en el cual se forma una red tridimensional infinita. A medida que disminuye la diferencia entre la temperatura de curado y la temperatura de transición vítrea del sistema, las reacciones empiezan a estar controladas por difusión, debido a que la movilidad molecular disminuye bruscamente. La vitrificación es el proceso de conversión de un material en un sólido amorfo, que se produce cuando la temperatura de transición vítrea de la mezcla reactiva, T_g , se iguala a la temperatura de curado. Después de la vitrificación se requiere una mayor temperatura para que se den reacciones químicas y la reacción pueda continuar.

Por tanto, para alcanzar altos grados de conversión es habitual realizar un tratamiento térmico a unos 20 - 30 °C por encima de la temperatura de transición vítrea del sistema a conversión infinita, denominado post curado.

Las resinas epoxi tienen un muy amplio campo de aplicaciones, fundamentalmente porque se pueden formular para que el material curado tenga unas propiedades específicas y adecuadas para la aplicación deseada, ya que las propiedades dependen mucho de las condiciones de curado y del tipo de resina, caracterizándose generalmente estos materiales por su alta dureza y resistencia, baja contracción al curar, alta adhesión a diversos sustratos, buena resistencia a los álcalis, excelentes propiedades de aislamiento eléctrico, resistencia remarcable a la corrosión,

posibilidad de curado en un amplio intervalo de temperaturas y versatilidad en la formulación. Debido a estas propiedades se las aplica principalmente en recubrimientos protectores, adhesivos, composiciones de moldeo, pavimentos, microelectrónica y materiales compuestos. Como materiales compuestos se las emplea en circuitos impresos, laminados, industria aeronáutica y espacial empleándose como refuerzo fibras de carbono, vidrio, boro, etc.

Sin embargo, la típica estructura entrecruzada que les brinda las propiedades mencionadas es, al mismo tiempo, responsable de su inherente fragilidad y poca resistencia a la propagación de grietas, que representa el principal inconveniente que limita su mayor crecimiento en aplicaciones de ingeniería. Por esta razón, son muchas las investigaciones que centran su atención en aumentar la tenacidad a fractura de las matrices tipo epoxi a través de la adición de polímeros termoplásticos, cauchos, o partículas de mayor módulo que la matriz, como por ejemplo silicatos laminares [27].

4.1.3. Comportamiento Eléctrico de la Resina Epoxi

En un estudio realizado con anterioridad se observó que a temperatura ambiente la constante dieléctrica de la resina epoxi es $\sim 4,6$ y la tangente de pérdida de 0,038, y que los valores de ambas propiedades se incrementan a medida que la frecuencia disminuye, debido a procesos de relajación dieléctrica [12].

Se sabe que los materiales poliméricos sufren dos tipos principales de procesos de relajación dieléctrica, los cuales se relacionan con relajaciones de segmentos o de grupos dipolares. Para los polímeros amorfos, por ejemplo, la mayor intensidad de los picos de constante dieléctrica imaginaria y de pérdidas dieléctricas se produce cerca de la temperatura de transición vítrea (T_g) [28].

Usualmente, los procesos de relajación se conocen como relajación α , β , γ y δ . En esta convención, a la relajación de segmentos se le asigna la notación α , y a los procesos de relajación de grupos dipolares se los vincula con las relajaciones β , γ y δ . La relajación α es la que aparece a temperaturas altas y, en polímeros amorfos, se asocia a movimientos de grandes secciones de cadena o movimientos microbrownianos de la cadena principal del polímero. Por lo tanto, se relaciona con la transición vítrea del material.

La relajación β , en cambio, se atribuye a movimientos globales del grupo lateral, y la temperatura a la que se produce esta transición depende de la longitud y de la forma de la cadena lateral, aunque también de las interacciones del grupo lateral con las regiones adyacentes a la cadena principal. Es de esperarse que un aumento de la longitud de la cadena lateral vaya acompañado tanto de un aumento de la temperatura a la cual se produce esta relajación así como de la energía de activación

asociada al proceso [29]. Entre los mecanismos más importantes de este tipo de relajación se encuentran los siguientes:

- Relajación de pequeños segmentos de una cadena principal C-C.
- Giros conformacionales de unidades cíclicas desde una cadena a otra, alterando la orientación de un sustituyente polar.
- Movimiento local de segmentos de la cadena principal. Pequeños segmentos de una cadena $(CH_2)_n$ pueden presentar este tipo de movimientos sin involucrar al resto de la cadena.

El pico de relajación α a $T=T_g$ de un polímero amorfo es más agudo que el pico de relajación β . También, la dependencia con la temperatura del proceso α es mucho más acotada que en el proceso β , indicando que necesita de una mayor energía de activación. En este sentido, el proceso α es muy dependiente del volumen libre, dado que la estructura molecular del material afecta la T_g y, consecuentemente, los tiempos de relajación. Así, los grupos más voluminosos o plastificantes generan una reducción en la T_g y consecuentemente afectan los procesos de relajación [30].

Los polímeros pueden tener cadenas con estructuras lineales, ramificadas o entrecruzadas (resinas termorrígidas). En el caso de los polímeros termorrígidos, el entrecruzamiento restringe cierto tipo de movimientos moleculares y puede afectar los procesos de relajación. En general, las pérdidas dieléctricas disminuyen al aumentar el grado de entrecruzamiento. Esta tendencia es más notoria en la región de transición vítrea, a medida que aumenta la densidad de puntos de entrecruzamiento los picos de relajación α se hacen más pequeños.

A bajas temperaturas el pico de relajación γ se debe principalmente al movimiento cinético de pequeñas unidades de grupos de una cadena, y consisten de una secuencia de varios átomos de carbono, como es el caso del movimiento de varios grupos CH_2 . Otro posible mecanismo para los procesos de relajación γ es la rotación tipo cigüeñal por debajo de T_g . La condición necesaria para este tipo de relajación es la presencia de tres o más unidades CH_2 unidas a grupos inmóviles, por lo que la relajación γ puede estar presente en varios polímeros. No obstante, las mediciones experimentales indican que las relajaciones γ causadas por la rotación tipo cigüeñal sólo es posible en polímeros amorfos o en regiones amorfas de polímeros semicristalinos, debido a que la rotación sólo ocurre sobre dos uniones colineales.

4.1.4. Influencia del Tetrahidrofurano

Varios tipos de solventes, tales como el THF, se emplean para reducir la viscosidad de la resina y facilitar las condiciones de procesamiento. Sin embargo pueden deteriorar drásticamente las propiedades del material, ya que las diferencias en la solubilidad de varios constituyentes en el solvente pueden afectar la absorción preferencial de determinadas especies sobre la superficie del relleno o sustrato y además provocar cambios en la reacción de curado y estructura de la resina. Al mismo tiempo, al liberarse el solvente durante la reacción se puede generar porosidad y afectar la integridad del material [28].

En cuanto a las propiedades eléctricas de la resina epoxi, el agregado de THF provoca un notorio incremento de la permitividad real, ya que genera un aumento de la movilidad de los dipolos de la matriz.

4.2. Determinación de las Condiciones de Curado

Los ensayos de DSC de la resina empleada, que se muestran en las *Figuras 4.2 y 4.3*, indicaron que la temperatura de curado de la misma se localiza alrededor de 104,34°C sin THF, y 107°C con THF, lo cual coincide con el valor indicado por el fabricante. El incremento de la temperatura de reacción con el agregado de THF se debe a efectos de vaporización.

La segunda corrida (*Figura 4.3*) mostró que la reacción fue completada en su totalidad durante la primera pasada, dado que no existe calor residual; y que la temperatura de transición vítrea (T_g) es de ~92,11°C para la muestra sin THF, y de ~91,64°C con THF. Este solvente reduce considerablemente la viscosidad y densidad de la resina, aunque queda retenido en la matriz luego del proceso de curado.

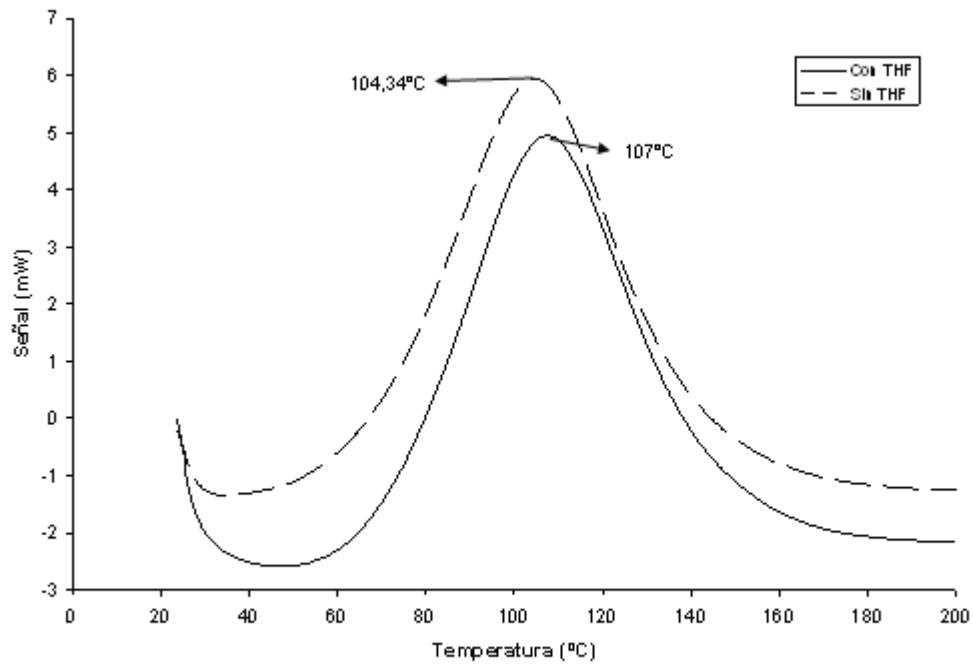


Figura 4.2. Curvas obtenidas durante la primera corrida de DSC para las muestras de resina y agente de curado.

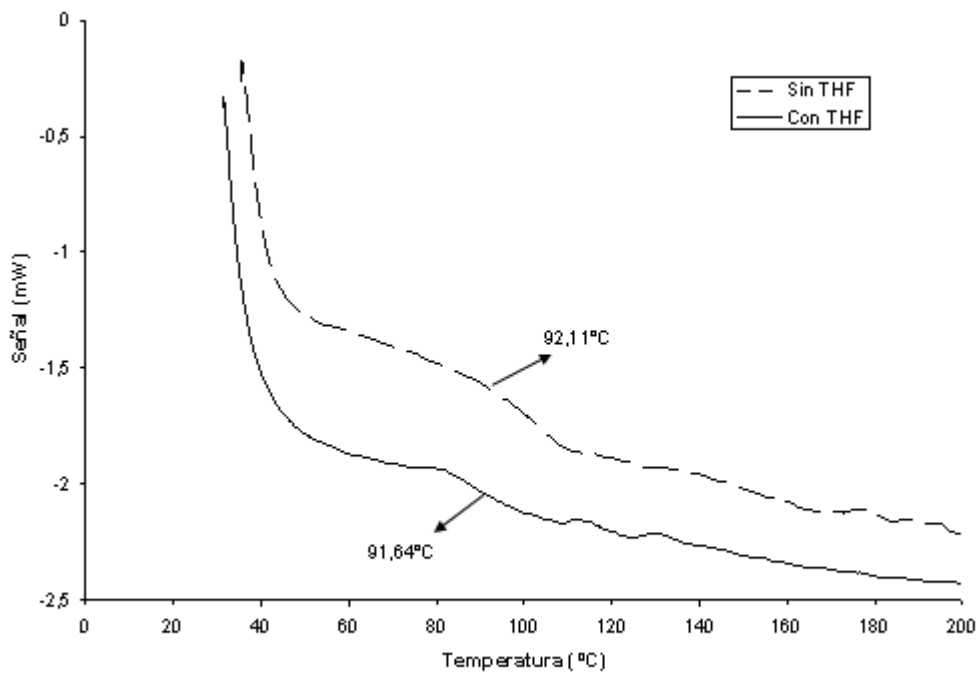


Figura 4.3. Curva obtenida durante la segunda corrida de DSC para las muestras de resina y agente de curado.

Sobre la base de los resultados obtenidos se establecen las siguientes condiciones de curado:

- 1) Calentamiento lento (0,5°C/min) hasta 100°C.
- 2) Se mantiene la temperatura a 100°C durante 2 h.
- 3) Enfriamiento lento hasta temperatura ambiente

Para conocer algunas de las propiedades de la matriz de resina epoxi empleada en la elaboración de los compuestos, se realizaron muestras de dicho material con iguales concentraciones de diluyente reactivo, agente de curado y THF, y se curaron con las mismas condiciones mencionadas anteriormente.

4.3. Densidad y Porosidad de las Muestras de Resina Epoxi

En la *Tabla 4.1* se muestran las densidades y porosidades medias experimentales de las muestras de resina epoxi elaboradas. Para los cálculos de la porosidad media se tomó a la densidad teórica de la resina igual a 1,160 g/cm³. La porosidad obtenida se debe a poros formados durante el procesamiento.

Tabla 4.1. Densidad y porosidad medias de las muestras de resina.

Concentración ZnO (% V/V)	Densidad experimental (g/cm ³)	Porosidad (%)
0	1,107 ± 0,001	4,569 ± 0,070

4.4. Microscopía Electrónica de Barrido

A continuación en las *Figuras 4.4 (a), (b) y (c)*, se muestran las micrografías obtenidas de las muestras de resina epoxi con distintos aumentos. Se observa en ella la presencia de pequeños poros esféricos, los cuales están asociados a la presencia de aire y THF atrapados en la mezcla durante su curado.

Al examinar la *Figura 4.4(c)*, se puede apreciar que la muestra posee zonas donde el material fue arrancado, seguramente durante el proceso de pulido, dando una microestructura con presencia de lagunas, y no lisa como era de esperarse.

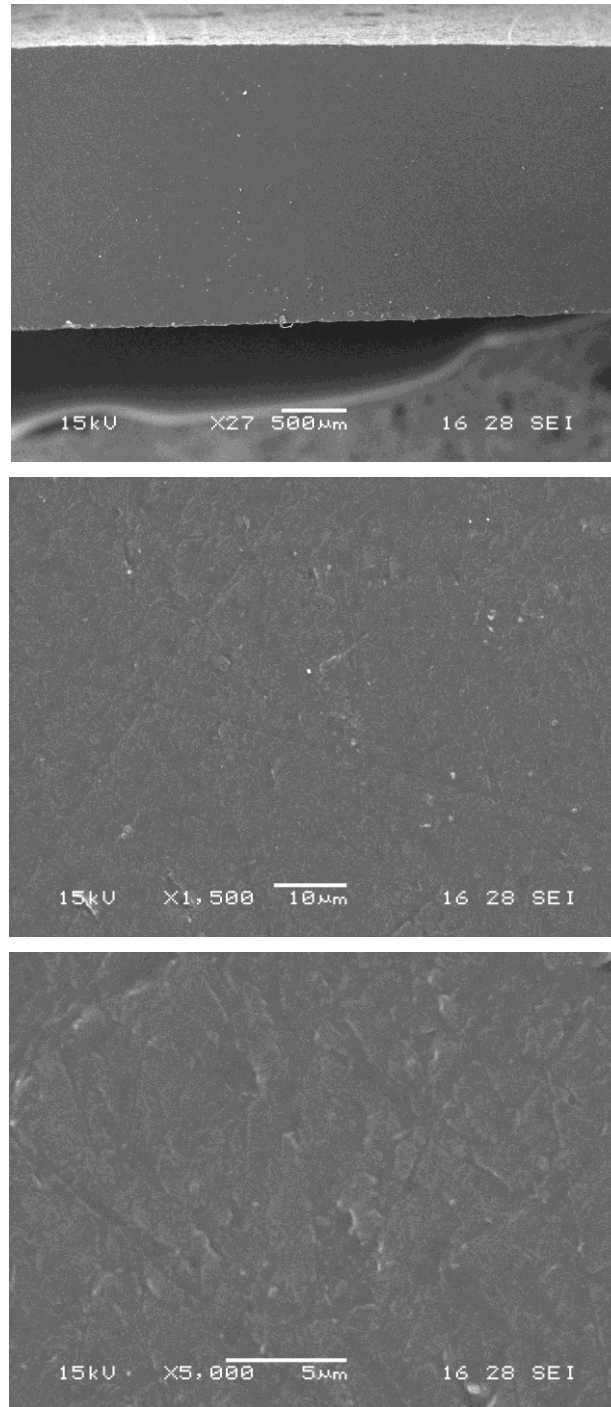


Figura 4.4. Microestructura de la resina epoxi con THF curada. (a) 27X, (b) 1500X, (c) 5000X.

4.5. Comportamiento Eléctrico de la Resina Epoxi

En las *Figuras 4.5, 4.6 y 4.7* se muestran los valores promedio de permitividad real, permitividad imaginaria y tangente de pérdidas en función de la frecuencia, respectivamente. Para su cálculo se repitieron las mediciones tres veces para cada caso.

Al comparar los resultados con los valores mencionados en la *Sección 4.1.3*, que corresponden a la resina sin THF, se verifica que el agregado de éste último aumenta tanto la permitividad como la tangente de pérdidas de dicho material. Si bien el agregado de THF modificó las propiedades dieléctricas respecto a las proporcionadas por el fabricante, su uso es fundamental para la conformación de los materiales compuestos. Además se puede observar un proceso de relajación a temperatura ambiente y a una frecuencia de 60 kHz, aproximadamente, que puede asociarse con un proceso de relajación tipo β .

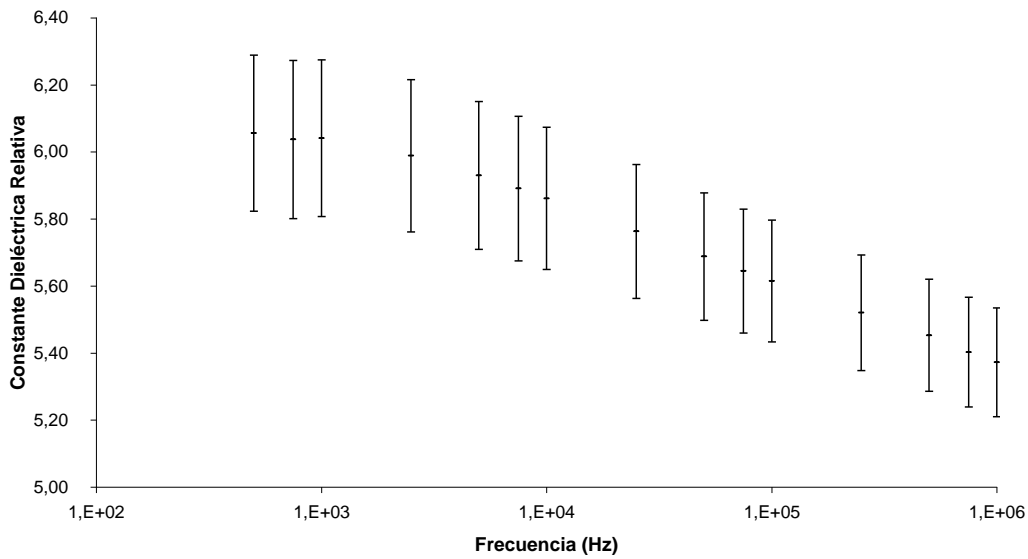


Figura 4.5. Constante dieléctrica real relativa de la resina epoxi con THF en función de la frecuencia.

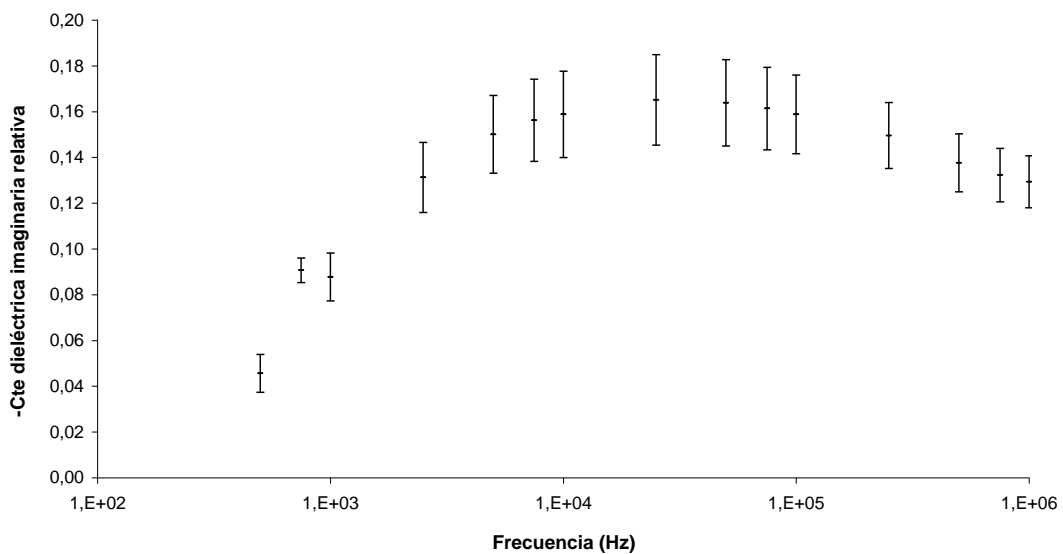


Figura 4.6. Constante dieléctrica imaginaria relativa de la resina epoxi con THF en función de la frecuencia.

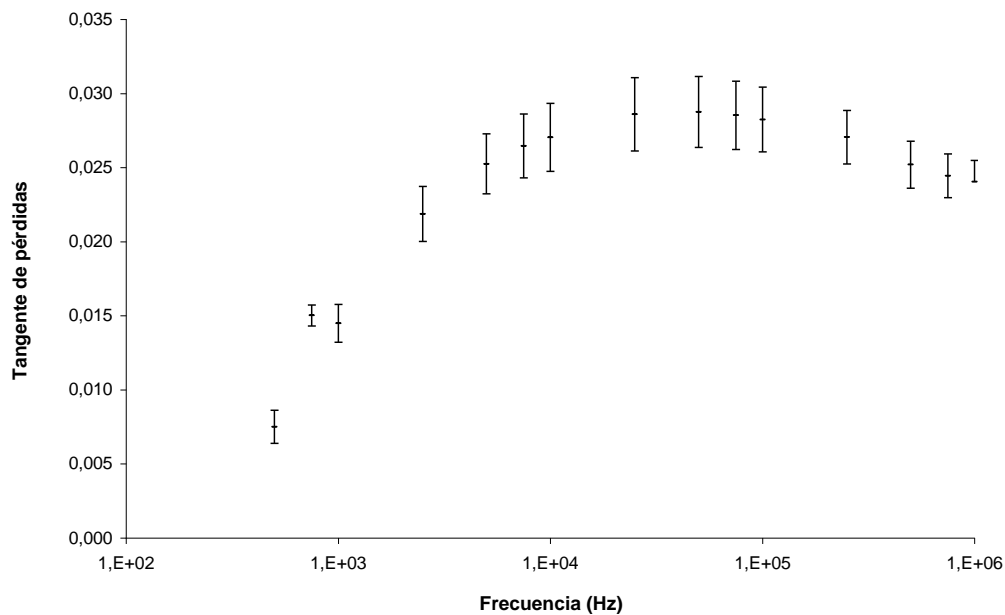


Figura 4.7. Tangente de pérdidas de la resina epoxi con THF en función de la frecuencia.

4.6. Conclusiones Parciales

Mediante estudios de calorimetría diferencial de barrido se lograron establecer las condiciones de curado de la resina epoxi y del sistema con solvente (THF). Se determinó que para este último, la temperatura de curado es 107°C, por lo cual los compuestos se curarán mediante un calentamiento lento (0,5°/min) hasta 100°C, donde se mantiene la temperatura durante 2 h. Luego, para finalizar, se realizará un enfriamiento lento hasta temperatura ambiente.

Se determinó que las propiedades dieléctricas de la resina epoxi resultan afectadas por la frecuencia de trabajo debido a la presencia de un proceso de relajación tipo β a temperatura ambiente. Asimismo, se verificó que parte del solvente agregado queda retenido en la matriz y modifica los valores de propiedades dieléctricas y la temperatura de curado.

Capítulo V

Nanocompuestos de Óxido de Cinc y Resina Epoxi

5.1. Generalidades

Los compuestos son mezclas heterogéneas de al menos dos materiales (matriz e inclusiones) que tienen diferentes propiedades. Su principal ventaja radica en que sus características finales son diferentes a las de sus constituyentes [28].

Es sabido que la utilización efectiva de los polímeros rellenos depende fuertemente de la habilidad para dispersar las partículas en forma uniforme a través de la matriz [13, 31]. Otro parámetro importante en la evaluación de estos materiales es el análisis de las intercaras matriz-partícula, dado que las propiedades interfaciales afectan fuertemente las características y la performance de estos compuestos.

El pequeño tamaño de los rellenos en los nanocompuestos conduce a propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas, diferentes a aquellos compuestos tradicionales, en parte debido a que las propiedades de los rellenos mejoran con la disminución del tamaño (como se explicó en el *Capítulo III*), y debido a que las partículas de ZnO más pequeñas conducen a defectos menores por lo cual previenen fallas eléctricas y mecánicas [31]. Por último, el alto valor de la constante dieléctrica, en relación a los microcompuestos de ZnO, se debe a que al disminuir el tamaño de las partículas al orden del nanómetro, aumenta el número de partículas por unidad de volumen, y por lo tanto también el momento dipolar por unidad de volumen (se forman nanodipolos) [28].

5.1.2. Procesos de Relajación Dieléctrica

5.1.2.1. Fenómenos de Polarización Interfacial

En los materiales compuestos, la presencia de constituyentes con diferentes conductividades o permitividades, genera acumulación de cargas eléctricas en la intercara formada por los dos materiales, produciendo efectos de polarización interfacial que se conocen con el nombre de polarización Maxwell-Wagner-Sillars (MWS), que hace que el compuesto presente tiempos de relajación menores a los de la matriz debido a la simple orientación de los dipolos, como se muestra en la *Figura 5.1* [28].

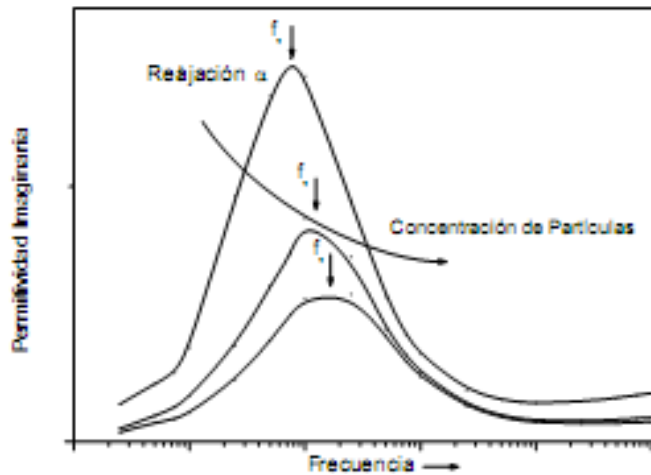


Figura 5.1. Influencia de la concentración de relleno sobre los procesos de relajación de un material compuesto polímero/cerámico [28].

En cuanto a las propiedades dieléctricas del sistema, ϵ_c , las mismas siguen obedeciendo las ecuaciones de Debye (Ec. 5.1 y 5.2),

$$\epsilon_c' = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2) \quad (5.1)$$

$$\epsilon_c'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2) + \sigma_c/\omega \quad (5.2)$$

donde ϵ_0 y ϵ_∞ son las permitividades estática y dinámica del sistema, τ es el tiempo de relajación y σ_c es la conductividad. La ecuación 5.2 muestra que ϵ_c'' decrece rápidamente con el incremento de la frecuencia debido al término σ_c/ω . Además, debido a que ϵ_∞ y $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ son mayores que los valores correspondientes al sistema homogéneo, se puede suponer que los sistemas heterogéneos presentan valores superiores a la matriz pura.

5.1.3. Modelado de las Propiedades Dieléctricas en Compuestos

Como se mencionó anteriormente, las propiedades en los materiales compuestos dependen de la distribución de los componentes. El concepto de conectividad es útil al clasificar los diferentes tipos de mezclas. La base de este concepto es que cualquier fase en una mezcla puede que esté conectada en tres, dos, una o ninguna dimensión [30].

En estos sistemas el aspecto más importante es relacionar las características microestructurales de las fases (tamaño y forma) con las propiedades macroscópicas (permitividad y conductividad) del material. Todas las propiedades pueden variar dependiendo de la escala de los constituyentes o el proceso de fabricación [28]. A

continuación se muestran los diferentes modelos teóricos que serán utilizados en el análisis:

a) Modelos Serie y Paralelo

Los modelos serie y paralelo representan casos extremos donde las capas de dieléctrico se alternan en forma perpendicular o paralela al campo eléctrico. El modelo serie considera que las fases se encuentran perpendiculares a las líneas de campo, mientras que el segundo tiene en cuenta que las fases son paralelas. La permitividad teórica para cada caso se calcula mediante las Ec. 5.3 y 5.4 [28] y se representan en la Figura 5.2,

Modelo Serie:

$$1/\epsilon_C = (1 - V)/\epsilon_M + V/\epsilon_P \quad (5.3)$$

Modelo Paralelo;

$$\epsilon_C = (1 - V)\epsilon_M + V\epsilon_P \quad (5.4)$$

donde V es la fracción volumétrica de partículas, ϵ_C la permitividad del material compuesto, ϵ_M la permitividad de la matriz y ϵ_P la del ZnO.

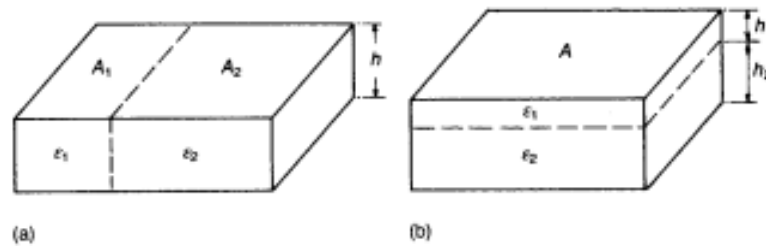


Figura 5.2. Esquemas de los modelos serie (a) y paralelo (b).

b) Modelo de Maxwell

Este modelo toma en consideración la existencia de partículas esféricas dispersas aleatoriamente en una matriz continua, sin que exista entre ellas alguna interacción. Se verifica en sistemas muy diluidos donde las líneas de flujo del campo eléctrico de las partículas no interfieren entre sí. El valor de permitividad según Maxwell se representa por la Ec. 5.5 [28].

$$\epsilon_C = \epsilon_M \{1 + 3V (\epsilon_P - \epsilon_M)/[\epsilon_P + 2\epsilon_M - V(\epsilon_P - \epsilon_M)]\} \quad (5.5)$$

c) Modelo de Rayleigh

Se basa en la relación de Maxwell en la que el material es considerado como una mezcla de partículas esféricas que no interactúan entre sí. Rayleigh mejora esta hipótesis considerando las interacciones de las partículas a través de un arreglo regular de partículas, obteniendo la expresión de la *Ec* 5.6 [28].

$$\epsilon_C = \epsilon_M [1 + 3V (\epsilon_P - \epsilon_M) / (2\epsilon_M + \epsilon_P)] \quad (5.6)$$

d) Modelo de Bruggeman

Bruggeman considera al compuesto como pequeñas partículas esféricas en un medio homogéneo. En este caso la permitividad se determina a través de la *Ec*. 5.7 [32].

$$(1 - V)(\epsilon_M - \epsilon_C) / (\epsilon_M + 2\epsilon_C) + V(\epsilon_P - \epsilon_C) / (\epsilon_P + 2\epsilon_C) = 0 \quad (5.7)$$

e) Modelo de Lichtnecker

Se basa en resultados experimentales y derivaciones teóricas para predecir el comportamiento dieléctrico de un sistema caótico. Considera al material como una mezcla aleatoria de partículas aproximadamente esféricas.

En la práctica, la expresión más generalizada es en forma de una ley logarítmica, y para compuestos de dos componentes queda expresada como se muestra en la *Ec*. 5.8 [28].

$$\log \epsilon_C = (1 - V) \cdot \log \epsilon_M + V \cdot \log \epsilon_P \quad (5.8)$$

5.2. Nanocompuestos de ZnO-Resina Epoxi con ZnO Obtenido a partir ZnSO₄

5.2.1. Densidad y Porosidad de los Nanocompuestos

En la *Tabla 5.1* se muestran las densidades y porosidades medias experimentales de los compuestos elaborados. Para los cálculos se emplearon los valores de densidad teórica del ZnO (5,606 g/cm³) y de la resina epoxi (1,16 g/cm³).

Tabla 5.1. Densidades y porosidades medias de los compuestos de ZnO-resina epoxi a partir de ZnO obtenido con ZnSO₄.

Concentración ZnO (% V/V)	Densidad experimental (g/cm ³)	Porosidad (%)
2,5	1,15 ± 0,03	9,55 ± 2,50
5	1,29 ± 0,01	6,97 ± 1,09
7,5	1,35 ± 0,02	9,80 ± 1,19
10	1,42 ± 0,02	11,22 ± 1,44
12,5	1,44 ± 0,05	16,09 ± 3,86
20	1,62 ± 0,01	20,65 ± 0,31

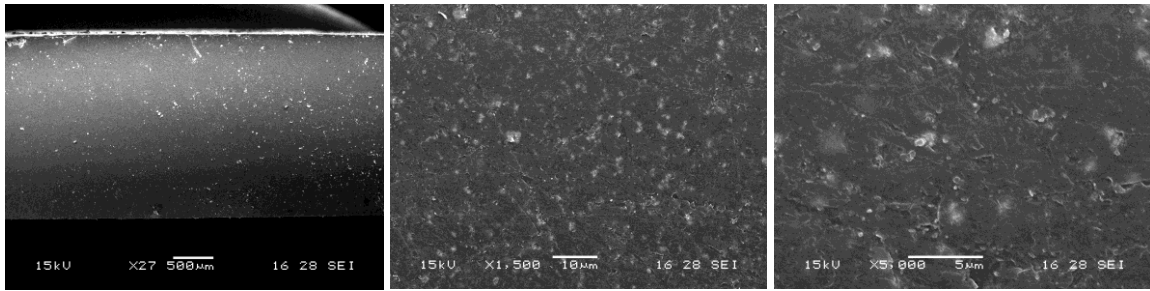
Se puede apreciar que la densidad de los compuestos aumenta con el agregado de partículas de ZnO, debido a la mayor densidad de este último con respecto a la resina. También se observa una tendencia de la porosidad de los compuestos a aumentar con la concentración de ZnO. Esto último se debe a que la presencia de partículas aumenta la viscosidad del sistema, impidiendo un correcto mezclado de las fases, lo cual produce la formación de aglomerados de mayor tamaño y una mala distribución de las partículas en la matriz. Asimismo, el agregado de partículas dificulta la eliminación de aire y aumenta la cantidad de THF atrapado en la mezcla. En el caso particular de los compuestos elaborados con 20% de ZnO, fue necesaria la incorporación de THF extra para disminuir la viscosidad de la mezcla para su posterior procesamiento, que se tradujo en un aumento importante de la porosidad.

Los compuestos con 2,5% de ZnO presentaron una porosidad media mayor que la esperada, lo cual pudo deberse a errores de procesamiento, ya que el valor de la desviación estándar resultó también ser alto.

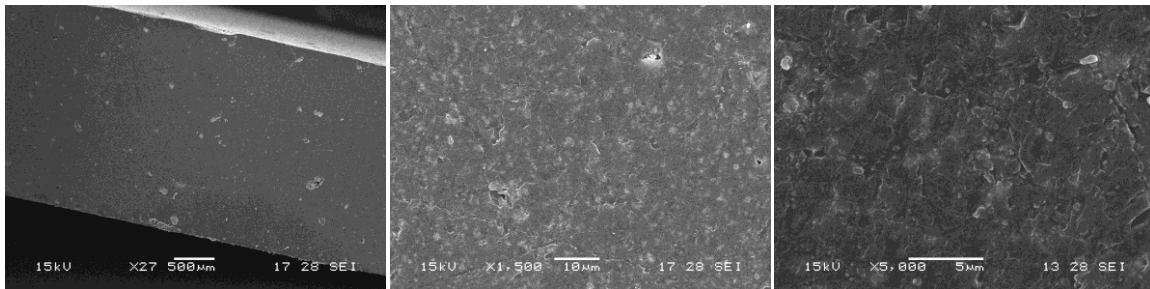
5.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

En la *Figura 5.3* se muestran las micrografías de los compuestos con distintas fracciones volumétricas de ZnO. En ellas se observa que la distribución de las partículas es bastante uniforme. Por otro lado se observa que la porosidad de los compuestos, tanto a nivel micro como a nivel macro, aumenta con el agregado de ZnO, lo cual concuerda con lo discutido anteriormente.

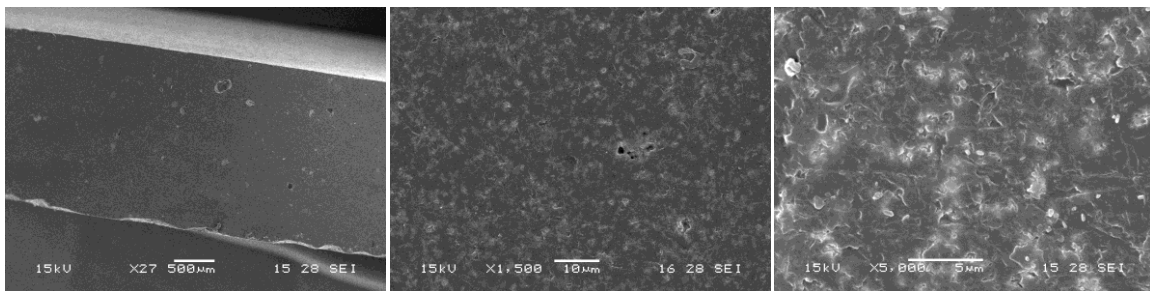
2,5% ZnO



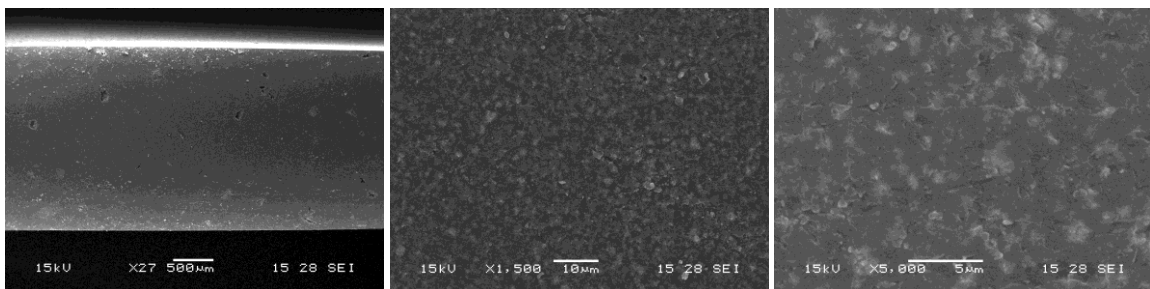
5% ZnO



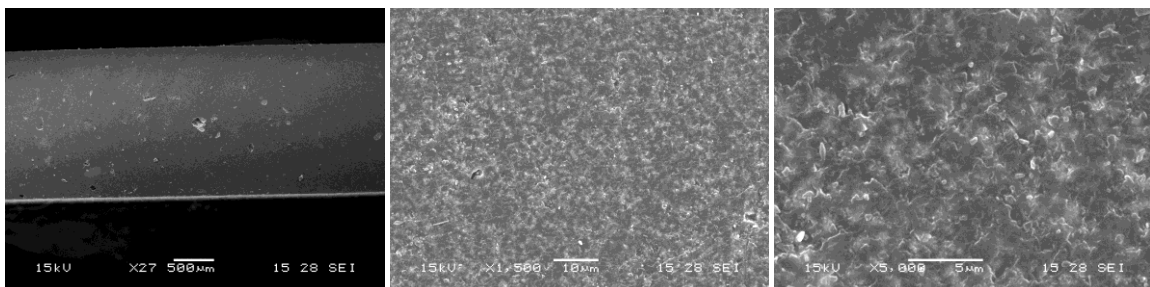
7,5% ZnO



10% ZnO



12,5% ZnO



20% ZnO

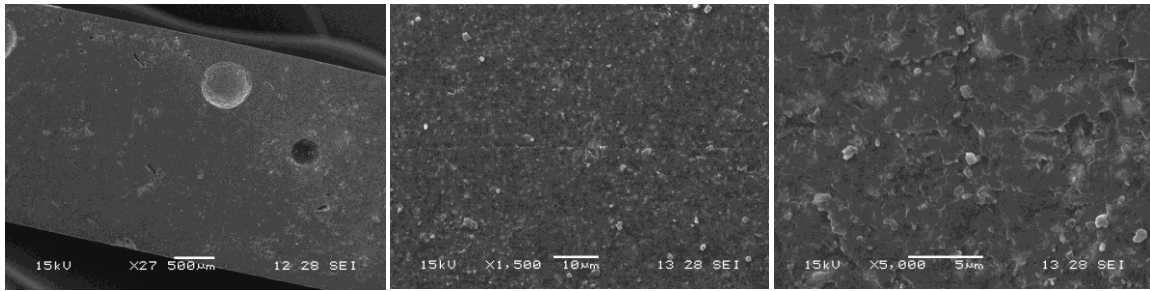


Figura 5.3. Micrografías de los nanocompuestos con ZnO obtenido a partir de $ZnSO_4$.

En la *Figura 5.4* se presentan una micrografía obtenida dentro de uno de los poros del compuesto con 7,5% vol. de ZnO. En la foto se distinguen las distintas morfologías de las nanopartículas de ZnO.

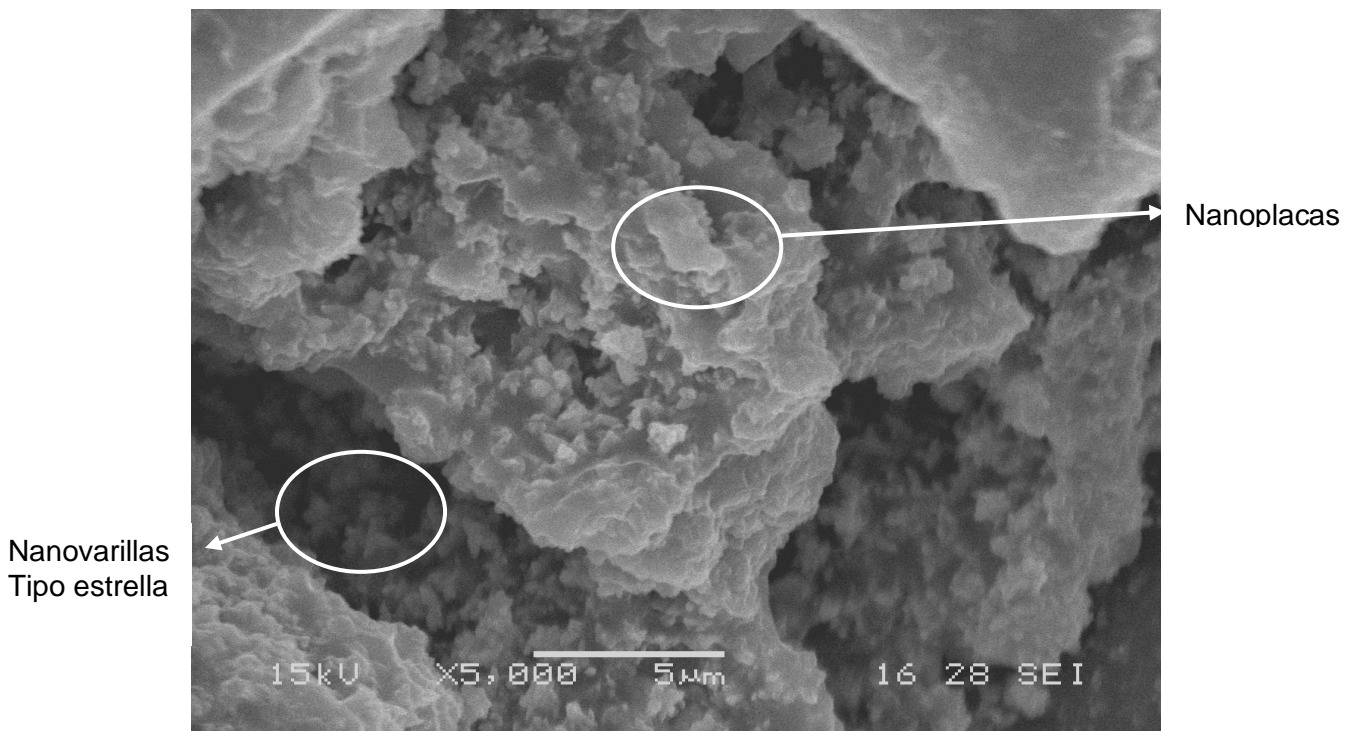


Figura 5.4. Micrografía SEM dentro de un poro de un compuesto con 7,5% ZnO.

5.2.3. Comportamiento Dieléctrico

En las *Figuras 5.5* y *5.6* se observa el comportamiento dieléctrico obtenido en los ensayos para la resina y para los compuestos con distintas concentraciones de ZnO. Las curvas graficadas corresponden al promedio de las mediciones realizadas para cada concentración.

Los resultados mostraron un aumento de la constante dieléctrica con el porcentaje de ZnO (*Figura 5.5*), debido a que las partículas de este material actúan como dipolos bajo la aplicación de un campo eléctrico. Se observa que esta propiedad

resulta mayor que la correspondiente al ZnO individual, recién a partir de un agregado del 7,5%, ya que para los cristales de ZnO la constante dieléctrica real relativa es de 8,75. Este aumento se debe a la existencia de fenómenos de polarización en las interfases partícula-matriz, o bien porque el valor considerado para el ZnO no es el adecuado. Según la bibliografía, las nanopartículas de ZnO pueden alcanzar valores de permitividad de hasta 70 a bajas frecuencias.

Al mismo tiempo se puede apreciar una caída en la constante dieléctrica a altas frecuencias como consecuencia de procesos de relajación tipo Debye, que presentan una dependencia de la polarizabilidad inversamente proporcional a la frecuencia del campo aplicado y al tiempo de relajación [33].

En la *Figura 5.5* se graficaron también las desviaciones estándar de los datos obtenidos, y puede observarse que para altos contenidos de ZnO el error en las mediciones tiende a ser mayor, lo cual está atribuido nuevamente a las dificultades en el procesamiento de compuestos para dichas condiciones. Para los nanocompuestos con 20% V/V de ZnO fue muy difícil su procesamiento y, como se mencionó con anterioridad, debido a la alta viscosidad de la mezcla fue necesaria la incorporación de una cantidad extra de THF que originó una mayor heterogeneidad entre las muestras.

Las pérdidas dieléctricas (*Figura 5.6*) están relacionadas con la posibilidad de deterioro del dieléctrico, al circular corrientes que pueden originar el calentamiento del material. Los resultados muestran que las pérdidas presentan un pico a ciertos valores de frecuencias, el cual se desplaza a menores valores al aumentar el contenido de partículas en el compuesto. Este pico posee las características de un mecanismo de relajación tipo Debye. A bajos contenidos de carga, se observa el pico asociado a la relajación tipo β propia de la matriz epoxi. A medida que aumenta el contenido de carga, se adiciona un nuevo mecanismo de relajación tipo Maxwell-Wagner-Sillar a frecuencias menores que 1kHz que enmascara el efecto de la matriz, debido a que la presencia de interacciones en las intercaras, disminuye la aptitud de los dipolos para orientarse bajo el efecto de campo eléctrico, y disminuyen las cargas y/o la movilidad de los dipolos en las intercaras [34].

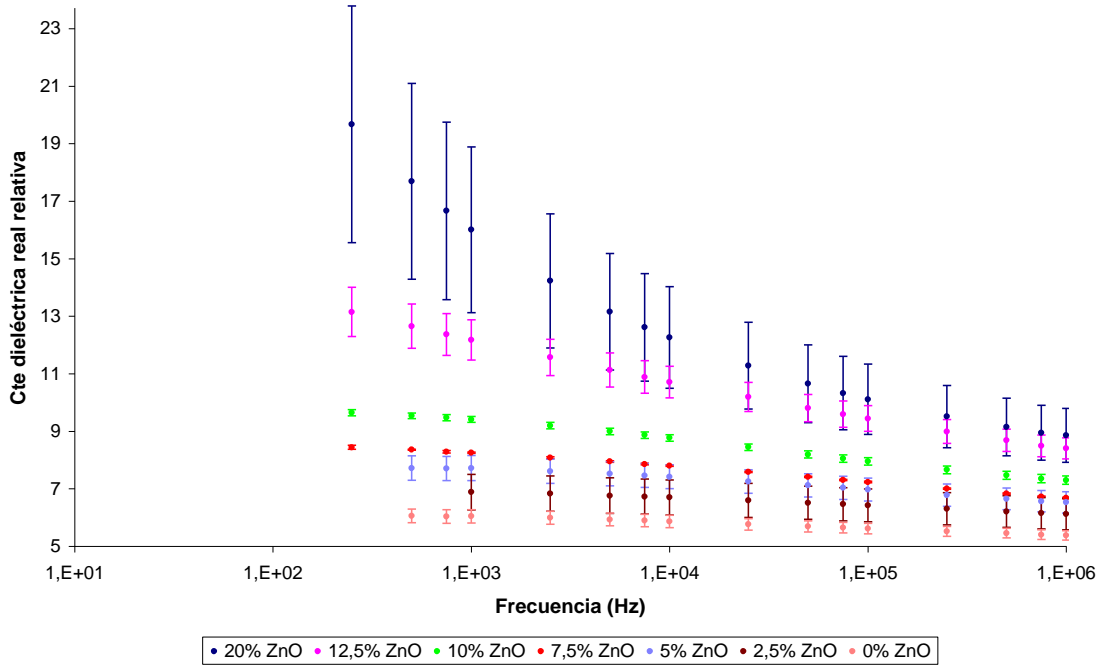


Figura 5.5. Constante dieléctrica real relativa de los compuestos y su desviación estándar para distintas concentraciones de ZnO obtenido a partir de ZnSO₄.

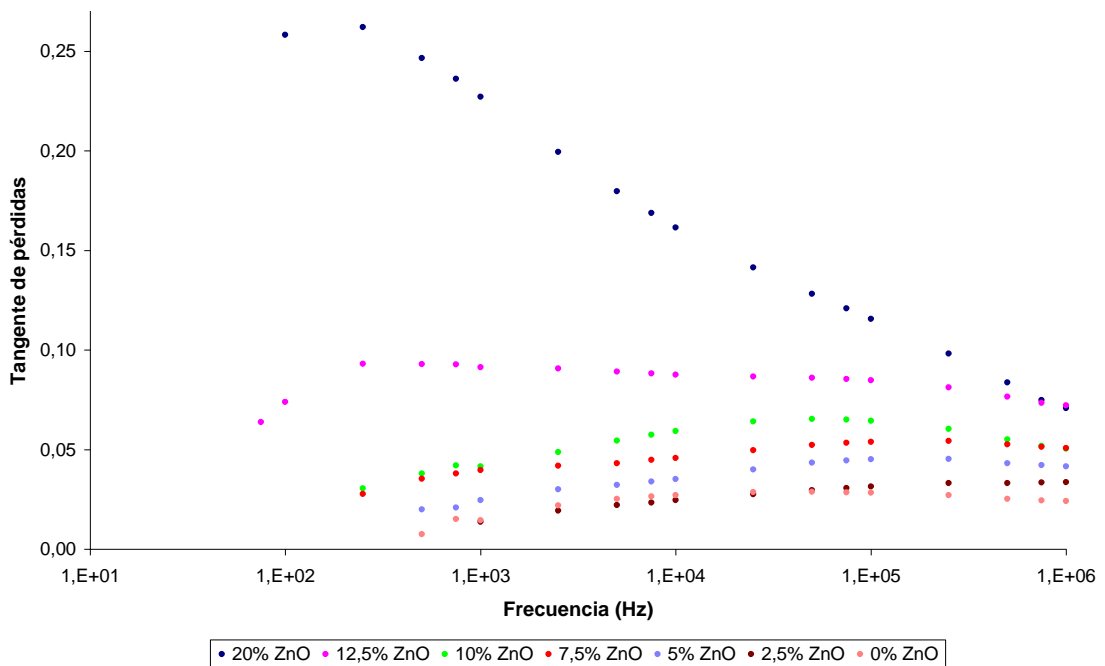


Figura 5.6. Tangente de pérdidas Constante de los compuestos para distintas concentraciones de ZnO obtenido a partir de ZnSO₄.

En las Figuras 5.7 y 5.8 se muestran las propiedades dieléctricas para cada muestra de los nanocompuestos con 20% V/V de ZnO, donde se observa que la variación de dichas propiedades respecto de cada muestra no están relacionadas con la porosidad del compuesto. Por lo tanto, la variación de las propiedades puede ligarse

a problemas en la distribución del solvente y/o a la aglomeración de las nanopartículas.

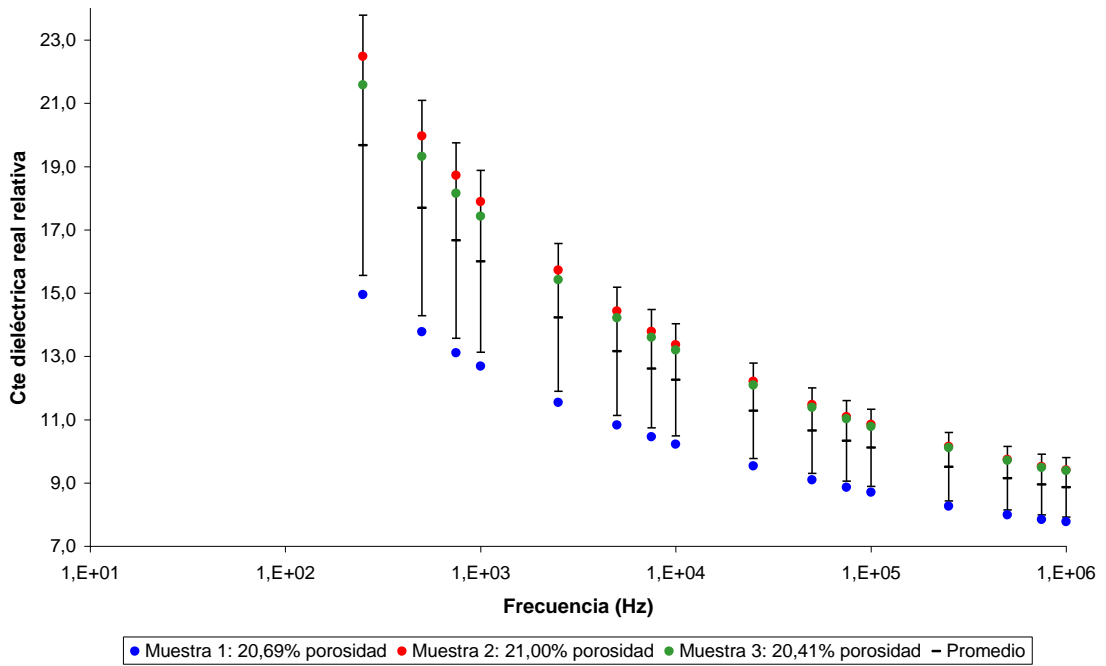


Figura 5.7. Constante dieléctrica real relativa de las muestras con 20% de ZnO obtenido a partir de ZnSO₄ y su desviación estándar.

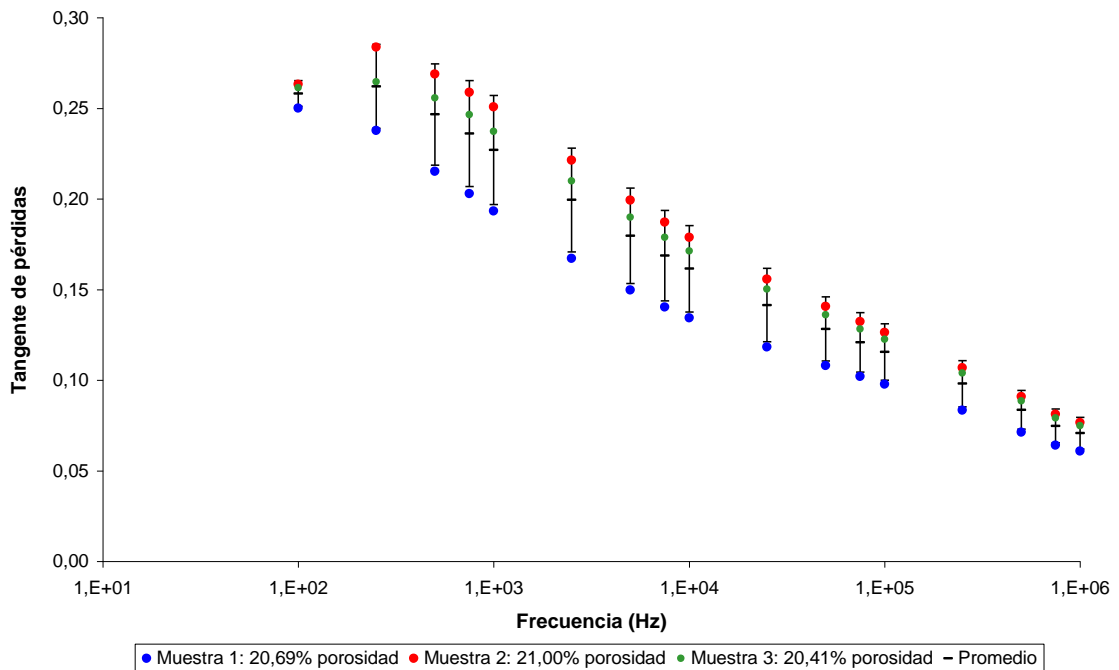


Figura 5.8. Tangente de pérdidas de las muestras con 20% de ZnO obtenido a partir de ZnSO₄ y su desviación estándar.

En la *Figura 5.9* se presentan los valores de la constante dieléctrica relativa en función del contenido de ZnO para distintas frecuencias. Nuevamente se observa que las propiedades dieléctricas aumentan con el contenido de partículas y disminuyen con la frecuencia. Para determinar con qué modelo se correlacionan los datos, se graficaron en la *Figura 5.10* los valores experimentales y los valores teóricos de la permitividad según los modelos discutidos en la *Sección 5.1.3*. Para la permitividad del ZnO se utilizó un valor igual a 8,75, que corresponde a cristales de ZnO, y para la de la resina se utilizó la permitividad obtenida experimentalmente (*Sección 4.5*).

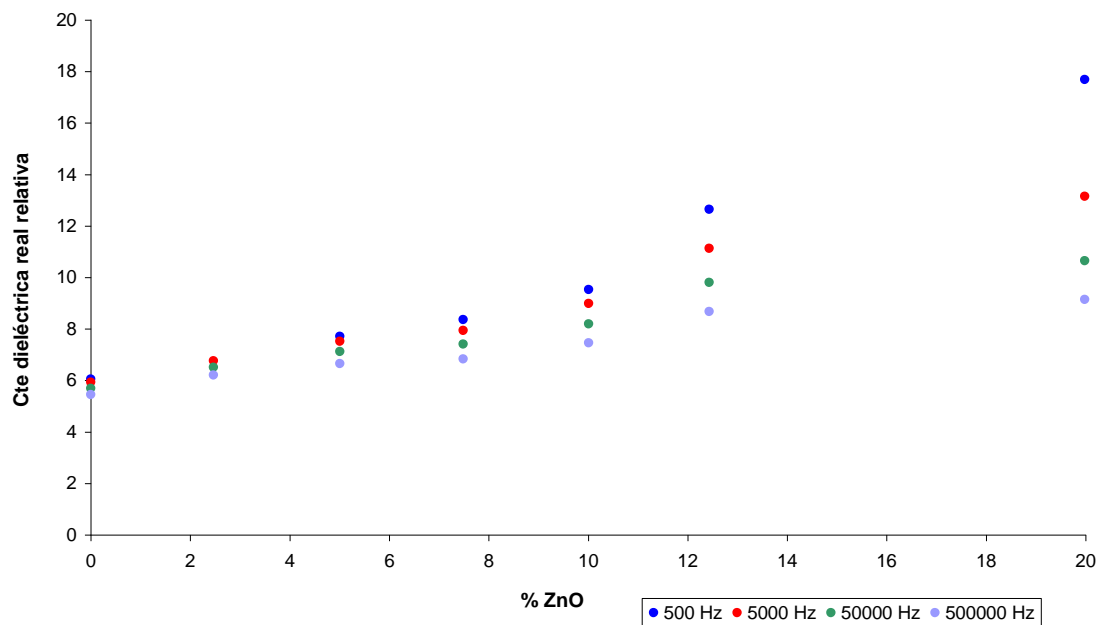


Figura 5.9. Constante dieléctrica real relativa en función del contenido de ZnO para distintas frecuencias.

De la *Figura 5.10* se puede determinar que ninguno de los modelos se adapta a los valores obtenidos experimentalmente. Estos modelos no tienen en cuenta la existencia de fenómenos de polarización en las interfases partícula-matriz, y debido a que las permitividades de la matriz y de las partículas de ZnO son similares, las curvas de los distintos modelos dan muy cercanas. En general, los valores experimentales dan siempre más altos que los calculados teóricamente, ya que las interacciones interfaciales pueden afectar las propiedades del compuesto. Para el caso analizado, la polarización interfacial debe resultar de las interacciones entre los grupos funcionales de la resina epoxi y las nanopartículas de ZnO. La reducción del tamaño de estas partículas a la escala nanométrica aumenta drásticamente el área superficial del ZnO y, por lo tanto, amplifica la contribución de la polarización interfacial sobre la permitividad [35]. Por otro lado, todos los modelos empleados están formulados para

partículas de forma esférica, y la morfología de las partículas utilizadas eran nanovarillas.

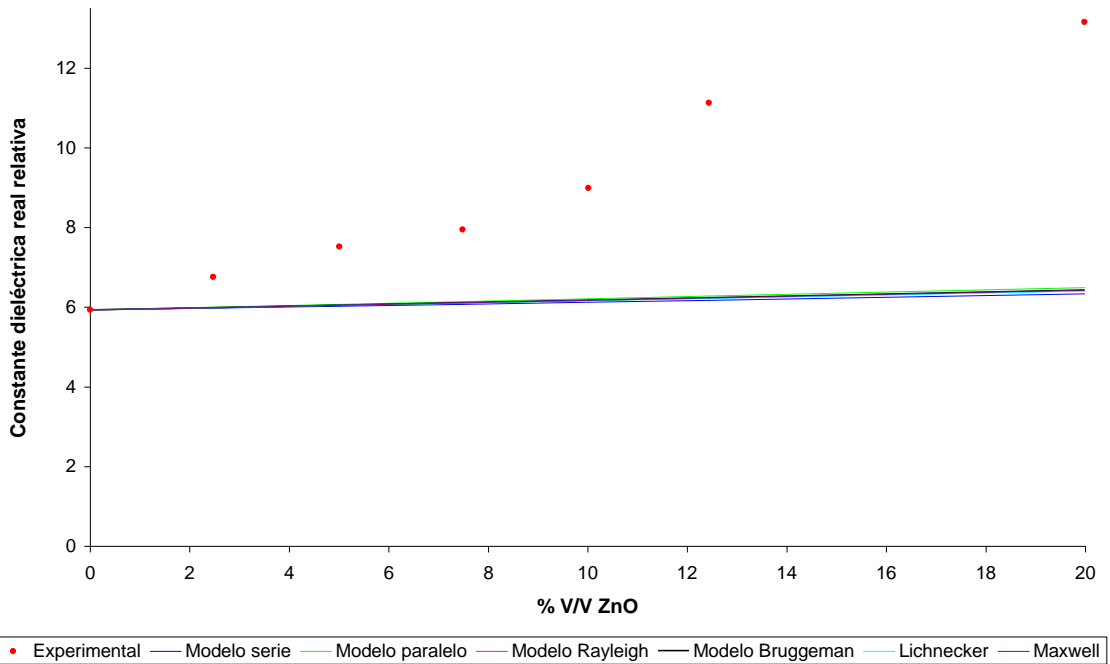


Figura 5.10. Ajuste de los valores experimentales con los distintos modelos teóricos, a una frecuencia de 5000Hz.

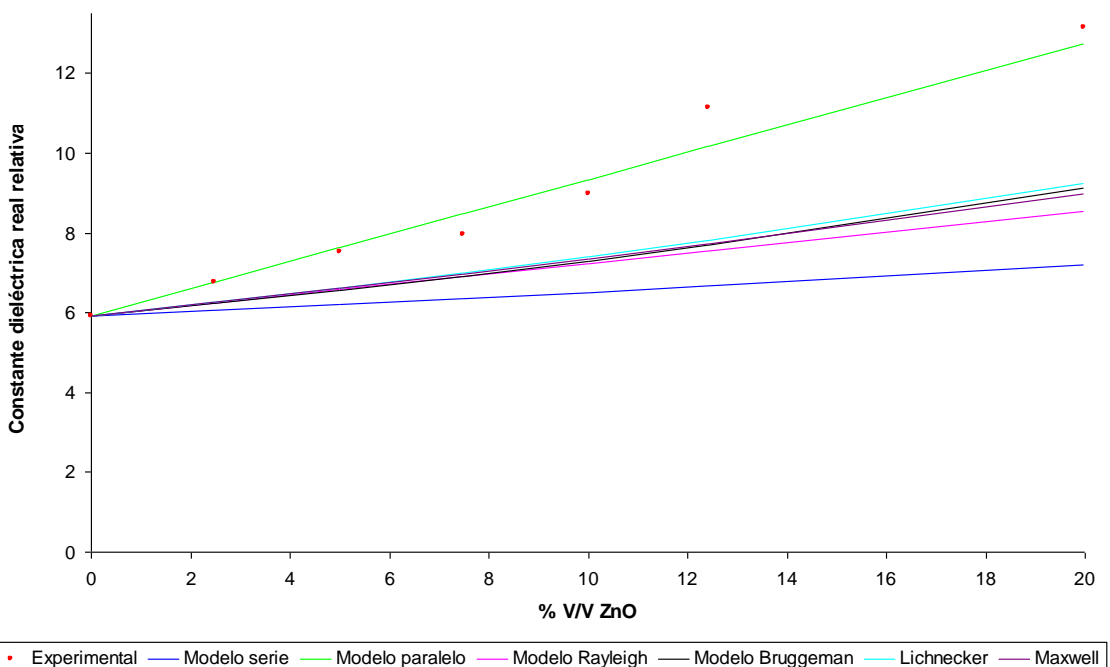


Figura 5.11. Ajuste de los valores experimentales con los distintos modelos teóricos, a una frecuencia de 1MHz y con un valor de la Permitividad del ZnO igual a 40.

Con el fin de disminuir las interacciones interfaciales, se decide realizar el ajuste de los valores experimentales con los distintos modelos a una frecuencia mayor (1MHz), y con un valor de la permitividad del ZnO mayor, debido a que dicho valor aumenta entre 40 y 70 cuando se tienen partículas de ZnO en el orden del nanómetro. Los resultados se muestran en la *Figura 5.11*, y se determina que el modelo que más se adecua a los valores experimentales es el modelo en paralelo cuando se utiliza un valor de la permitividad de las nanopartículas de ZnO igual a 40.

5.3. Nanocompuestos ZnO-Resina Epoxi con ZnO Obtenido a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$

5.3.1. Densidad y Porosidad de los Nanocompuestos

En la *Tabla 5.2* se muestran las densidades y porosidades medias experimentales de los compuestos elaborados. Para los cálculos se empleó la densidad teórica del ZnO ($5,606 \text{ g/cm}^3$) y la resina de la resina epoxi ($1,16 \text{ g/cm}^3$).

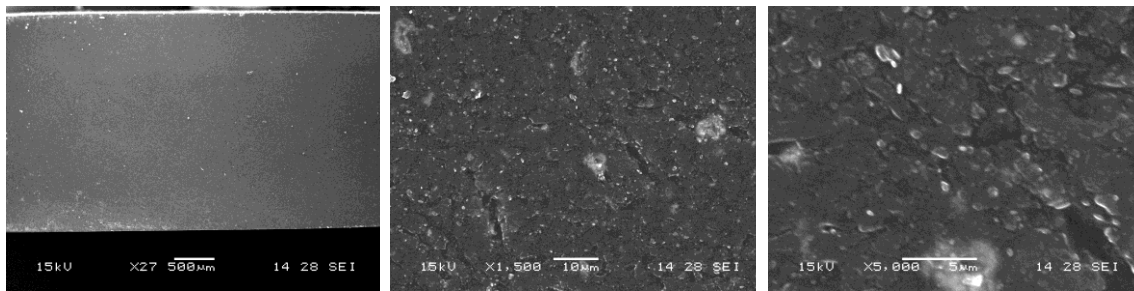
Tabla 5.2. Densidades y porosidades medias de los compuesto de ZnO-resina epoxi a partir de ZnO obtenido con $Zn(C_2H_4O_2)_2$.

Concentración ZnO (% V/V)	Densidad experimental (g/cm^3)	Porosidad (%)
2,5	$1,15 \pm 0,02$	$9,35 \pm 1,77$
5	$1,27 \pm 0,03$	$7,50 \pm 2,09$
7,5	$1,36 \pm 0,01$	$9,06 \pm 0,50$
10	$1,46 \pm 0,03$	$9,28 \pm 1,57$
12,5	$1,50 \pm 0,07$	$12,43 \pm 4,17$
20	$1,70 \pm 0,01$	$16,64 \pm 0,52$

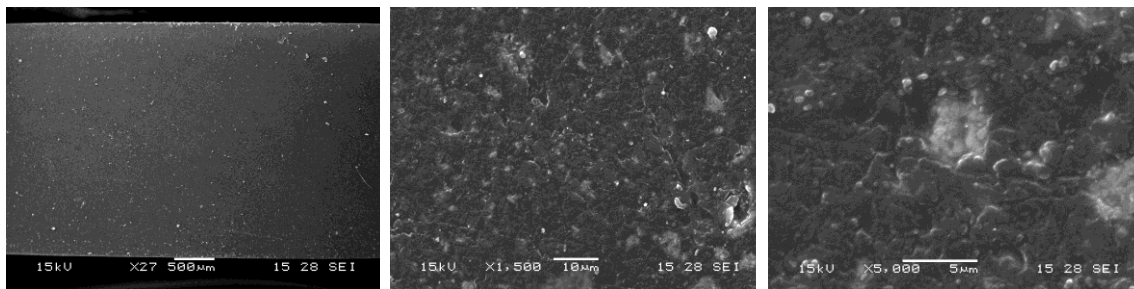
Al igual de lo que ocurría con los compuestos elaborados con ZnO obtenido a partir de $ZnSO_4$, se aprecia que la densidad de los compuestos aumenta con el agregado de partículas de ZnO, y que existe una tendencia de la porosidad de los compuestos a aumentar con la concentración de ZnO, a excepción de los compuestos con 2,5% V/V, que presentaron una porosidad media mayor que la esperada. Las causas de dichos efectos se explicaron anteriormente en la *Sección 5.2.1* En el caso particular de los compuestos elaborados con 20% de ZnO, fue también necesaria la incorporación de THF extra para disminuir la viscosidad del sistema.

5.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

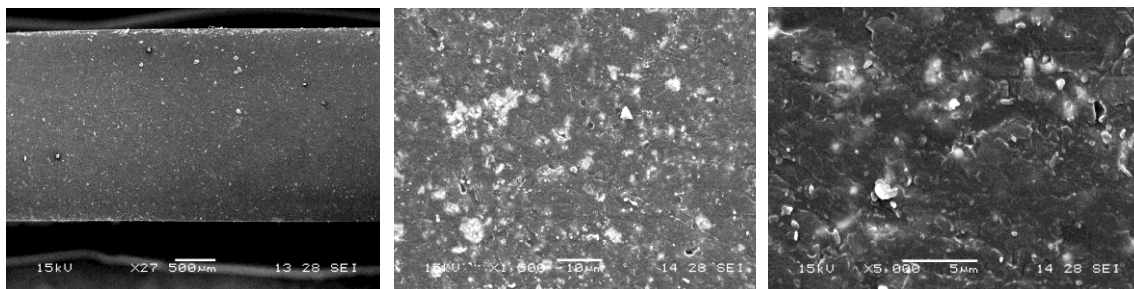
2,5% ZnO



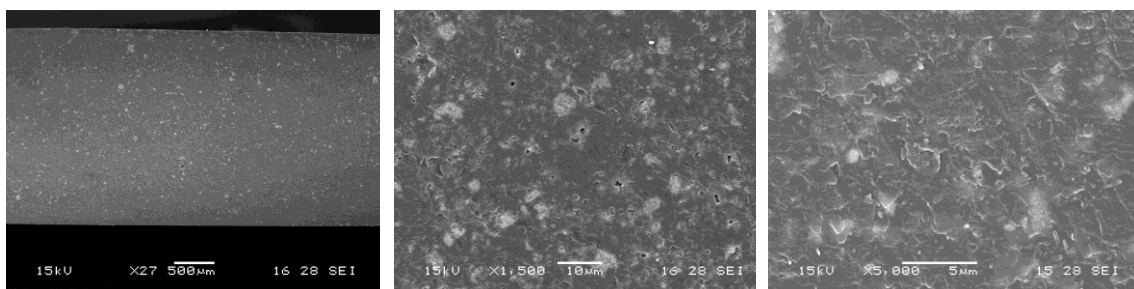
5% ZnO



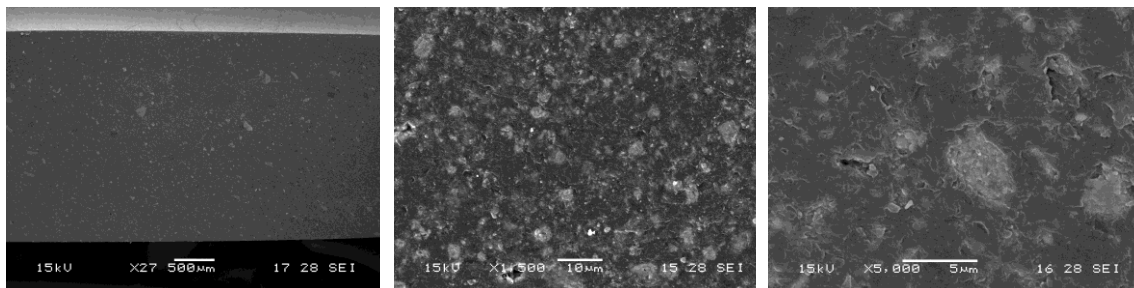
7,5% ZnO



10% ZnO



12,5% ZnO



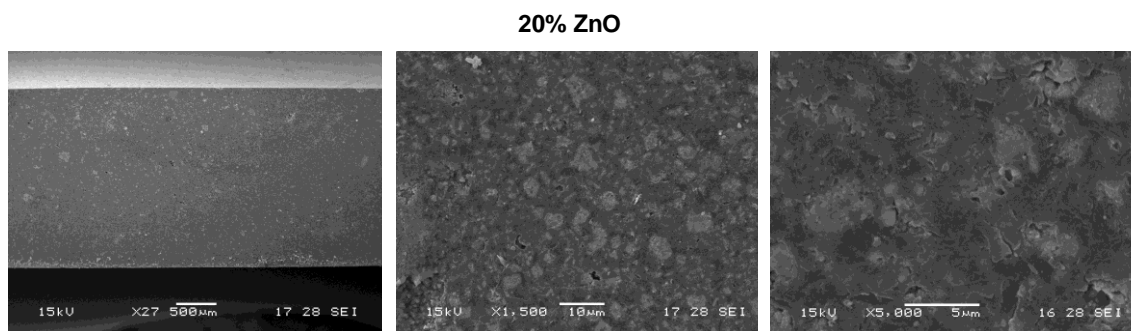


Figura 5.12. Micrografías de los nanocompuestos de ZnO obtenido a partir de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

En la *Figura 5.12* se muestran las micrografías de los compuestos con distintas fracciones volumétricas de ZnO. En ellas se observa que la distribución de las partículas no es tan uniforme como en los compuestos realizados con ZnO a partir de ZnSO_4 . Este cambio está ligado con la morfología que presentaron los polvos de partida. Los polvos sintetizados a partir de sulfato de cinc estaban formados por nanovarillas agrupadas tipo estrella, y con un bajo grado de aglomeración. En cambio, cuando el óxido de cinc fue sintetizado a partir de acetato de cinc, los polvos presentaron un alto grado de aglomeración y una morfología tipo nanoláminas y nanovarillas. Se observa también un aumento del contenido de aglomerados de ZnO y una disminución de la porosidad con el incremento de este material en el compuesto, lo cual concuerda con lo discutido en la *Sección 5.2.2*.

En la *Figura 5.13* se muestra la micrografía de un compuesto con 12,5% de ZnO con mayor aumento. Se observa la aparición de otra fase con apariencia dentada y que no estaba presente en los demás compuestos. Es posible que el calentamiento de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ no reaccionado resulte en una pérdida de anhídrido acético, dejando acetato de cinc básico $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, el cual es un compuesto tipo cluster de estructura tetraédrica, con una estructura porosa bidentada [36]. Las nanopartículas de ZnO formadas puede que permanezcan ligadas a la red orgánica, generando huecos entre las partículas. Si bien esto sucede más comúnmente cuando la reacción toma lugar en una atmósfera de argón o en vacío, puede que ocurra en presencia de aire, pero en menor medida debido al alto contenido de oxígeno presente en él, y por ello no fue posible observarlo en la microestructura de los polvos.

Por último, en la *Figura 5.14* se presenta el interior de un poro que corresponde a un compuesto con 20% V/V de ZnO, en el cual se puede apreciar la aparición de nanoláminas y nanopartículas de ZnO que no han sido completamente embebidas en la resina.

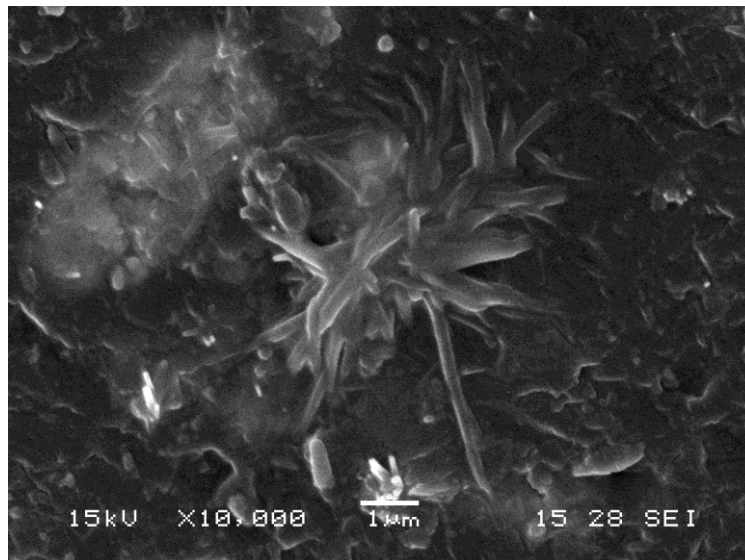


Figura 5.13. Micrografía de SEM de un compuesto con 12,5% de ZnO.

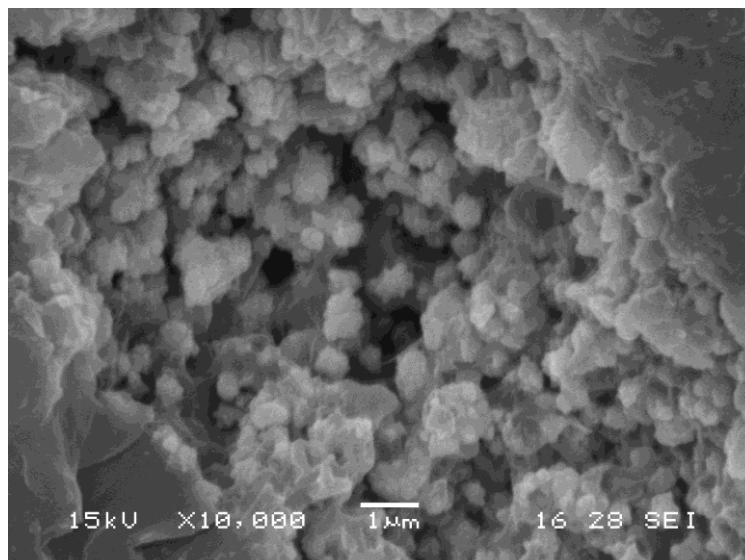


Figura 5.14. Interior de un poro que corresponde a un compuesto con 20% V/V de ZnO.

5.3.3. Comportamiento Dieléctrico

En las *Figuras. 5.15 y 5.1* se observa el comportamiento dieléctrico obtenido en los ensayos para la resina y para los compuestos con distintas concentraciones de ZnO. Las curvas graficadas corresponden al promedio de las mediciones realizadas para cada concentración de ZnO.

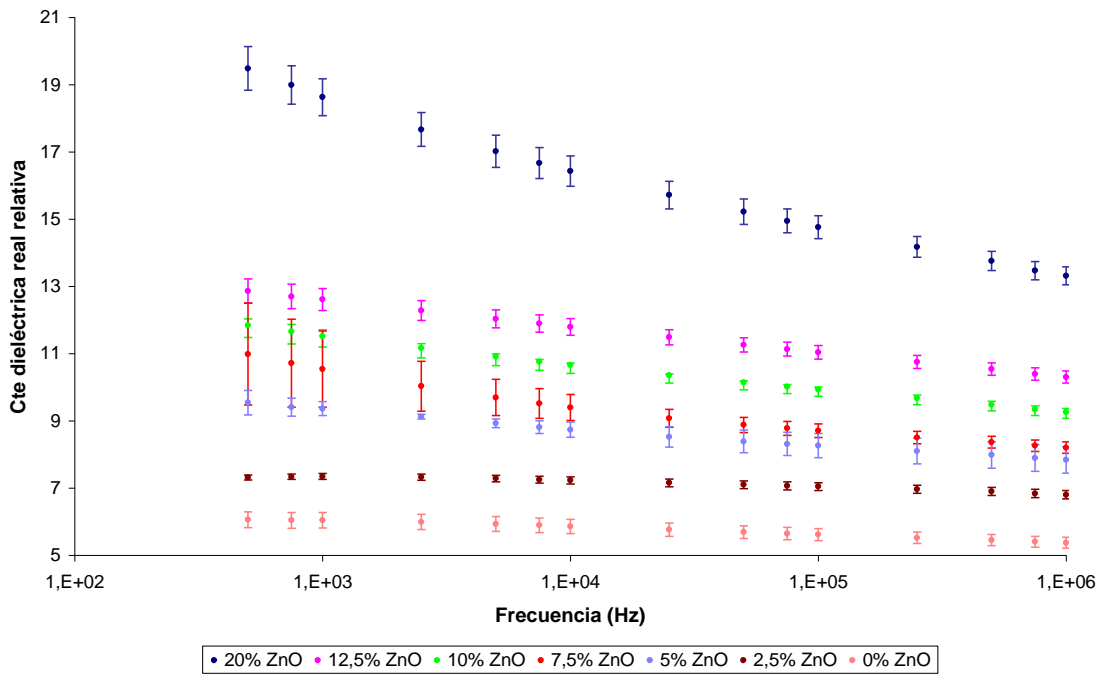


Figura 5.15. Constante dieléctrica real relativa de los compuestos para distintas concentraciones de ZnO obtenido a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$.

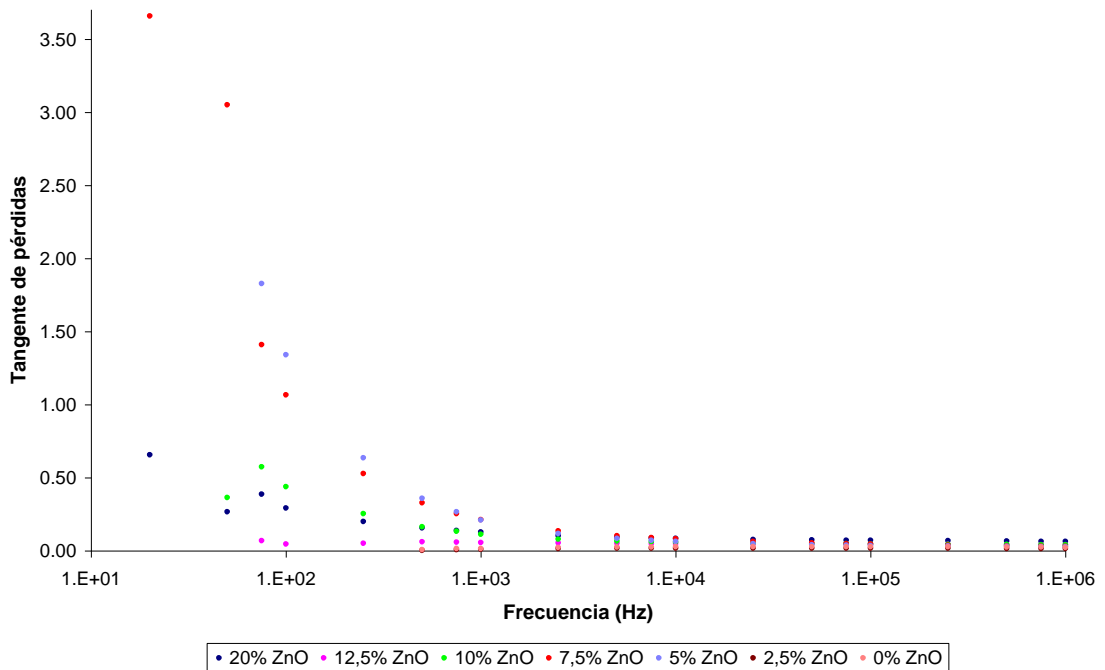


Figura 5.16. Tangente de pérdidas Constante de los compuestos para distintas concentraciones de ZnO obtenido a partir de $Zn(C_2H_4O_2)_2$.

Nuevamente se observa un aumento de la constante dieléctrica con el porcentaje de ZnO y una caída de la misma a altas frecuencias como consecuencia de procesos de relajación tipo Debye. Las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia indican que a bajas concentraciones de partículas el efecto de relajación en

la matriz epoxi es más importante, y a medida que se incrementa el contenido de relleno, comienza a tener efecto la polarización en las interfases matriz-partícula. En estas muestras debido al alto grado de aglomeración entre partículas, no sólo debe considerarse la interacción matriz-partícula, sino que las interacciones entre partículas también cobran importancia.

A diferencias de las curvas vistas en la *Sección 5.2.3*, aquí los resultados de las muestras de igual composición difieren entre sí en menor medida, obteniéndose un valor de desviación estándar más pequeño, lo cual puede estar relacionado a la disminución de la porosidad de los compuestos, y a la amplia distribución de tamaños de partículas, lo cual produce un mayor empaquetamiento de las mismas dentro de la matriz epoxi.

En la *Figura 5.17* se presentan los valores de la constante dieléctrica relativa en función del contenido de ZnO para distintas frecuencias. Nuevamente se observa que las propiedades dieléctricas aumentan con el contenido de partículas y disminuyen con la frecuencia. Para determinar con qué modelo se correlacionan los datos, se graficaron en la *Figura 5.18* los valores experimentales y los valores teóricos de la permitividad según los modelos discutidos en la *Sección 5.1.3*. Para la permitividad del ZnO se utilizó un valor igual a 8,75, que corresponde a cristales de ZnO, y para la de la resina se utilizó la permitividad obtenida experimentalmente (*Sección 4.5*). De la *Figura 5.18* se puede determinar que ninguno de los modelos se adapta a los valores obtenidos experimentalmente, como ocurrió con los compuestos elaborados a partir de ZnO obtenido mediante ZnSO₄, (*Sección 5.2.3*). De la misma manera, con el fin de disminuir las interacciones interfaciales, se decide realizar el ajuste de los valores experimentales con los distintos modelos a una frecuencia mayor (1MHz), y se aumenta el valor de la permitividad del ZnO debido a que dicho valor aumenta entre 40 y 70 cuando se tienen partículas de ZnO en el orden del nanómetro. Los resultados se muestran en la *Figura 5.19*, de donde se determina que el modelo que más se adecua a los valores experimentales es el modelo en paralelo cuando se utiliza un valor de la permitividad de las nanopartículas de ZnO igual a 40.

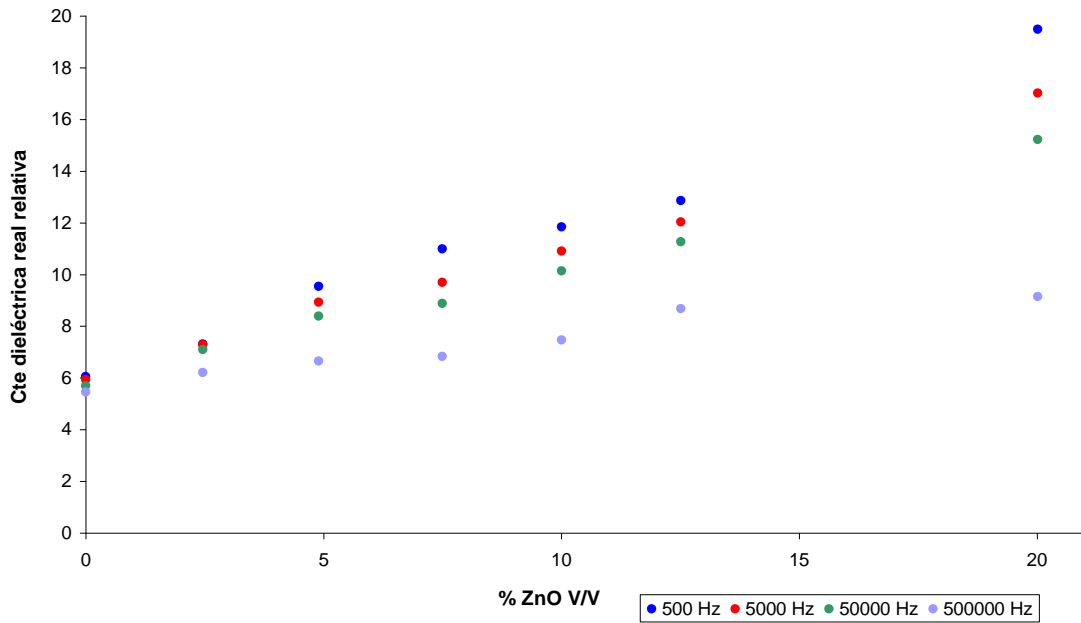


Figura 5.17. Constante dieléctrica real relativa en función del contenido de ZnO para distintas frecuencias.

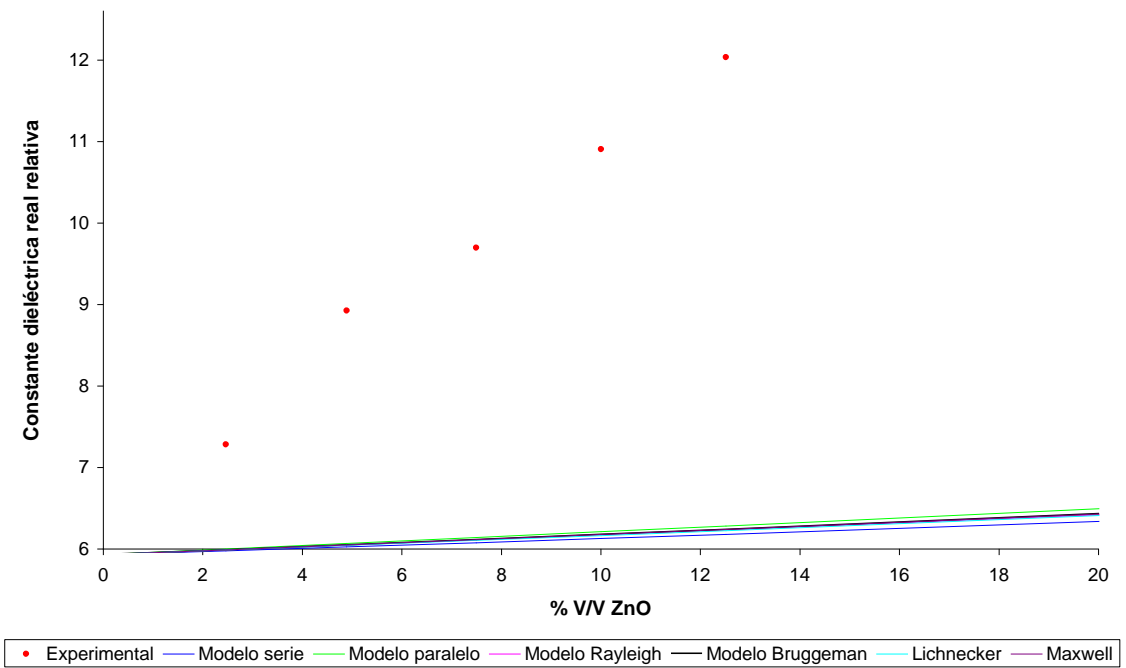


Figura 5.18. Ajuste de los valores experimentales con los distintos modelos teóricos, a una frecuencia de 5000Hz.

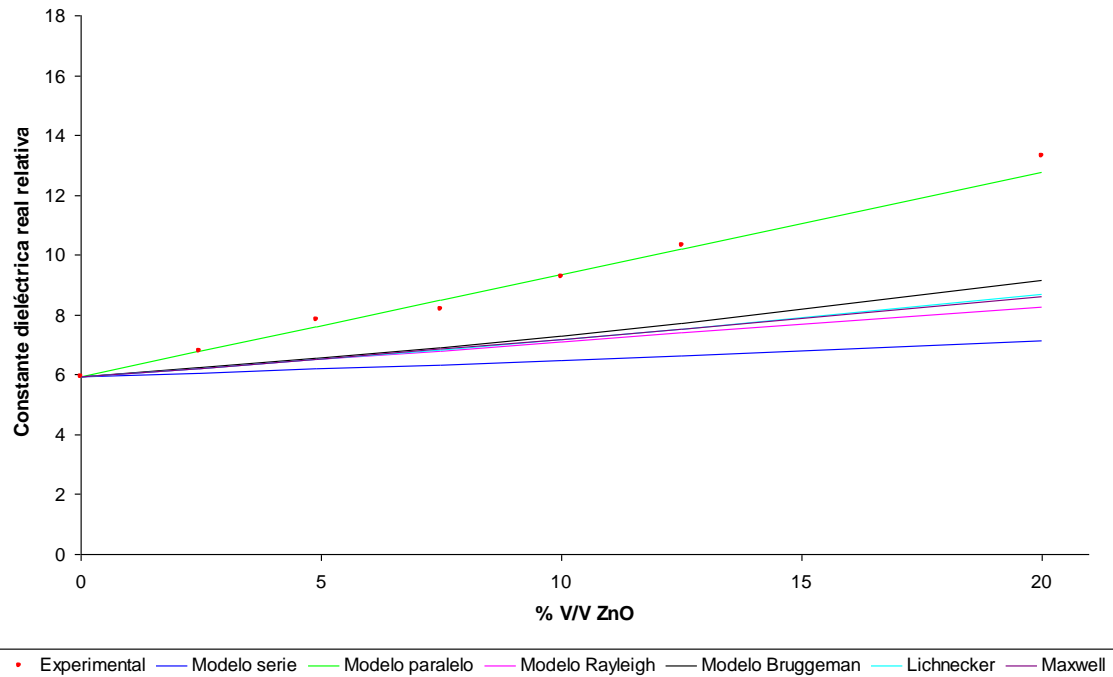


Figura 5.19. Ajuste de los valores experimentales con los distintos modelos teóricos, a una frecuencia de 1MHz y con un valor de la Permitividad del ZnO igual a 40.

5.4. Comportamiento Dieléctrico en Función de la Morfología de las Nanopartículas de ZnO

A partir de la *Figura 5.20* se puede observar que a concentraciones relativamente bajas no hay casi diferencia en los valores obtenidos como tampoco una tendencia determinada sobre la influencia de unas partículas sobre otras. Sin embargo, en los compuestos con un contenido de 20% de ZnO, las mayores propiedades dieléctricas son para los compuestos de acetato. Esto puede deberse a que el aumento del grado de aglomeración en estos compuestos (como se mostró en la *Figura 5.12*) produce la formación de intercaras entre las partículas de ZnO. Los dipolos interfaciales asociados con las intercaras ZnO/ZnO son aparentemente los responsables del aumento de permitividad. Estos momentos dipolares interfaciales se cree que surgen de los electrones que están atrapados en los estados electrónicos de las intercaras ZnO/ZnO. Los niveles de energía de estos estados son diferentes a aquellos estados de las intercaras ZnO/Resina epoxi, y por lo tanto en aquellos estados responden a frecuencias diferentes [37].

Además los compuestos preparados con ZnO a partir de ZnSO₄ poseen mayor porosidad, lo cual contribuye también a la disminución de la constante dieléctrica.

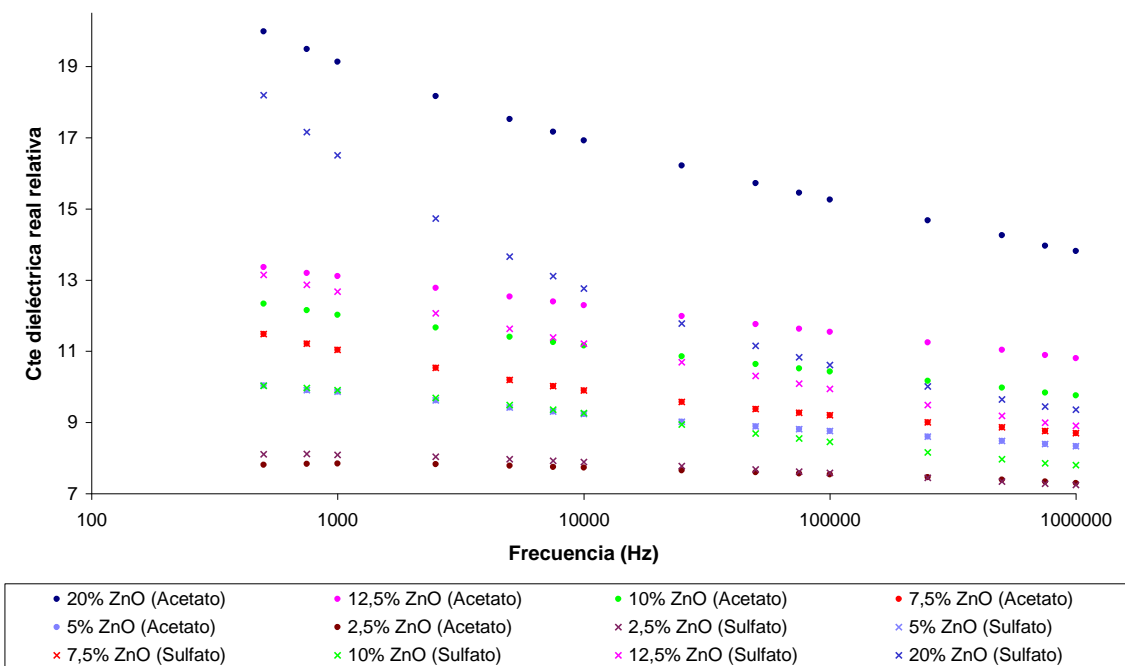


Figura 5.20. Permitividad de los compuestos elaborados con ZnO a partir de ZnSO₄ y Zn(C₂H₄O₂)₂.

5.5. Conclusiones Parciales

Se obtuvieron nanocompuestos de ZnO-resina epoxi a partir de los polvos obtenidos con anterioridad. Se comprobó que los nanocompuestos elaborados a partir del ZnO obtenido mediante ZnSO₄, presentaron mayor porosidad que los realizados con ZnO mediante Zn(C₂H₄O₂)₂. Sin embargo la distribución de los mismos en la matriz resultó ser más uniforme y con menos formación de aglomerados, debido a que los polvos presentaban dichas condiciones, y no así los polvos obtenidos a partir de Zn(C₂H₄O₂)₂.

En cuanto a las propiedades dieléctricas, se observó que la permitividad aumentaba con el agregado de ZnO en los compuestos, y que se producía una disminución de la constante dieléctrica con el aumento de la frecuencia aplicada debido a relajaciones tipo Debye. Para ambos tipos de compuestos, se corroboró que el valor de la constante dieléctrica de las nanopartículas de ZnO debiera estar cercana al valor de 40, y que cuando se trabajaba a altas frecuencias el comportamiento de los compuestos podía ser modelado mediante el modelo en paralelo, donde los efectos de las interacciones entre las intercaras se desprecian.

Los compuestos realizados a partir de ZnO obtenido con Zn(C₂H₄O₂)₂, presentaron mejores propiedades dieléctricas debido a que las aglomeraciones del ZnO en los compuestos permitieron mayores interacciones ZnO-ZnO.

Capítulo VI

Conclusiones generales

A lo largo de todo el trabajo se pudo determinar que el factor crítico para la elaboración de nanocompuestos de ZnO-resina epoxi es la síntesis de las nanopartículas de ZnO. Se comprobó que las características del polvo influyen en las propiedades del compuesto. Sin embargo, obtener un control sobre el tamaño, morfología y pureza de las partículas resulta difícil, ya que son muy sensibles a diversos factores tales como pH de reacción, tiempos de sonicación, volúmenes de síntesis y tipo de reactivos.

Las condiciones óptimas para la síntesis sonoquímica de nanopartículas de ZnO a partir de NaOH y $ZnSO_4$, se obtiene a pH altos de reacción (12,73), ya que se obtiene ZnO de alta pureza y de morfología uniforme de las partículas (nanovarillas agrupadas formando una estructura tipo estrella).

Las condiciones óptimas para la síntesis a partir de NaOH y $Zn(C_2H_4O_2)_2$ se obtienen a pH = 11,14 seguido de un tratamiento térmico a 400°C, ya que con $Zn(C_2H_4O_2)_2$ se obtienen muestras con mayor contenido de impurezas. La aplicación de un tratamiento térmico a dicha temperatura produce cambios morfológicos en las partículas.

Por otro lado se pudo determinar que el uso de partículas de ZnO del orden del nanómetro brinda un aumento en las propiedades dieléctricas, ya que su permitividad aumenta de 8,75 (para cristales de ZnO) a valores de 40 (para nanocristales de ZnO). No obstante su distribución en la matriz tiene influencia ya que las aglomeraciones de estas partículas permiten interacciones ZnO-ZnO además de las interacciones ZnO-resina epoxi.

6.1. Dificultades Encontradas

La síntesis de las nanopartículas de ZnO puro resultó ser altamente sensible a pequeñas variaciones en las condiciones de trabajo. Leves cambios en el pH, producto del mal funcionamiento del pH-metro, modificaron tanto la morfología de los polvos como las fases estabilizadas. Asimismo, el cambio de escala resultó ser un factor que modificó las fases y las morfologías finales de los polvos.

Los materiales compuestos formulados a partir de ZnO proveniente de $Zn(C_2H_4O_2)_2$, presentaron grandes complicaciones para lograr una buena distribución de partículas y, en algunas ocasiones, las partículas no fueron cubiertas en su totalidad por la resina epoxi.

6.2. Trabajo Futuro

A continuación se detallan los temas pendientes a fin de poder desarrollar un concepto más acabado del tema:

- 1) Estudiar los efectos de disminuir el tiempo de sonicación en la síntesis de ZnO, a fin de establecer el tiempo óptimo de procesamiento.
- 2) Estudiar los efectos de variar la temperatura de reacción en la síntesis de ZnO, a fin de establecer la temperatura óptima de procesamiento.
- 3) Estudiar los efectos de variar los precursores de reacción en la síntesis de ZnO, tanto para las sales (cloruro de cinc, nitrato de cinc) como para los hidróxidos (hidróxido de potasio).
- 4) Medir la Permitividad de las nanopartículas de ZnO para su utilización en los modelos, y estudiar como varía con su morfología.
- 5) Estudiar las propiedades dieléctricas de los nanocompuestos a diferentes temperaturas.

Capítulo VII

Referencias

- [1] Victor Ramón Orante Barrón, 2009. Termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada de nuevos fósforos de ZnO y derivados. *Universidad de Sonora, División de Ingeniería, Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales*.
- [2] L. Wu, Y. Wu, W. Lü, 2005. Preparation of ZnO nanorods and optical characterizations, *Physica E 28 (2005) 76-82*.
- [3] Jorge Enrique Rodríguez-Páez, Tesis de doctorado, 1999. Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional obtenidas por el método de precipitación controlada. *Instituto de Cerámica y Vidrio CSIC. 28800 Arganda del Rey - Madrid. Dpto. Física Universidad del Cauca. Popayan. Colombia*.
- [4] Parawee Tonto, Okorn Mekasuwandumrong, Suphot Phatanasri, Varong Pavarajarn, Piyasan Prasertdama, 2008. Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols. *Ceramics International 34 (2008) 57–62*.
- [5] A. Khorsand Zak, M. Ebrahimizadeh Abrishami, W.H. Abd. Maj Ramin Yousefi, S.M. Hosseini, 2011. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol–gel combustion method. *Ceramics International 37 (2011) 393–398*.
- [6] S. Li, G.A. Gross, P.M. Günther, J.M. Köhler, 2010. Hydrothermal micro continuous-flow synthesis of spherical, cylinder-, star- and flower-like ZnO microparticles. *Chemical Engineering Journal Chemical Engineering Journal (23 October 2010) doi:10.1016/j.cej.2010.09.083 Key: citeulike:8146586*.
- [7] Talaat M. Hammada, Jamil K. Salemb, Roger G. Harrisonc, 2010. The influence of annealing temperature on the structure, morphologies and optical properties of ZnO nanoparticles. *Superlattices and Microstructures 47 (2010) 335-340*.
- [8] Xipeng Pu, Dafeng Zhang, Xiujie Yi, Xin Shao, Wenzhi Li, Mingyan Sun, Lei Li, Xianhua Qian, 2010. Rapid chemical synthesis and optical properties of ZnO ellipsoidal nanostructures. *Advanced Powder Technology 21 (2010) 344–349*.

- [9] Q. Xiao, S. Huang, J. Zhang, J. Zhang, C. Xiao, X. Tan, 2008. Sonochemical synthesis of ZnO nanosheet. *Journal of Alloys and Compounds* 459 (2008) L18-L22.
- [10] Sonoquímica. Grupo de Química Ambiental, Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC). *Disponible en www.qcaambiental.ceride.gov.ar*.
- [11] Aharon Gedanken, 2004. Using sonochemistry for the fabrication of nanomateriales. *Ultrasonics Sonochemistry* 11 (2004) 47–55.
- [12] Kotlar, Nicolás, Tesis de grado, 2009. Desarrollo y caracterización de materiales compuestos de elevada constante dieléctrica. *Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología en Materiales*.
- [13] Bhupendra K. Sharma, Ajai K. Gupta, Neeraj Khare, S.K. Dhawan, H.C. Gupta, 2009. Synthesis and characterization of polyaniline–ZnO composite and its dielectric behaviour. *Synthetic Metals* 159 (2009) 391–395.
- [14] P. Thomas, S. Satapathy, K. Dwarakanath, K. B. R. Varma, 2010. Dielectric properties of poly(vinylidene fluoride)/ CaCu₃Ti₄O₁₂ nanocrystal composite thick films. *eXPRESS Polymer Letters Vol.4, No.10 (2010) 632–643*.
- [15] D. Sridevi and K.V. Rajendran, 2009. Preparation of ZnO Nanoparticles and Nanorods by Using CTAB Assisted Hydrothermal Method. *International Journal of Nanotechnology and Applications, ISSN 0973-631X Volume 3, Number 2 (2009), pp. 43-48*.
- [16] Zhimin Dang, Lizhen Fan, Shujin Zhao, Cewen Nan, 2003. Dielectric and morphologies of composites filled with whiskers and nanosized zinc oxide. *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 499-507.
- [17] A. Esmailzadeh Kandjani, M. Farzalipour Tabriz, B. Pourabbas, 2008. Sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles: The effect of temperature and sonication power. *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 645–654.
- [18] Anthony R. West, 1984. Solid State Chemistry and its Applications. *Department of Chemistry, University of Aberdeen, UK*.
- [19] Micromeritics: Caracterización de Partículas Finas, Servicios e Instrumentos de México, S.A. de C.V.

- [20] M.K. Gupta, N. Sinha, B.K. Singh, N. Singh, K. Kumar, Binay Kumar, 2009. Piezoelectric, dielectric, optical and electrical characterization of solution grown flower-like ZnO nanocrystal. *Materials Letters* 63 (2009) 1910–1913.
- [21] Ramón Tena Zaera, 2004. El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas. *Universitat de València, Departament de Física Aplicada I*.
- [22] A. Khorsand Zak, M. Ebrahimizadeh Abrishami, W.H. Abd. Majid, R. Yousefi, S.M. Hosseini, 2010. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. *Ceramics International* S0272-8842(10)00308-1.
- [23] Satoshi Yamabi y Hiroaki Imai, 2002. Growth conditions for wuzite zinc oxide Films in aqueous Solutions. *Journal of Materials Chemistry, J. Mater. Chem., 2002, 12, 3773-3778*.
- [24] Hiroyuki Usui, 2009. The effect of surfactants on the morphology and optical properties of precipitated wurtzite ZnO. *Materials Letters* 63 (2009) 1489–1492.
- [25] G. Nagaraju, S. Ashoka, P. Chithaiah, C.N. Tharamani, G.T. Chandrappa, 2010. Surfactant free hydrothermally derived ZnO nanowires, nanorods, microrods and their characterization. *Materials Science in Semiconductor Processing* 13 (2010) 21–28.
- [26] S. Bhattacharyya, A. Gedanken, 2008. A template-free, sonochemical route to porous ZnO nano-disks. *Microporous and Mesoporous Materials* 110 (2008) 553–559.
- [27] Paola Danitza Castrillo Sánchez, 2010. Preparación, caracterización y análisis de materiales nanocompuestos basados en sistemas epoxi-caolín. *Instituto Tecnológico de Química y Materiales “Álvaro Alonso Barba”, Departamento de Ciencia de Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*.
- [28] Ramajo, Leandro, Tesis de postgrado, 2007. Procesamiento y Propiedades de Materiales Compuestos Epoxi/BaTiO₃ para su Utilización en la Fabricación de Condensadores Integrados. *Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología en Materiales*.
- [29] Capítulo 3: Poli y copoli (α -alquil γ -glutamato)s I. Síntesis y caracterización. *Universitat Politècnica de Catalunya. Disponible en www.tdr.cesca.es*.

- [30] A. J. Moulson, J. M. Herbert, 2003. *Electroceramics, Second Edition, Materials, Properties, Applications.*
- [31] J. I. Hong, L. S. Schadler, R. W. Siegel, 2006. Electrical behaviour of low density polyethylene containing an inhomogeneous distribution of ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science* 41 (2006) 5810-5814.
- [32] Kimmo Kärkkäinen, Ari Sihvola, Keijo Nikoskinen, 2001. Analysis of a Three-Dimensional Dielectric Mixture with Finite Difference Method. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, Vol. 39m No. 5, pp. 1013-1018, May 2001.*
- [33] Zhimin Dang, Lizhen Fan, Shujin Zhao, Cewen Nan, 2003. Dielectric properties and morphologies of composites filled with whisker and nanosized zinc oxide. *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 499-507.
- [34] Hichem Smaoui, Lassad E.L. Mir, Hajer Guermazi, Serge Agnel, Alain Toureille, 2009. Study of dielectric relaxations in zinc oxide-epoxy resin nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds* 477 (2009) 316-321.
- [35] H.-C. Huang, T.-E. Hsieh, 2010. Preparation and characterizations of highly transparent UV-curable ZnO-acrylic nanocomposites. *Ceramics International* 36 (2010) 1245–1251.
- [36] Sayan Bhattacharyya, A. Gedanken, 2008. A template-free, sonochemical route to porous ZnO nano-disks. *Microporous and Mesoporous Materials* 110 (2008) 553–559.
- [37] J.I. Hong et al., 2005. Dielectric properties of zinc oxide/low density polyethylene nanocomposites. *Materials Letters* 59 (2005) 473–476.