



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

**“Estudio de nanopartículas de TeO_2 sintetizadas por el
método solvotérmico y su caracterización”**

TRABAJO DE TESIS

Presentado por

M.C. José Gustavo Zambrano Rosas

Para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Director de tesis

Dr. José Manuel Cornejo Bravo

Co-Director de tesis

Dra. Amelia Olivas Sarabia

TIJUANA, B.C.

JULIO DEL 2017

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 212

Tijuana, B. C., a 2 de junio de 2017

C. José Gustavo Zambrano Rosas
 Pasante de: Doctor en Ciencias
 Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
 Opción TESIS

Es propuesto, por los C. Dres. José Manuel Cornejo Bravo y Amelia Olivas
Sarabia

Quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente,
 referido al tema "Estudio de nanopartículas de TeO₂ sintetizadas por el método
solvotérmico y su caracterización"

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCION
- II.- JUSTIFICACION Y OBJETIVOS
- III.- ANTECEDENTES
- IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL
- V.- RESULTADOS Y DISCUSION
- VI.- CONCLUSIONES

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
 DE BAJA CALIFORNIA



Cornejo B
 Dr. José Manuel Cornejo Bravo
 Director de Tesis

JLV
 Dr. José Luis González Vázquez
 Secretario

FACULTAD DE CIENCIAS
 QUÍMICAS E INGENIERÍA

Amelia Sarabia
 Dra. Amelia Olivas Sarabia
 Co-Directora de Tesis

Palafox
 Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
 Director

DEDICATORIA

A Dios

Por darme la paciencia y la fuerza para seguir avanzando en mis proyectos profesionales. Por la salud que me ha brindado para permitirme realizar mi investigación. Pero sobre todo ponerme a las personas indicadas en mí camino que me han ayudado a ser la persona que ahora soy y quitarme a aquellas que solo buscaban inhibir, aunque en un principio no lo entendiera.

A mis Padres

Por ser mí máximo apoyo desde que me recibieron en sus brazos hasta ahora, sin dejarme solo a pesar de que muchas veces no lo agradecí o no lo merecía, porque derramaron lágrimas y dedicaron sus esfuerzos a apoyarme durante toda mi vida. Gracias a su tenacidad les dedico esta tesis.

A mis Hermanos

Por ese gran soporte que han sido durante mi existencia, tanto en las buenas y principalmente en las malas, y sé que estarán para mí en cualquier momento. Por su ayuda en los diferentes estilos y personalidades con las que cuenta cada uno.

Misael y Luis

Ustedes fueron, son y serán el sentido de mi vida.

"Un poco de ciencia aleja de Dios, pero mucha ciencia devuelve a él"
Louis Pasteur

AGRADECIMIENTOS

He tenido la suerte de rodearme de grandes personas que han sido fundamentales para el desarrollo de esta tesis doctoral:

A mi director de tesis, Dr. José Manuel Cornejo Bravo, por su amabilidad y apoyo en la realización de este trabajo.

Gracias de corazón a mi co-directora de tesis, Dra. Amelia Olivas Sarabia, por su paciencia, motivación, dedicación y aliento. Ha hecho fácil lo difícil y es un privilegio contar con su guía y confianza.

Agradezco al Dr. Priscy Alfredo Luque Morales de la UABC campus Ensenada por el apoyo brindado para la realización de esta tesis en cuanto a la parte experimental por el método solvotérmico, por su ayuda, recomendaciones y sugerencias.

A los miembros de mi comité de tesis por su amable aceptación, por el tiempo y las recomendaciones vertidas en la investigación: Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza, Dra. Eugenia Gabriela Carrillo Cedillo y Dra. María del Pilar Haro Vázquez

A mis familiares: Ma. J. Cumplido. Sandra M, Fernanda D, Yahaira A, F Emanuel, Christian. Amigos: Ing. Raymundo A, Ing. Juan Cortez, Ing. Borja, Ing. Mario Mtz, que me ayudaron a seguir adelante cuando flaqueé y mis dudas no me dejaban ver otras posibilidades y sobre todo aquellos que dibujaron una sonrisa cuando estaba desalentado y cansado.

Gracias a los que me impulsaron a la aventura del Doctorado en Especial: Ma. Ángeles. Reyes. N.

Mi gratitud a todos los técnicos y personas que laboran en el CNyN-UNAM especialmente al Dr. Eric Flores Aquino, a los que laboran en la UABC-Tijuana, por su asistencia técnica en el desarrollo de este trabajo. Al Ing. Gonzalo Machado, gerente de producto y desarrollo tecnológico de C. Roshfrans, S.A. de C.V. por las pruebas ASTM-D2509-3.

RECONOCIMIENTOS INSTITUCIONALES

El presente trabajo de Investigación fue realizado en los Laboratorios

De la Facultad de Química se utilizaron dos instalaciones.

Laboratorio Química UABC Campus Tijuana

Laboratorio Química UABC Campus Ensenada

Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM.

Laboratorio de Catálisis

Bajo la Dirección y Tutoría del

DR. JUAN MANUEL CORNEJO BRAVO, DRA. AMELIA OLIVAS SARABIA

Y EL DR. PRISCY ALFREDO LUQUE

VITA

JOSÉ GUSTAVO ZAMBRANO ROSAS

**INGENIERO INDUSTRIAL MECÁNICO. INSTITUTO
TECNOLÓGICO DE CELAYA. TITULADO: 2521993**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS INGENIERÍA MECÁNICA.
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA.
TITULADO: 5989926**

RESUMEN

En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas cristalinas de óxido de telurio por el método solvotérmico. Se reporta la influencia de la polivinilpirrolidona (PVP) en el crecimiento de microvarillas de óxido de telurio sintetizadas por el método solvotérmico. Los materiales usados fueron telurito de sodio (Na_2TeO_3), trietilamina ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), y diferentes cantidades de polivinilpirrolidona ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$). El crecimiento del TeO_2 mostró una gran variación en su morfología dependiente del PVP, presentando microvarillas definidas a una cantidad de 0.4 gramos de PVP, mientras que a cantidades mayores de 0.6 gramos del polímero, los materiales presentaron una deformación en su morfología. El análisis de los materiales por FTIR mostró una señal intensa a número de onda entre $520\text{-}680\text{ cm}^{-1}$, el cuál es muy característico del estiramiento del enlace Te-O en estos materiales.

SUMMARY

In this thesis work, crystalline nanoparticles of tellurium oxide were synthesized by the solvothermal method. The influence of polyvinylpyrrolidone (PVP) in the growth of tellurium oxide microrods synthesized by solvothermal method is reported. The materials used were sodium tellurium (Na_2TeO_3), triethylamine ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), and different amounts of PVP ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$). The growth of TeO_2 showed a great variation in its morphology, depending on the PVP content, presenting defined microrods at 0.4 grams of PVP, while the materials began to present morphological deformations at amounts greater than 0.6 grams of polymer. The analysis of materials by FTIR showed an intense signal at a wavelength of $520\text{-}680\text{ cm}^{-1}$, which is very characteristic of the stretching of the Te-O bond in the materials.

INDICE

| CONTENIDO | Página |
|---|---------------|
| HOJA DE APROBACIÓN..... | II |
| DEDICATORIA..... | III |
| AGRADECIMIENTOS..... | IV |
| RECONOCIMIENTOS INSTITUCIONALES..... | V |
| VITA..... | VI |
| RESUMEN..... | VII |
| RESUMEN EN INGLÉS..... | VII |
| LISTA DE TABLAS..... | XI |
| LISTA DE FIGURAS..... | XII |
| SIGLAS Y ABREVIATURAS..... | XIV |
| CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN | 1 |
| I.1 Introducción..... | 2 |
| CAPÍTULO II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS | 3 |
| II.1 Justificación y planteamiento del proyecto | 4 |
| II.2 Estructura del TeO ₂ | 4 |
| II.3 Objetivos..... | 7 |
| II.3.1 Objetivo general..... | 7 |
| II.3.2 Objetivos específicos..... | 7 |
| CAPÍTULO III. ANTECEDENTES | 8 |

| | |
|--|-----------|
| III.1 Antecedentes..... | 9 |
| III.1.1 Tipos de lubricantes..... | 9 |
| III.1.2 Régimen de lubricación..... | 11 |
| III.1.2.1 Lubricación No hidrodinámica..... | 12 |
| III.1.2.2 Lubricación Límite..... | 13 |
| III.1.2.3 Multigrado, Ventajas y Desventajas..... | 14 |
| III.1.2.4 Ventajas del uso de nanopartículas en los aceites..... | 15 |
| III.1.3 Propiedad tribológica..... | 16 |
| III.1.3.1 Formas de Fricción..... | 18 |
| III.1.4 Clasificación de lubricantes..... | 21 |
| III.1.5 Estado del arte..... | 25 |
| III.2 Aplicación de la Nanotecnología..... | 26 |
| III.2.1 Nanotecnología de partículas..... | 27 |
| III.2.2 Nanopartículas en tribología..... | 28 |
| III.2.3 Tipos de nanopartículas..... | 29 |
| III.3 Métodos de síntesis generales..... | 30 |
| III.4 Método Solvotérmico..... | 32 |
| III.5 Hipótesis..... | 35 |
| CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL..... | 36 |
| IV.1 Materiales y Reactivos..... | 37 |
| IV.1.1 Síntesis de óxido de telurio..... | 37 |
| IV.2 Métodos de caracterización..... | 38 |
| IV.2.1 Microscopia electrónica de barrido SEM..... | 38 |

| | | |
|--|---|-----------|
| IV.2.2 | Espectroscopia por dispersión de energía EDS..... | 41 |
| IV.2.3 | Propiedades textuales..... | 42 |
| IV.2.4 | Espectroscopia infrarroja por transmisión de Fourier..... | 46 |
| IV.2.5 | Propiedades tribológicas..... | 48 |
| CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | | 50 |
| V.1 | Morfología por SEM | 51 |
| V.2 | Identificación elemental por EDS | 53 |
| V.3 | Área superficial de los materiales..... | 55 |
| V.4 | Identificación del TeO ₂ por FTIR | 57 |
| V.5 | Propiedades Tribológicas..... | 58 |
| CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES..... | | 60 |
| REFERENCIAS..... | | 63 |
| ANEXOS..... | | 67 |

| LISTA DE TABLAS | Página |
|--|---------------|
| Tabla 1. Coeficientes de rozamiento de varios materiales | 18 |
| Tabla 2. Constantes de rozamiento y desgaste | 20 |
| Tabla 3. Relación de viscosidad-temperatura con nomenclatura en sistemas ISO, SAE y AGMA | 24 |
| Tabla 4. Especificaciones API para motores a gasolina | 25 |
| Tabla 5. Relación de acabado superficial y espesor del lubricante | 26 |
| Tabla 6. Relación del análisis químico elemental EDS | 54 |
| Tabla 7. Propiedades texturales de las muestras de TeO ₂ | 56 |
| Tabla 8. Propiedades tribológicas de las muestras de TeO ₂ | 59 |

| LISTA DE FIGURA | Página |
|--|---------------|
| Figura 1. Estructura en 3D del Dióxido de telurio TeO_2 | 5 |
| Figura 2. Micrografía de fulerenos esféricos WS_2 | 6 |
| Figura 3. Esquema que muestra la lubricación hidrodinámica | 10 |
| Figura 4. Esquema que muestra el tipo de lubricación no hidrodinámica | 11 |
| Figura 5. Nanopartículas laminares de WS_2 | 16 |
| Figura 6. Esquema de bloque aplicando fuerza | 17 |
| Figura 7. Muestra las formas de fricción según superficie involucradas. a) por deslizamiento, b) rodamiento | 18 |
| Figura 8. Presenta el daño progresivo de un desgaste por fatiga | 19 |
| Figura 9. Forma de ángulo de abrasión y longitud de deslizamiento | 20 |
| Figura 10. Micrografía de nanotubos de carbono. | 28 |
| Figura 11. Las tres estructuras cristalinas del carbono 60 | 29 |
| Figura 12. Esquema de rutas para sintetizar partículas cristalinas de óxidos de metales de transición | 34 |
| Figura 13. a) Ruta solvotérmica en fotografías de la síntesis de partículas cristalinas de TeO_2 b) Muestras sintetizadas | 38 |
| Figura 14. Diagrama esquemático que muestra los componentes fundamentales del MEB | 39 |
| Figura 15. Dibujo esquemático de las señales generadas dentro del SEM de un haz de electrones que interactúa con una muestra | 40 |
| Figura 16. Microscopio electrónico de barrido JOEL-5300 | 41 |
| Figura 17. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción | 43 |
| Figura 18. Cuatro tipos de histéresis en las isothermas de adsorción-desorción | 44 |
| Figura 19. Analizador de área superficial Gemini 2360. a) Se observa el tubo de referencia, b) ambos tubos sumergidos en nitrógeno líquido | 46 |
| Figura 20. Diagrama básico para desarrollar la técnica de Espectroscopia mediante Transformada de Fourier. | 47 |
| Figura 21. Espectroscopia de infrarrojo con un equipo Nicolet 6700 FT-IR | 47 |

| | |
|---|----|
| Figura 22. Sistema Timken para determinar propiedades tribológicas | 49 |
| Figura 23. Efecto de la concentración del PVP sobre TeO ₂ : a) 0.2, b) 0.3, c) 0.4, d) 0.5, e) 0.6 y f) 1.0 gramos | 52 |
| Figura 24. Esquema del mecanismo propuesto de aglomeración por PVP en el óxido de telurio | 53 |
| Figura 25. EDS de una muestra sintetizada de óxidos de telurio | 55 |
| Figura 26. Figura 26. Gráfica de FTIR de las muestras sintetizadas con diferentes cantidades de PVP | 57 |

SIGLAS Y ABREVIATURAS

Símbolos con letras latinas

| Símbolo | Término | Unidad SI |
|---------|-------------|---------------------|
| L | Longitud | mm |
| M | Molaridad | Mol*L ⁻¹ |
| T | Temperatura | °C |
| t | Tiempo | h |
| V | Volumen | mL |

Abreviaturas

| Abreviatura | Término |
|-----------------|-----------------------------|
| a. C. | Antes de Cristo |
| Å | Angstroms |
| cm ³ | Centímetros cúbicos |
| d. C. | Después de Cristo |
| eV | Electro Volts |
| °C | Grados Celsius |
| °F | Grados Fahrenheit |
| K | Grados Kelvin |
| g | Gramos |
| L | Litro |
| µg | Microgramos |
| µL | Microlitro |
| mg | Miligramos |
| mL | Mililitro |
| % P/V | Por ciento masa/ volumen |
| % T | Porcentaje de transmitancia |

Siglas

| Sigla | Término |
|------------------|--|
| XRD | Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction) |
| EDS | Espectroscopia por dispersión de energía (Energy Dispersive Spectroscopy) |
| FTIR | Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) |
| HRTEM | Microscopía electrónica de transmisión alta resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy) |
| UV | Ultravioleta |
| UV-VI | UV-Visible |
| α | Ángulo de contacto |
| W | Carga |
| N | Carga normal |
| Crankcase | Carter |
| μ | Coefficiente de fricción |
| K_l | Constante de adhesión (Constante de desgaste) |
| PLD | Deposición de Láser Pulsado |
| H | Dureza del material |
| h_{\min} | El espesor mínimo de película lubricante |
| EHL | Elastohidrodinámica |
| Fr | Fricción de coulomb |
| F | Fuerza |
| GPa | Giga pascales |
| VG | Grado de viscosidad |
| LEF | Lubricación elastohidrodinámica firme |
| LES | Lubricación elastohidrodinámica suave |
| Mpa | Mega-pascales |
| μpulg | Micro pulgada |
| μm | Micrómetro |
| nm | Nanómetro |
| ISO | Organización International de Estandarización |
| W | Masa |

| Sigla | Término |
|----------|---|
| γ | Peso específico del material |
| rpm | Revoluciones por minuto |
| R_a | Rugosidad superficial |
| SUS | Segundos Saybolt universal |
| AGMA | Sociedad Americana de Fabricantes de Engranés |
| SAE | Sociedad de Ingenieros Automotrices |
| Gear | Transmisión |
| u | Velocidad |
| cSt | Viscosidad cinemática en centistokes |
| V | Volumen de material removido |



CAPÍTULO I


- **INTRODUCCIÓN**

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

El óxido de Telurio TeO_2 , tiene un amplio rango de aplicaciones, por ejemplo en tecnología para: deflectores [1], moduladores [2], dosímetros [3], materiales para almacenamiento óptico [4], diseños de láser [5] y sensores de gases [6], debido a sus propiedades físicas y químicas, incluyendo excelentes propiedades óptico-acústicas adecuadas para las aplicaciones mencionadas [7]. En la literatura, han sido reportados una variedad de métodos para la preparación de este material tales como: la formación de nanopartículas inorgánicas por técnica de pulverización catódica [8], en sistemas con enfriamiento rápido en la fusión de materiales [9], por procedimientos de depósitos de vapor [10], por método solvotérmico [11] entre los más usados. Entre estos métodos convencionales de síntesis, el método solvotérmico ha mostrado ventajas significativas ya que es sencillo, fácil, flexible con un proceso general y además es rentable puesto que no usa catalizadores ni plantillas, y puede ser aplicado a un amplio rango de nanoestructuras con diversas composiciones químicas [12-13]. El método solvotérmico posee todavía una ventaja más que es la posibilidad de escalar la síntesis para obtener grandes cantidades de los productos lo cual es muy atractivo para la industria [2]. En general es muy conocido que, con el desarrollo de la ciencia y la tecnología en el área de crecimiento de los nanomateriales, ha recibido considerable atención por sus múltiples aplicaciones en las diferentes áreas como: química, médica, farmacéutica, automotriz, entre otros. Lo anterior ha sido un incentivo en el estudio de materiales tratando de determinar el comportamiento de los mismos variando diferentes parámetros [14-16]. Hasta nuestro conocimiento, no hay un informe previo sobre el estudio del crecimiento del óxido de telurio utilizando cantidades variables de polivinilpirrolidona (PVP).

En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas cristalinas de óxido de telurio por el método solvotérmico. Se reporta la influencia de la cantidad de PVP sobre el crecimiento del óxido de telurio por el método solvotérmico. Se caracterizaron las muestras siguiendo el crecimiento del TeO_2 el cual exhibió una gran variación en su morfología dependiente de la PVP, presentando microvarillas bien definidas con diámetros nanométricos, observados en materiales cuya concentración de PVP es de 0.4 g, mostrando deformaciones en su morfología a cantidades mayores de 0.6 gramos del polímero.



• JUSTIFICACION Y OBJETIVOS

JUSTIFICACION Y OBJETIVOS

2.1 Justificación y planteamiento del proyecto

En este trabajo se estudió la aplicación del método solvotérmico en la síntesis de partículas de TeO_2 buscando obtener propiedades diferentes del material de tal forma que sea posible el diseño y la obtención de nanopartículas con potencial aplicación en la tribología. Se realizará un estudio del efecto de las condiciones experimentales sobre la morfología con el fin de establecer las condiciones para la formación de diferentes formas y tamaños.

Los resultados en la investigación de películas finas más allá del límite de lubricación [17], a escalas nanométricas, utilizadas como materiales de lubricación [18], han dado excelentes datos comparativamente con las utilizadas como láminas comerciales aplicadas a los lubricantes [19], y aprobados por los investigadores de nanotecnología [20, 21, 22, 23]. Debido a que los aceites lubricantes comunes y los revestimientos también de lubricante, no atienden los requisitos de disminución de fricción, desgaste, lubricante limpio, etc., no penetran en los espacios de separación entre las partes móviles, ya que son muy reducidos, micrométricos e incluso nanométricos. [17, 24, 25].

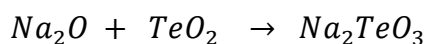
Los materiales comerciales 2H- WS_2 (escala micro), se aceptaron como material eficaz para cumplir con la disminución de los requisitos anteriormente señalados. Pero con el tiempo se mostraron desventajas [19, 23]. Se han desarrollado nuevos métodos de fabricación de nanopartículas [26-29], y se han estudiado cuidadosamente la relación entre composición, estructura, estado de unión de superficie de películas finas y el desempeño de lubricación y protección.

Como resultado, se han generado varias nanopartículas [25], confiables y han prolongado su tiempo de actuación [30], proporcionando una base científica sólida para resolver los problemas de lubricación límite. Por el tipo de estructura que presentan los fulerenos inorgánicos de los sulfuros de metales de transición tienen un potencial de aplicación muy amplias, de esta manera pueden ser utilizados como lubricantes sólidos y otras aplicaciones que se mencionan más adelante.

2.2 Estructura del TeO_2

La estructura del óxido de telurio u dióxido de teluro de masa molecular igual a $159.598 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. En la naturaleza se encuentra como mineral y se le llama *Telurita*. La telurita es un mineral raro compuesto de dióxido de teluro (TeO_2) que se presenta como cristales

ortorrómbicos prismáticos de color amarillo transparente a blanco. Cuando la pureza es 99.99% el color es blanco. La mayoría de los compuestos de telurita pueden formarse calentando el óxido relevante con dióxido de teluro, por ejemplo;



La telurita de potasio (K_2TeO_3) se utiliza junto con agar como parte de un medio selectivo para el crecimiento de algunas bacterias (medio Clauberg). Su estructura cristalina en tres dimensiones se muestra en la figura 2. La estructura sencilla del óxido de telurio es $\text{O}=\text{Te}=\text{O}$ con 2 electrones libres del Te entonces si tenemos 6 electrones en capa de valencia menos los dos electrones libres se tienen 4 enlaces. Esto lo hace una molécula polar, con hibridación sp^2 y un ángulo de 120° entre oxígeno y oxígeno [37].

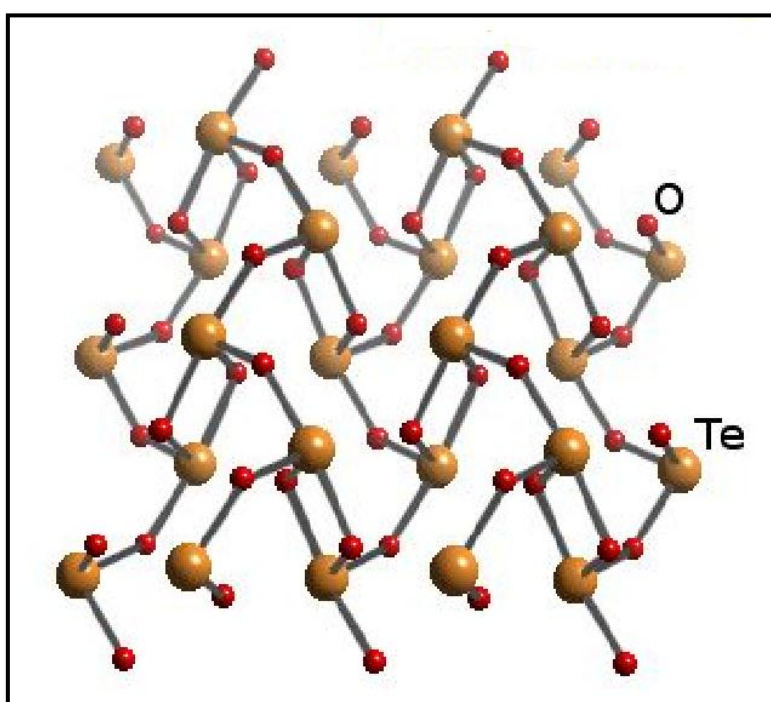


Figura 1. Estructura en 3D del dióxido de telurio (TeO_2).

Actualmente el dióxido de telurio está siendo aplicado en el diseño de nuevos materiales en diversos tipos de industrias [31].

Algunas estructuras de átomos de carbono denominados fulerenos, son parecidos a balones de fútbol como se observan en la figura 1, los cuales son capaces de contener átomos de hidrógeno y desempeñar así el papel de nanotubos con propiedades de resistencia mecánicas únicas. [32]

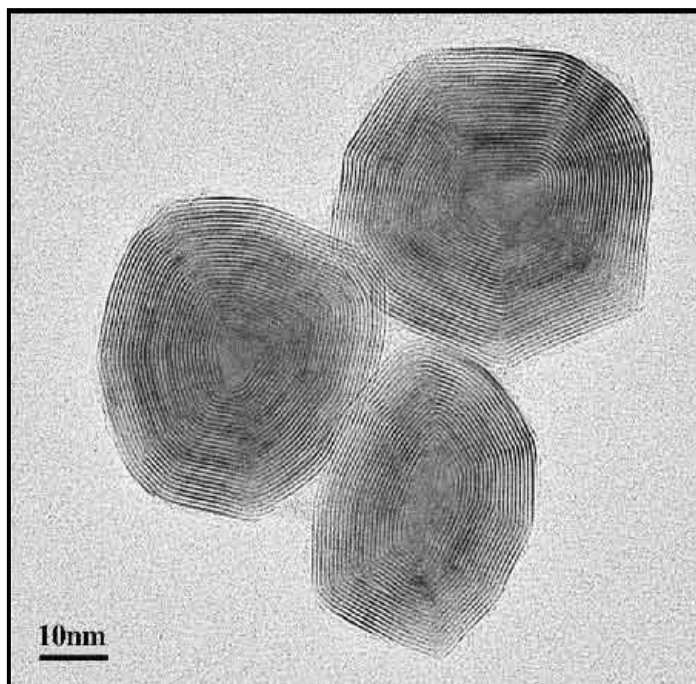


Figura 2. Micrografía de fulerenos esféricos WS₂ [30].

La investigación de nanomateriales se ha visto estimulada por este tipo de compuestos, además, por la inherente obtención de grandes áreas superficiales, característica que permite incrementar la actividad química de los materiales [33, 34]. Siendo esta última una de las metas propuestas por la industria para lograr la optimización de diversos procesos.

De forma adicional a los aspectos tecnológicos, las investigaciones en el área de nanomateriales resultan de sumo interés en cuestiones de ciencia básica, esto último se refleja en el estudio de las desviaciones de algunas propiedades físicas con respecto a las obtenidas para el mismo material en bulto como, por ejemplo, cambios en los parámetros de red [35], y la reducción en la temperatura de fusión [36]. El primero de ellos debido al efecto de estrés superficial, y el segundo al cambio de energía libre a nivel de superficie, ambos provocados por una reducción en la coordinación de los átomos superficiales.

En estudios previos [38, 39], los autores informaron de la síntesis y caracterización de películas de óxidos obtenidas por deposición de láser pulsado (PLD), como nanopartículas, como tiosales, etc., en ellos se demostró que el tamaño se podría controlar mediante variaciones en el sustrato y presiones de parciales en cámaras de posición. Como se mencionó anteriormente, se han sintetizado materiales semiconductores, películas en superficies tribológicas, pero hasta nuestro conocimiento no se han encontrado reportes acerca de la síntesis por el método solvotérmico de nanopartículas de TeO₂ y su aplicación relacionada con la fricción entre piezas en contacto.

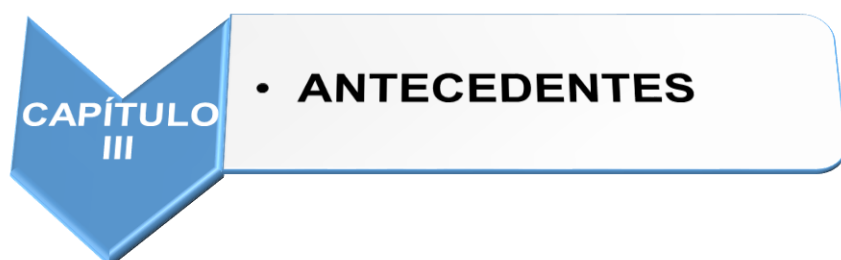
2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Estudiar la síntesis por el método solvotérmico de nanopartículas de TeO_2 para obtener un tamaño y morfología determinados en función de las condiciones experimentales, de tal forma que se puedan diseñar y obtener nanoestructuras con potencial aplicación en sistemas de fricción.

2.3.2 Objetivos específicos

- Mediante el método solvotérmico, sintetizar nuevos materiales a base de TeO_2 .
- Caracterizar fisicoquímicamente los nuevos materiales a base de TeO_2 . Utilizando las técnicas de espectroscopia por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), adsorción de nitrógeno por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET, por sus siglas en inglés) y microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).
- Caracterizar tribológicamente los nuevos materiales a base de TeO_2 , para determinar su poder lubricante.
- Seleccionar la mejor muestra y presentar su potencial aplicación en sistemas de fricción.



**CAPÍTULO
III**

• ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

3.1 Antecedentes

La mayoría de las consecuencias de la fricción en la industria y el desgaste se consideran negativas, tales como el consumo de energía y la causa de las fallas mecánicas, sin embargo, existen beneficios fundamentales de la fricción y desgaste, como la interacción del piso y el neumático sin los cuales sería imposible mover, fabricar piezas en un torno o en una fresadora, etc., pero es completamente improductiva en los elementos de una máquina, los cuales podrían fallar catastróficamente si no se lubricara. La fricción es tan peligrosa que aun utilizando un lubricante (si no es adecuado), el mecanismo dentro de un proceso más lento se dañaría finalmente. Por definición un lubricante es toda sustancia sólida, semisólida o líquida de origen animal, vegetal, mineral o sintético que se pueda utilizarse para reducir el rozamiento entre piezas y mecanismos en movimiento [17, 32].

Los objetivos de la lubricación son: reducir fricción y evitar el desgaste para aumentar el tiempo de vida de la maquinaria, disminuir el calor generado, proteger los metales contra la corrosión, el lavado y arrastre de contaminantes, la amortiguación de ruidos y aumenta la eficiencia en la transmisión de potencia.

La fricción en las máquinas tal y como se conoce hoy en día se puede controlar y reducir mediante la utilización de un lubricante adecuado. Los grandes desarrollos en esta materia permiten formar películas más eficientes y resistentes al desgaste, con menores esfuerzos a la cizalladura que conducen a reducir la fricción en los mecanismos y el consumo de energía. Mediante el estudio adecuado de los diferentes tipos de películas lubricantes que se aplican en las piezas en movimiento y su selección adecuada del mismo, es factible lograr sistemas más productivos en la industria que permitan no solamente competir, sino también disminuir los altos niveles de contaminación generados al medio ambiente que a su vez repercute en la salud del ser humano.

3.1.1 Tipos de Lubricantes

Se tiene tres tipos básicos de lubricación los cuales dependen del espesor de la película, estos son: *Seca, lubricación hidrodinámica película gruesa, lubricación no hidrodinámica (película delgada y lubricación límite)*.

- **Lubricación seca.** Se refiere a cuando no se tiene ningún fluido entre las piezas en movimiento, en contacto, ocasionando entre sus superficies un desgaste importante.

- **Lubricación hidrodinámica película gruesa.** Se caracteriza por presentarse en superficies concordantes con una lubricación por película fluida. En este tipo de lubricación las películas son gruesas de manera que previene que las superficies entren en contacto. Frecuentemente lo llaman la *forma ideal* de lubricación, porque proporciona baja fricción y alta resistencia al desgaste, como se muestra en figura 3. El espesor mínimo de película lubricante entre piezas en movimiento normalmente excede 1 micrón y es una función proporcional de la carga y la velocidad, para este caso se tiene la siguiente expresión:

$$h_{min} \propto \sqrt{\frac{u_b}{W}} \quad (1)$$

Donde U_b y W son respectivamente las velocidades y carga. La altura de la película lubricante depende de otros factores como la viscosidad del aceite (que depende de la temperatura y condiciones de funcionamiento) [40].

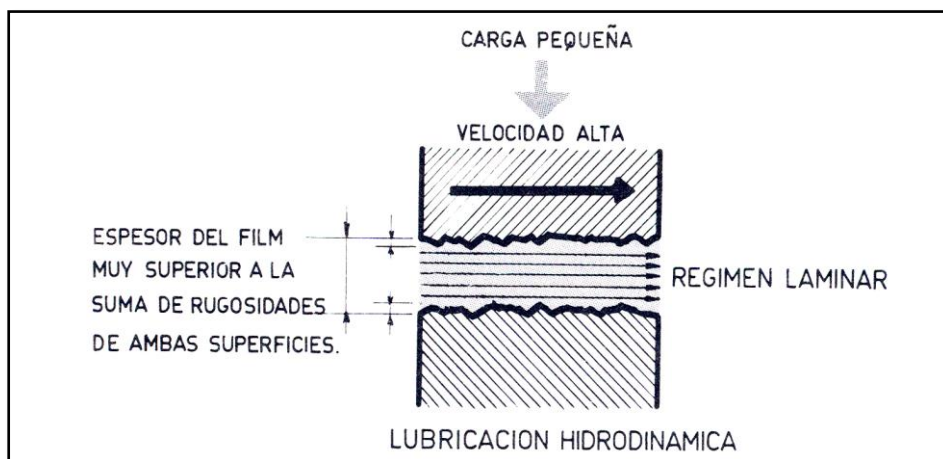


Figura 3. Esquema que muestra la lubricación hidrodinámica.

- **Lubricación no hidrodinámica.** Se trata de una forma reducida de lubricación hidrodinámica, conforme aumenta la carga en la pieza de contacto la película de lubricante se adelgaza por lo que esta condición hace contacto en algunas interfaces de deslizamiento y ocasiona poco desgaste.

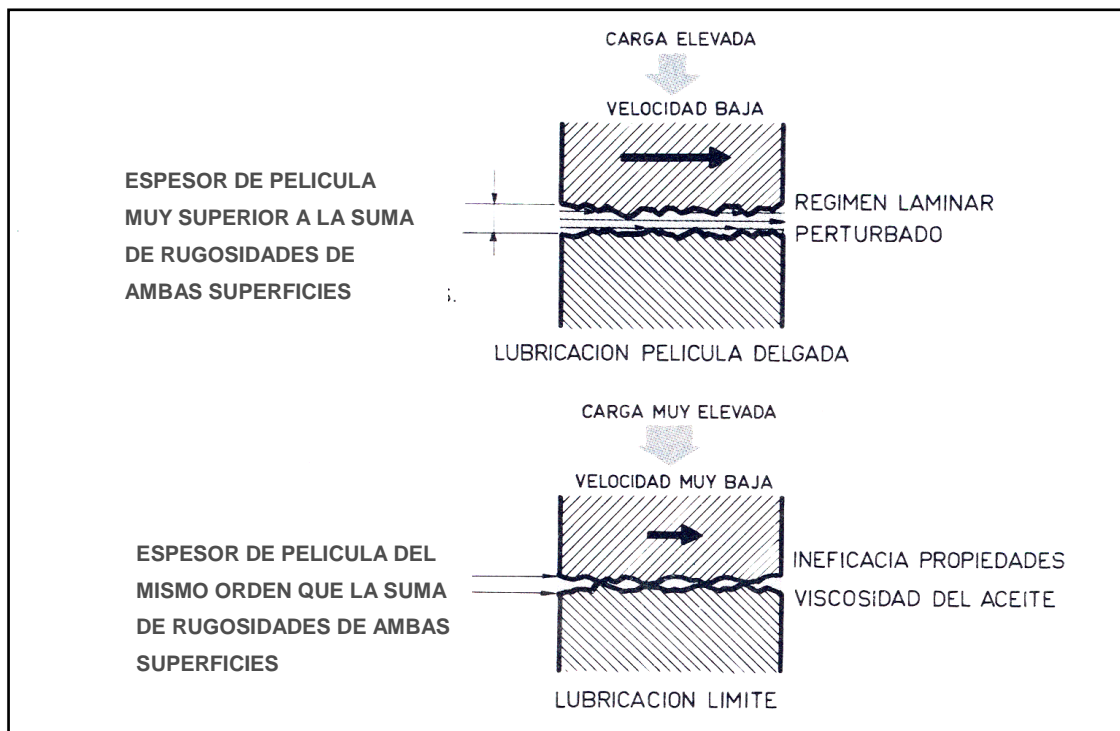


Figura 4. Esquema que muestra el tipo de lubricación no hidrodinámica.

La lubricación en las superficies sólidas depende del volumen y las propiedades físicas del lubricante, especialmente la viscosidad y la temperatura, mientras las características de fricción se originan puramente del cortante del lubricante viscoso en el sistema. Existe una lubricación hidrodinámica cuando se desarrolla una presión positiva en la chumacera o cojinetes de empuje, porque las superficies del cojinete convergen, y su movimiento relativo y la viscosidad del fluido separan ambas superficies.

Generalmente la presión de sustentación entre las superficies que convergen, el movimiento relativo y la viscosidad del lubricante (capacidad que tiene el fluido en resistir la deformación al cortante), permiten soportar la carga en la pieza con un valor menor a 5 Mpa, la cual no es suficientemente grande para causar una deformación elástica significativa en las superficies [17, 32].

3.1.2. Régimen de lubricación

Un régimen se considera a la película interpuesta entre dos superficies en movimiento con el mínimo espesor ajustado al límite de contacto y la presión aplicada entre ambas piezas metálicas.

Cuando una película de aceite interpuesta entre dos superficies en movimiento es lo suficientemente gruesa para impedir todo contacto metal con metal las condiciones de

lubricación serán óptimas. Lo que significa que el espesor mínimo de la película debe ser algo superior a la suma de las rugosidades de ambas superficies a lo cual se le denomina *régimen de lubricación laminar*.

Esto se presenta en los dos sistemas siguientes:

- **Lubricación hidrodinámica:** Arrastrada por la superficie móvil en régimen laminar.
- **Lubricación hidrostática:** Por sistema aceite a presión.

Desde el descubrimiento de la lubricación industrial en la década de los años 50's, por los investigadores británicos Dowson, Duncan, Higginson y Gordon [17, 36, 41], inicia la inquietud por dar solución a los problemas presentados en los mecanismos que funcionaban sometidos a condiciones de altas cargas y bajas velocidades y que hasta entonces se manejaban como mecanismos lubricados por película límite o fluida.

3.1.2.1 Lubricación No hidrodinámica

En la actualidad la lubricación llamada *no hidrodinámica presenta tres fenómenos: película delgada, elastohidrodinámico y lubricación límite*.

La lubricación no hidrodinámica se presenta en mecanismos en los cuales las rugosidades de las superficies de fricción trabajan entrelazadas y nunca llegan a separarse. Las crestas permanentemente se están deformando elásticamente, y tanto el control del desgaste como el consumo de energía dependen de la película adherida a las rugosidades.

- La **película delgada** se presenta cuando las asperezas de las piezas se intercalan perturbando las condiciones para obtener el flujo laminar de forma que solo una parte de la carga aplicada la soportara en condición hidrodinámica y en otra por contacto sólido-sólido.
- La **película elastohidrodinámica** tiene una característica de soporte de carga y de resistencia al desgaste mucho más elevada que las que forman la película límite como tal. En la lubricación EHL su límite es permanente, o sea que no hay mucha diferencia entre las condiciones de lubricación en el momento de la puesta en marcha del mecanismo y una vez que este alcanza la velocidad de operación. Por definición la lubricación elastohidrodinámica significa: **elasto:** elasticidad o sea que la cresta de irregularidad en el momento de la interacción con la cresta de la otra superficie se deforma elásticamente sin llegar al punto de fluencia del material; **hidrodinámica**, ya que una vez que ocurre la deformación elástica en las superficies de contacto, para este caso la necesidad de lubricación es

importante. Existen dos casos: 1) *la lubricación elastohidrodinámica firme* (LEF), y 2) *la lubricación elastohidrodinámica suave* (LES).

- a) ***Lubricación elastohidrodinámica firme***. LEF está relacionada con materiales con módulo de elasticidad alto como los metales (aceros, bronce, aluminios, latón, etc.). El espesor de la capa de lubricante depende de los factores como viscosidad del lubricante, módulo de elasticidad de las piezas en contacto, velocidad relativa entre las superficies, carga que debe soportar, relación geométrica de las superficies de contacto. Generalmente la presión máxima que soportan con un espesor de película lubricante de 0.1 μm se encuentra entre 0.5 y 4.0 Gpa.

Existen relaciones que se obtienen a partir de regresiones logarítmicas, donde el espesor de la película es proporcional a formas exponenciales de cargas (W) y Velocidades (u_b) [32, 40, 41].

$$h_{min} \propto W^{-0.073} , h_{min} \propto u_b^{0.68} \quad (2)$$

Donde los límites de la película lubricante mínima son: $0.01 \leq h \leq 0.1 \mu\text{m}$.

- b) ***Lubricación elastohidrodinámica suave***. LES está relacionada con superficies de contacto cuyos coeficientes de elasticidad son más bajos como ejemplo el caucho, plásticos, goma, etc. En estos materiales las deformaciones son muy grandes incluso con bajos estados de carga. Su presión máxima se encuentra entre 0.5 y 4.0 Mpa., [41]. (Son prácticamente más bajos con un margen de 1000 veces que el tipo LEF. El tipo de lubricación para estos materiales en particular debe ser considerados en implantes plásticos para articulaciones del cuerpo humano o contacto superficial metal contra plásticos.

3.1.2.2. Lubricación Límite

Se produce cuando las presiones de contacto son muy elevadas y velocidades muy bajas, condición para que el efecto hidrodinámico sea nulo, figura 4. Este caso la carga total es soportada por un apilamiento de capas moleculares de lubricante absorbidas por la superficie

del metal. Por ejemplo, durante el periodo de arranque y antes de detenerse el movimiento de rodamiento puede aparecer los fenómenos de película delgada y lubricación límite. El efecto por lubricación límite fue observado y estudiado [17, 32, 41], para describir el comportamiento de la fricción superficial de lubricantes por capas moleculares o láminas de MoS₂ o grafito.

En la lubricación límite como se muestra en la figura 4, existe un contacto considerable de las rugosidad en la superficies metálicas, dado que el mecanismo de lubricación se rige por las propiedades moleculares físicas y químicas de las películas delgadas, donde el coeficiente de fricción es esencialmente independiente de la viscosidad del fluido, determinando las características de la fricción en las interfaces comunes establecidas por la película del lubricante y las propiedades de los metales en contacto. El espesor de las películas en dicha superficie varía entre 1 – 10 nm [36, 38].

Las condiciones que favorecen la fricción causando el desgaste de las piezas en contacto son:

- Cargas elevadas sobre la pieza metálica (Newton)
- Velocidades bajas de las piezas en contacto (rpm)
- Temperaturas altas durante la fricción (°C)
- Viscosidad (m²/s)

Estos factores recién mencionados pueden provocar ruptura de la película de lubricante produciendo aumento en el desgaste de la superficie o la generación de puntos o grietas de desgaste en las piezas en movimiento, lo cual puede evitarse o atenuarse con la presencia de jabones o sales metálicas sobre las superficies deslizantes.

3.1.2.3. Multigrado, Ventajas y Desventajas

El empleo de aditivos en lubricantes es necesario para obtener nuevas propiedades o mejorar las ya existentes y que son precisas para cumplir su objetivo. Su empleo es fundamental en el sector industrial y automotriz para evitar el rozamiento, desgaste y los fenómenos destructivos de soldadura, rayado y desplazamiento de material de las superficies de contacto. Las exigencias de lubricación en los equipos modernos y grandes de máquinas en general, así como, en los motores de combustión interna con revoluciones muy altas, obligan a reforzar las propiedades de los lubricantes mediante la incorporación de aditivos químicos en pequeñas cantidades. A esta necesidad se suma la ventaja de que supone que pequeñas cantidades de estos compuestos químicos sean capaces de modificar

profundamente el comportamiento de aceites, lo que ha hecho que su empleo se haya generalizado mucho. La mayoría de estos aditivos están formados por una componente órganometálico que contiene elementos tribológicamente activos (S, Zn, P, Mo, W entre los más usados), o combinaciones de ellos, que son capaces de formar una capa protectora en la zona de contacto cuando el proceso de fricción comienza. Por otra parte, el empleo de pequeñas partículas de 1 a 50 micras de tamaño, en la forma de suspensiones coloidales para mejorar la respuesta lubricante de aceites es común desde los años 50, [32, 38, 41]. Por ejemplo, los aditivos detergentes-dispersantes se basan en un núcleo de carbonato básico de alcalinotérreo rodeado de una capa de sulfanatos, fenoles, silicatos, etc. Sin embargo, en la última década, se ha avanzado en el desarrollo de sistemas de partículas coloidales de menor tamaño (5 a 200 nm de diámetro) [42, 43]. Otros trabajos de investigación recientes se han orientado a la síntesis de tipos de nanopartículas inorgánicas: sulfuros (PbS, MoS₂, WS₂), óxidos (de titanio, zirconio o férrico), hidróxidos (de cobalto o lantano) [42-44].

El lubricante multigrado con su tamaño de nanopartículas, satisface los requerimientos necesarios para una buena dispersión mejorando sus propiedades tribológicas. Las ventajas que presenta este tipo de lubricante son:

- Provee excelente protección, aun en condiciones severas de operación.
- Excelentes condiciones de limpieza y bajos residuos de la combustión.
- Excelente estabilidad térmica del calor generado y alta resistencia a la oxidación.
- Reduce la formación de sedimentos y cuenta con excelentes propiedades anti desgaste.
- Se puede mezclar con otros productos químicos (aditivos) para proporcionar mejoras como incrementar la resistencia a la corrosión, vida del lubricante y la capacidad de carga.

3.1.2.4. Ventajas del uso de nanopartículas en los aceites

La elección de la composición química de las nanopartículas se basa en introducir algunos de los elementos que son capaces de formar una cubierta protectora (S, Zn, P, etc.), o seleccionar sustancias inorgánicas que tienen estructuras cristalinas laminares (tipo grafito o MoS₂), el MoS₂ resulta ser el compuesto más eficaz para reducir la fricción. En la actualidad el término lubricación límite puede ser aplicado a otros tipos de lubricantes, como

las películas de WS_2 (MoS_2), como muestra en la figura 5, y los sólidos laminares como el grafito.

Un lubricante límite queda definido habitualmente por su posibilidad de formación de una película fija sobre la superficie metálica y además porque posee otras cualidades, como son una gran fuerza de adherencia, así como una débil resistencia al cizallamiento. En el régimen de lubricación límite, los coeficientes de frotamiento se sitúan habitualmente entre 0.01 y 0.1 $\mu m.$, [36, 38, 44] y son independientes de la viscosidad del lubricante y de la viscosidad de deslizamiento relativo de las superficies.

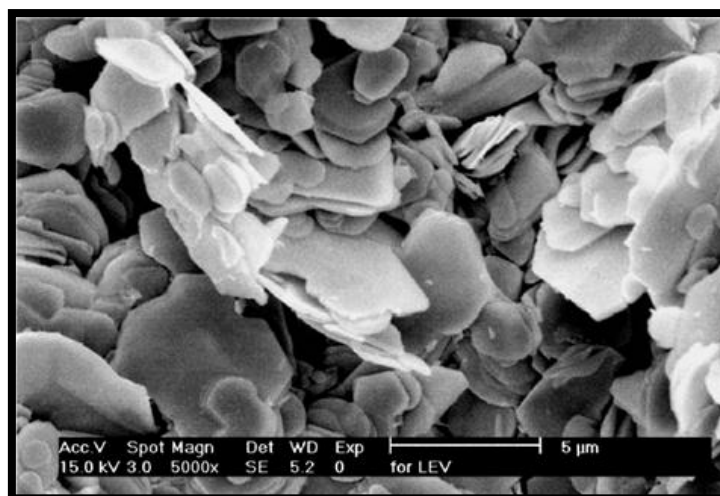


Figura 5. Nanopartículas laminares de WS_2 [23].

3.1.3 Propiedad Tribológica

La tribología relaciona todo el problema con el transporte de carga a través de superficies en movimiento relativo. El significado de tribología procede del griego:

TRIBOS (Fricción) – LOGOS (Tratado)

Es la ciencia y la tecnología de los sistemas en movimiento y en contacto mutuo y comprende fricción, desgaste y muchos aspectos. Relacionados con la ingeniería, física, química, metalurgia, etc., es por lo que está considerada como una ciencia interdisciplinaria. Sin la tribología no existiría el movimiento. Todo lo que se mueve forma parte de este sistema, en el que pueden intervenir dos o más sólidos, sólidos y líquidos, así como también sólidos y gases, existen múltiples ejemplos para justificarlo: mecanismos para transmitir movimiento, fricción de los textiles, acción del aire sobre los vehículos terrestres, aeronaves y muchas otras.

Si consideramos una masa P descansando sobre una superficie horizontal y se aplica una fuerza tangencial F , de tal manera hasta que se produce un deslizamiento del mismo (figura 6). El coeficiente entre la fuerza necesaria para iniciar el movimiento y la masa se le denomina: coeficiente de rozamiento estático [40, 41, 45].

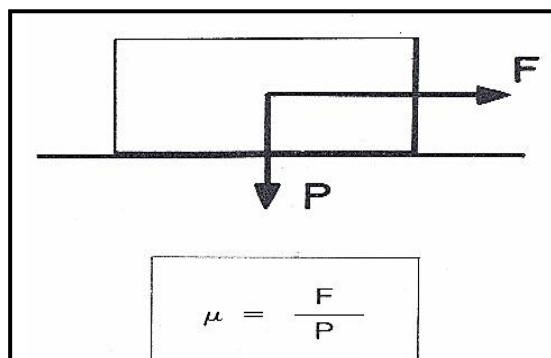


Figura 6. Esquema de bloque aplicando fuerza.

Toda fuerza de fricción se opone a la dirección de movimiento relativo. Empíricamente se ha establecido que la fricción es proporcional a la fuerza normal N , siendo μ el coeficiente de rozamiento de la superficie de descanso del bloque. Aumentando desde cero la fuerza F el bloque no se moverá ya que se encuentra en la zona estática. Se continúa aumentada la fuerza alcanzando la máxima fuerza de fricción en el momento que inicie el movimiento, cuya relación es la figura anterior. La aceleración del bloque es cero, esto significa que la fuerza de contacto es la fuerza normal, así en la figura $N=mg$ el cuerpo depende de su masa y la fuerza que ejerce el plano sobre el mismo cuerpo.

La fricción es una fuerza que resiste el movimiento relativo entre dos superficies. Existe dos formas características de fricción en cuanto al aspecto de la superficie: fricción por rodadura y fricción por deslizamiento. La fricción se puede distinguir en *estática o dinámica* según que corresponda a una situación libre de movimiento o con movimiento, respectivamente. En la tabla 1 se muestran valores de coeficientes de rozamiento de varios materiales. La expresión típica es la ley de fricción de coulomb: $F_r = \mu N$ [40, 41, 45].

Tabla 1. Coeficientes de rozamiento de varios materiales.

| Materiales | Coeficiente de rozamiento estático | Coeficiente de rozamiento dinámico |
|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Acero/Acero | 0.74 | 0.57 |
| Aluminio /Acero | 0.61 | 0.47 |
| Cobre / Acero | 0.53 | 0.36 |
| Latón / Acero | 0.51 | 0.44 |
| Zinc / Hierro fundido | 0.85 | 0.21 |
| Vidrio/Vidrio | 0.94 | 0.40 |
| Cobre/Hierro fundido | 1.05 | 0.29 |
| Cobre / Vidrio | 0.68 | 0.53 |
| Teflón/Teflón | 0.04 | 0.04 |
| Teflón/Acero | 0.04 | 0.04 |
| Hule en concreto (seco) | 1.0 | 0.8 |
| Hule/concreto (húmedo) | 0.30 | 0.25 |

3.1.3.1 Formas de Fricción

La ley también se denomina ley de fricción seca y se caracteriza por estar definida según por las siguientes condiciones:

- La fuerza de fricción F_r es independiente de la velocidad.
- La fuerza de fricción F_r es proporcional a la fuerza normal.
- La fuerza de fricción F_r no depende del área aparente de las superficies en contacto.

La figura 7 muestra las formas de fricción según las superficies involucradas; por deslizamiento y por rodamiento.

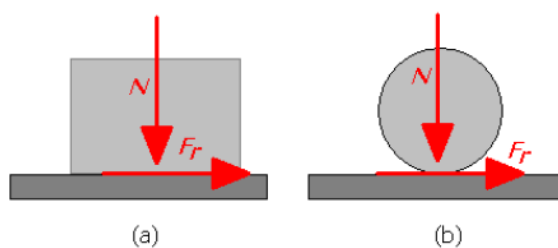


Figura 7. Formas de fricción según superficie involucrada. a) por deslizamiento, b) rodamiento.

Por otro lado la ley de Coulomb es representativa para los materiales metálicos, en tanto que para otros materiales se han obtenido expresiones de proporcionalidad como las siguientes:

$$Fr = \mu.N^{3/4} \quad \text{para polímeros y otros plásticos,}$$

$$Fr = \mu.N^{2/3} \quad \text{para cauchos y gomas en general.}$$

La fricción es una propiedad que puede tener utilidad ambivalente, esto significa que en determinadas aplicaciones se exige la menor influencia de la fricción como por ejemplo en las turbinas donde se usan cojinetes hidrodinámicos, o en los giroscopios, etc. Por otro lado en otras aplicaciones es fundamental que exista fricción, como por ejemplo en los frenos o embragues, en la interacción de la cubierta de una rueda con el piso, etc.

El desgaste se entiende como la pérdida progresiva de la sustancia de una pieza que se desliza con respecto a otra. El desgaste se clasifica según la naturaleza de su estado físico en la superficie y su clasificación es:

- a) Desgaste por abrasión.
- b) Desgaste por adhesión.
- c) Desgaste por fatiga.

a) En el desgaste por abrasión, las superficies están actuando en forma recíproca siendo por lo general, una superficie considerablemente más dura que otra y finalmente termina erosionando a la superficie menos dura. b) En el desgaste por adhesión, partículas de material se transfieren de una superficie a otra por medio del efecto llamado soldadura por presión y se forma una interface con ambos materiales. c) En el caso de desgaste por fatiga, el daño se propaga en forma superficial con una evolución en el tiempo y debido a la carga cíclica, como se muestra en la figura 8. Este tipo de desgaste es con el cual estamos más familiarizados.

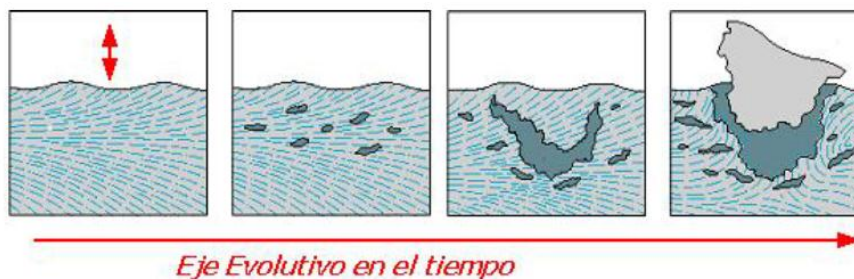


Figura 8. Presenta el daño progresivo de un desgaste por fatiga.

Existen ciertas expresiones, obtenidas con correlaciones experimentales, para ponderar el desgaste desde una medida volumétrica. Así, el volumen de material removido puede obtenerse de la siguiente expresión:

$$V = \frac{k_l N \cdot L_d}{3H} \quad \text{para adhesión,}$$

$$V = \frac{2k_l \tan[\alpha] N \cdot L_d}{\pi H} \quad \text{para abrasión.}$$

Sin embargo, obtener el masa del material removido es mas práctico, de tal forma que el masa removido es:

$$P = \gamma \frac{k_l N \cdot L_d}{3H} \quad \text{para adhesión}$$

$$P = \gamma \frac{2k_l \tan[\alpha] N \cdot L_d}{\pi H} \quad \text{para abrasión}$$

Siendo N la carga, H la dureza del material mas blando y L_d la longitud de deslizamiento. γ es el masa específico. K_l es la constante de adhesión, y α es el ángulo que puede variar según el tipo de aspereza, como se observa en la figura 9, el ángulo utilizado generalmente es de 5° .

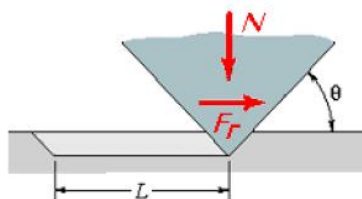


Figura 9. Forma de ángulo de abrasión y longitud de deslizamiento

En la tabla 2 se muestran los valores de la constante de adhesión K_l para algunos materiales en contacto.

Tabla 2. Constantes de rozamiento y desgaste.

| Materiales en rozamiento | Coefficiente de rozamiento μ | Constante de desgaste K_l |
|---|----------------------------------|-----------------------------|
| Bronce sobre acero | 0.3 | 0.001 |
| Carburo de Tg sobre carburo de Tg | 0.35 | 10^6 |
| Polietileno sobre acero | 0.5 | 10^{-7} |
| Acero inoxidable sobre acero de alta dureza | 0.5 | $2 \cdot 10^{-5}$ |

Las investigaciones experimentales han permitido establecer valores recomendables de espesores mínimos de película de lubricante en las piezas de contacto, en tanto se conoce su proceso de manufactura y calidad de la superficie donde debe actuar [40, 41, 45].

3.1.4 Clasificación de lubricantes

Los principales fabricantes de maquinaria exigen que los lubricantes utilizados cumplan ciertas especificaciones y exigencias de acuerdos con las condiciones de severidad en el servicio que han de realizar. Con fin de unificar criterios, ciertos organismos han desarrollado procedimientos de ensayos normalizados, capaces de medir las propiedades del lubricante en cuanto a su calidad, identificación, detección de adulteraciones, contaminaciones y han emitido especificaciones para la vigilancia de su comportamiento en servicio. Las organizaciones que participan en esta estandarización son:

- AFNOR (Association Francaise de Normalisatio, por sus siglas en francés)
- AGMA (American Gear Manufacturers Association, por sus siglas en inglés)
- AISI (The American Iron and Steel Institute, por sus siglas en inglés)
- API (American Petroleum Institute, por sus siglas en inglés)
- ASM (American Society for Metals, por sus siglas en inglés)
- ASTM (America Society of Testing Materials, por sus siglas en inglés)
- BSI (British Standars Institution, por sus siglas en inglés)
- CMA (Chemical Manufacturers Association, por sus siglas en inglés)
- CCMC (Comité de Constructores del Mercado Común)
- CENELEC (Comité Europeo para la Estandarización Electrónica)
- CEC (Coordinating European Council, por sus siglas en inglés)
- CEI (Comisión Electrotécnica Internacional)
- CRC (Coordinating Research Council, por sus siglas en inglés)
- DIN (Deutsche Institut fur Normung, o, Das Ist Norm, por sus siglas en alemán)
- IES (Commissions Electronica International)
- IHA (Instituto del hierro y del acero)
- INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial)
- IP (Institute of Petroleum, por sus siglas en inglés)
- ISA (Instrument Society of America, por sus siglas en inglés)
- ISO (International Standard Organization, por sus siglas en inglés)
- JOAP (Joint Oil Analysis Program, por sus siglas en inglés)

- NLGI (National Lubricating Grease Institute, por sus siglas en inglés)
- NPA (National Petroleum Association, por sus siglas en inglés)
- SAE (Society of Automotive Engineers, por sus siglas en inglés)
- UNE (Una Norma Española)
- UNI (Ente Nazionale per l'Unificazione nell'Industria, por sus siglas en italiano)
- VDI (Verein Deutscher Ingenieure, por sus siglas en alemán)

Los sistemas de clasificación de los aceites lubricantes en base a criterios de calidad se pueden regir internacionalmente mediante el sistema ISO y SAE a nivel nacional el sistema AGMA.

Lubricantes Industriales (Sistema ISO)

Estos aceites se clasifican según las normas internacionales para la estandarización ISO vigentes desde 1975 pero puestas en práctica a partir de 1979. Antes de implementarlas, los fabricantes de aceites especificaban sus productos con un nombre y número, lo cual no suministraba información alguna acerca de su viscosidad y por lo tanto se cometían errores tanto en la selección como en la aplicación de los lubricantes.

El sistema ISO clasifica ahora los aceites industriales en Centistokes (cSt) a +40°C, de tal forma que el número que aparece al final del nombre del aceite es un grado de viscosidad en ISO.

Características del sistema ISO:

- Se utilizan dos temperaturas de referencia: a +40°C y a +100°C, la unidad de medida de la viscosidad es el Centistokes (cSt) a +40°C.
- El sistema ISO únicamente se relaciona con la viscosidad del aceite (no considera otra característica técnica o su calidad).
- Únicamente se clasifican los aceites industriales.
- El grado ISO del aceite aparece al final del nombre del mismo.

Lubricantes Automotrices (Sistema SAE)

Los lubricantes automotrices se clasifican según el sistema SAE y a diferencia del sistema ISO, el número que aparece al final del nombre del aceite indica lo muy viscoso o delgado que pueda ser, más no expresado en algún sistema de unidades propio para viscosidad.

Dentro de la clasificación, se encuentra los aceites para lubricación del motor del automóvil y los que se utilizan en la caja de engranes y en el diferencial. Igualmente, los aceites de motor se subdividen en monogrado y multigrados, empleándose dependiendo de las recomendaciones del fabricante del motor o de las condiciones climatológicas. Debe cumplir con una serie de funciones vitales, debe ser capaz de mantener en suspensión los contaminantes tales como partículas de carbono (grafito) subproducto de la combustión de combustible, neutralizar los ácidos orgánicos, proteger contra la oxidación y la corrosión además de disipar el calor generado por el ciclo de combustión. Sin embargo, su función más importante es la de reducir la fricción. Esta función se describe como la **viscosidad del aceite**. En el sentido común de ingeniería, la viscosidad es la resistencia al flujo de un líquido. La viscosidad disminuye con un aumento en la temperatura, por lo tanto, la temperatura a la que se mide una viscosidad, siempre debe ser especificada. Hay varias unidades de viscosidad, pero el más utilizado es el centistokes (cSt), que es la unidad derivada de la viscosidad cinemática donde $1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$.

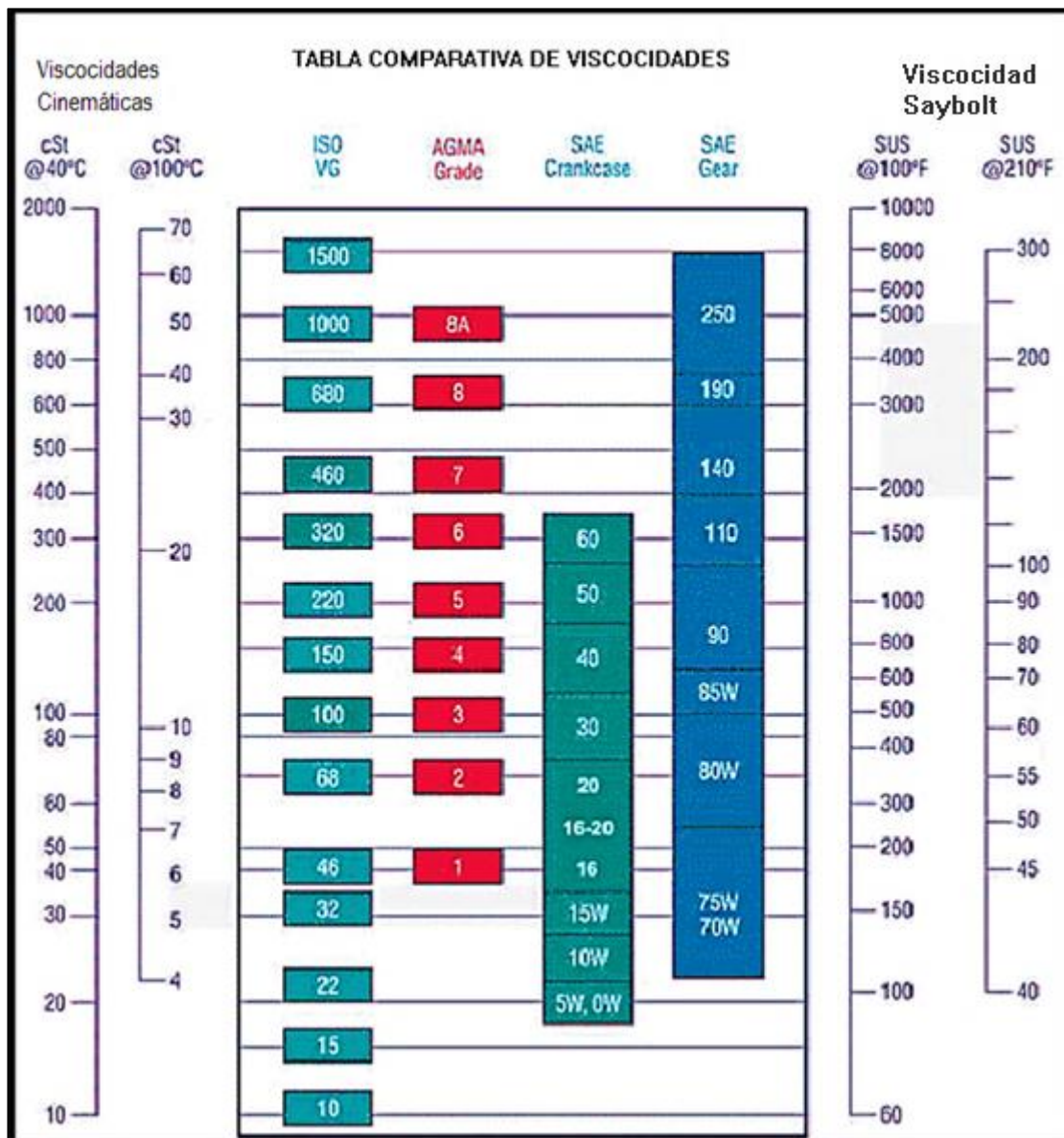
Aceites Monogrado y Multigrado

Los Aceites Monogrado se caracterizan porque solamente tiene un grado de viscosidad, algunas veces viene acompañado de la letra W (Winter), está garantizado que el aceite permite un fácil arranque del motor en tiempo frío (temperatura por debajo de 0°C).

Los Aceites Multigrado poseen un alto índice de viscosidad y tiene característica de viscosidad – temperatura que permiten que el aceite pueda ser recomendado por el fabricante para varios grados SAE de viscosidad, desde temperaturas de 0°C hasta $+100^{\circ}\text{C}$ ($+212^{\circ}\text{F}$), cumpliendo además con la viscosidad de los grados intermedios a diferentes temperaturas.

De la misma forma se tienen definidos valores de viscosidad para las aplicaciones de la industria en general, a continuación, se muestran en la tabla 3 en la parte central, la mayoría de estos valores, se indican a manera de comparación en la escala de viscosidades cinemáticas y en la escala Saybolt, la primera expresada en grados Celsius o centígrados y la segunda en grados Fahrenheit. Las viscosidades con las nomenclaturas más utilizadas son SAE, ISO y AGMA en México.

Tabla 3. Relación de viscosidad-temperatura con nomenclatura en sistemas ISO, SAE y AGMA.



Clasificación API (Instituto Americano del Petróleo)

La clasificación de aceites realizada por esta organización está comúnmente aceptada por todos los fabricantes. La selección se realiza en función de la utilidad al que está destinado el aceite. Primero se aplica la letra “S” para motores a gasolina y “C” a motores de diésel; enseguida de estas letras se incorporan otras letras y números para indicar el servicio del lubricante, como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Especificaciones API para motores a gasolina

| CLASIFICACION | APLICACION |
|---------------|---|
| S A | Usado para motores Diesel y a Gasolina |
| S B | Mínimo control al desgaste |
| S C | Control de depósitos, desgaste, corrosión y oxido |
| S D | Control mejorado de depósitos, desgaste, corrosión, herrumbe |
| S E | Control mejorado de oxidación, depósitos |
| S F | Mayor control de desgaste, oxidación y depósitos, capacidad para drenados prolongados |
| S G | Control de lodos y depósitos economía de combustible |
| S H | Control mejorado de depósitos, especialmente lodos y proveer mayor protección contra oxidación, el desgaste herrumbre y corrosión |
| S J | Los aceites designados para este servicio pueden usarse en vehículos para los cuales se recomiendan las calidades API SH |
| S L | Pueden usarse en vehículos para los cuales se recomiendan calidades API SJ y anteriores |

3.1.5 Estado del arte

Día con día la industria avanza en innovaciones tecnológicas las cuales se ven reflejadas en sus sistemas de producción y mantenimiento, estos últimos, así como los fabricantes de equipos exigen lubricantes que se mantengan a la vanguardia para que cumplan con los requerimientos actuales y futuros. Lubricantes que penetren y protejan por tiempo prolongado y nanopartículas que protejan contra el desgaste.

Actualmente los nuevos equipos con nuevos materiales y nanomateriales, demandan niveles de desempeño en los lubricantes como son:

- Temperaturas de operación más amplias -80 a 140 °C.
- Mayor estabilidad térmica.
- Mayor índice de viscosidad.
- Alta relación viscosidad–temperatura.
- Mejor control de la evaporación (menor volatilidad).
- Bajo consumo de aceites en las máquinas.
- Más alta estabilidad al esfuerzo de corte.
- Mejor tendencia de algunos componentes moleculares a romperse bajo elevados esfuerzos.

3.2 Aplicación de la Nanotecnología

Algunas investigaciones experimentales han permitido establecer valores recomendables de los espesores mínimos recomendados de película de lubricante, su acabado superficial según el proceso de manufactura y la calidad de contacto para su aplicación como pieza de contacto [40, 41, 45].

Tabla 5. Relación de acabado superficial y espesor mínimo recomendado del lubricante.

| ACABADO SUPERFICIAL RUGOSIDAD [Ra] | | DESCRIPCIÓN DE LA SUPERFICIE (Tipo de acabado) | FORMA DE FABRICACIÓN | ESPESOR DE PELÍCULA MÍNIMO ACEPTABLE h_{min} | |
|------------------------------------|------------------|--|--|--|------------------|
| μm | μpulg | | | μm | μpulg |
| 0.1 a 0.2 | 4 a 8 | Al espejo sin marcas | Rectificado y súper acabado | 2.5 | 100 |
| 0.2 a 0.4 | 8 a 16 | Lisa sin raspaduras | Rectificado y pulido | 6.2 | 250 |
| 0.4 a 0.8 | 16 a 32 | Lisa con ligeras raspaduras | Rectificado. Limado y pulido. | 12.5 | 500 |
| 0.8 a 1.6 | 32 a 63 | Lisa con marcas de herramientas suaves | Rectificado. Fresado de precisión. | 25 | 1000 |
| 1.6 a 3.2 | 63 a 125 | Lisa con marcas de herramientas | Perfilado y fresado, esmerilado y/o torneado | 50 | 2000 |

Antes del nacimiento de la tribología como ciencia se pensaba en el término lubricación o ingeniería de lubricación. No se había generalizado la disminución de la fricción y el desgaste como prácticas diarias. Con la tribología como ciencia, como se mencionó anteriormente, estudia la fricción y sus efectos asociados con el desgaste, pero también busca la manera de prevenir tales efectos en las superficies de contacto de los materiales y todo lo que esté presente en las piezas de movimiento señalada anteriormente [17, 41, 45]. Por definición *“El desgaste como efecto natural de este fenómeno de contacto y la lubricación como un medio para evitar el desgaste en las piezas”*.

Pero los conocimientos en tribología pasan a una dimensión radicalmente nueva al entrar en la era de la nanotecnología (ciencias y técnicas que se aplican a nivel de nanoescala, 10^{-9} metros, esto es, permiten estudiar, diseñar, crear y manipular las estructuras moleculares y sus átomos). Las tecnologías de depósito de los nanopulvos y películas delgadas

nanoestructuradas [36, 38, 42], constituyen hoy en día un campo clave en el desarrollo de materiales inteligentes y multi-funcionales [36, 38].

En las últimas dos décadas ha cambiado la manera de pensar de los científicos, al tener certeza de que existe la forma de fabricar sistemas complejos partiendo desde escalas atómicas, imitando el comportamiento de la naturaleza. Esto permitirá desarrollar procedimientos de manufactura que implicarán menos cantidad de materiales de partida, optimizando el consumo con menor impacto en el medio ambiente. También permitirá desarrollar materiales diez veces más resistentes que el acero pero que serán mucho más ligeros, permitiendo más seguridad en las fabricaciones futuras. Se predice que la nanotecnología proporcionará un desarrollo significativo en los próximos 50 años. La aplicación de la nanotecnología es comparada con la revolución industrial, es tan amplia que se incluye en: medicina, electrónica, mecánica, química y computación.

3.2.1 Nanotecnología de partículas

Por otro lado, la nanotecnología se define como: “***Aprender a tratar la materia a escala atómica, poder controlar con la suficiente precisión átomos individuales y moléculas para diseñar materiales inteligentes***” [36, 38]. También se le puede definir como un campo multidisciplinario, con bases en la ciencia básica, técnicas analíticas y las metodologías disciplinadas incluyendo: química, física, ingeniería eléctrica, mecánica, ciencia de materiales y biología molecular para producir dispositivos funcionales a futuro a escalas nanométricas, tales como: dispositivos electrónicos moleculares llegando hasta los nanorobots para uso médico y máquinas moleculares. “***La nanotecnología es vista también como un nuevo campo de investigación y a medida que pasa el tiempo se va definiendo más claramente su importancia***” [36].

Los estudios e investigaciones acerca de los nanomateriales representan los grandes esfuerzos que se realizan con el fin de fabricar estructuras simples (manipulación de átomos y moléculas), afirmando el desarrollo tecnológico de la era de lo micro y se ha entrado en lo nano.

Se entiende como nanomateriales, aquellos que poseen una escala de longitud característica, que suele ser menor a unos cientos de nanómetros [36, 38, 42]. Esta escala de longitud puede referirse al ***diámetro de partícula, tamaño de grano, espesor de una capa o bien el ancho de una línea conductora*** en un chip electrónico.

Es mucho el interés en la nanotecnología, la implantación de las nuevas tendencias al hablar de nanoquímica, nanomecánica, nanomagnetismo, nanobiotecnología,

nanoelectrónica, nanotribología, nanomedicina, etc.; se está creando una nueva forma de conocimiento científico-tecnológico, beneficiando el desarrollo imparable de la nanotecnología, la cual está abriendo el camino hacia la próxima revolución de la humanidad [20].

3.2.2 Nanopartículas en tribología

Hace una década el japonés Sumio Iijima en el laboratorio de investigación de Tsukuba, observaba unas fibras nanoscópicas depositadas por hollín, constituidas por carbono y de forma tan regular y simétrica como los cristales con impresionante longitud llamándolos nanotubos [46], como se muestran en la figura 10. Desde entonces han sido objeto de intensa investigación básica. Muchas de las propiedades extraordinarias de los nanotubos son: gran elasticidad, resistencia a la tracción, estabilidad térmica y excelentes propiedades eléctricas.

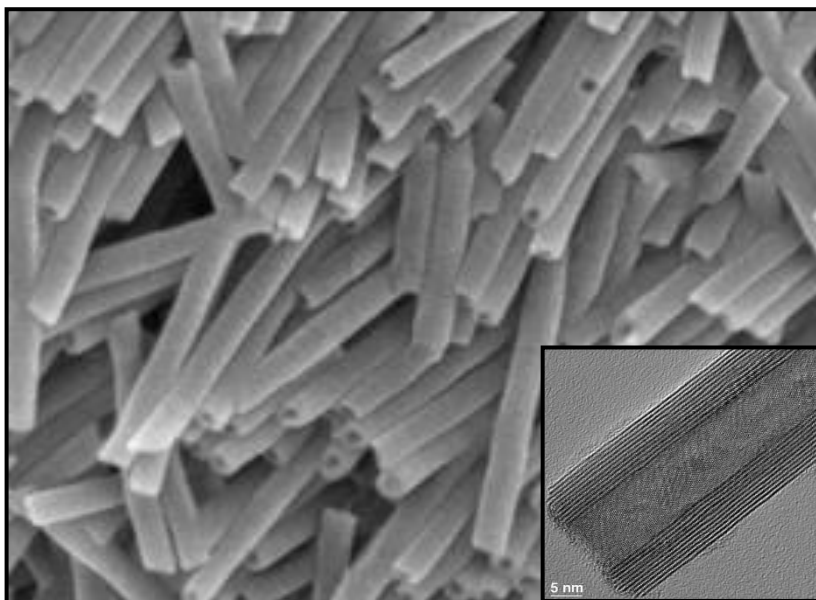


Figura 10. Micrografía de nanotubos de carbono. En el recuadro la sección de un nanotubo [31].

Otras de las aplicaciones más valiosas de los nanotubos de carbono es que pueden desempeñar el mismo papel que cumple el silicio en los circuitos electrónicos llevando a dimensiones críticas los chips. La aplicación que también se ha visto es la incorporación de estos nanotubos de carbono al igual que otras nanopartículas en sistemas lubricantes que anteriormente utilizaban micropartículas con excelentes resultados puesto que se ha observado un mejoramiento en las propiedades tribológicas.

3.2.3 Tipos de nanopartículas

La tercera forma alotrópica de carbono encontrada fue de una molécula que poseía sesenta átomos de carbono llamado buckyball o fullereno. Los fullerenos son moléculas como esferoidales, el más común es el C_{60} , mientras que los nanotubos son un tipo de fullereno en forma lineal. Actualmente se están diseñando innovaciones de todo tipo a nivel industrial: algunas de las estructuras de átomos de carbono (fullerenos), son parecidos a balones de fútbol (fig. 11), podrían ser capaces de contener átomos de hidrógeno y desempeñar así un papel de nanotubos con propiedades de resistencia mecánicas únicas. Las aplicaciones en el campo de tratamientos de superficies pueden permitir la obtención de efectos físicos (lubricación, dureza) o químicos (reactividad, efectos catalíticos) que representarían enormes ventajas en términos de desarrollo sostenible y de ahorro energético [46].

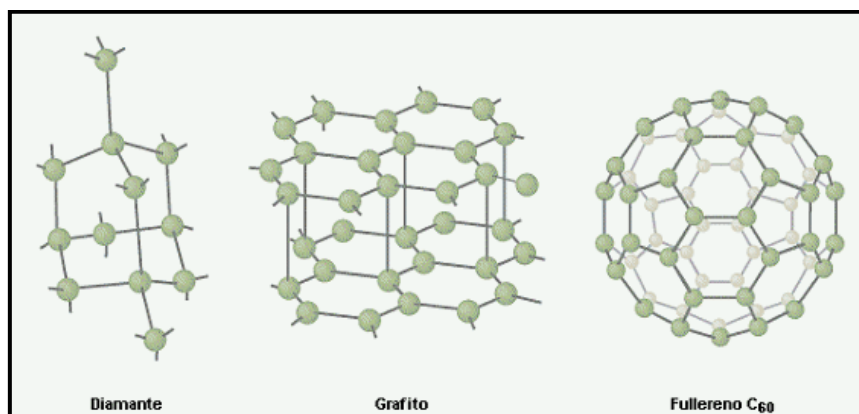


Figura 11. Las tres estructuras cristalinas del carbono

La investigación de nanomateriales se ha visto estimulada por este tipo de compuestos además, por la inherente obtención de grandes áreas superficiales, característica que permite incrementar la actividad química de los materiales [24, 44]. Siendo esta última una de las metas propuestas por la industria para lograr la optimización de diversos procesos.

De forma adicional a los aspectos tecnológicos, las investigaciones en el área de nanomateriales resultan de sumo interés en cuestiones de ciencia básica, esto último se refleja en el estudio de las desviaciones de algunas propiedades físicas con respecto a las obtenidas para el mismo material en bulto como, por ejemplo, cambios en los parámetros de red y reducción en la temperatura de fusión [30]. El primero de ellos debido al efecto de estrés superficial, y el segundo al cambio de energía libre a nivel de superficie, ambos provocados por una reducción en la coordinación de los átomos superficiales.

Los fulerenos son mucho más utilizados que el grafito y el diamante, se pueden encontrar en el humo y hollín de combustiones, también al estudiar las estrellas y el espacio interestelar o también en las capas terrestres que muestran las eras geológicas del planeta e inclusive en los meteoritos que caen a la tierra. Son muy duros y a la vez muy flexibles se pueden estirar sin romperse por lo tanto su principal uso en la actualidad es para reforzar los materiales.

Las nanopartículas del fulerenos ya han sido sintetizadas y caracterizadas en grandes cantidades en forma pura [46]. Estas nanopartículas muestran una acción favorable como lubricante sólido bajo condiciones severas, en donde los lubricantes líquidos son incapaces de soportar grandes cargas, en un punto específico de contacto en la superficie, haciendo que la película de lubricación salga fuera de ella, provocando así alta fricción, mientras las nanopartículas tienen una combinación de respuesta de alta resistencia mecánica y flexibilidad. Se ha considerado que las propiedades mecánicas obtenidas por los nanotubos de carbono sean obtenidas en nuevos materiales con estructura de fulereno sin carbono, como por ejemplo sulfuro de tungsteno, sulfuro de molibdeno. etc.

Los resultados en la investigación de partículas finas más allá del límite de lubricación [17], a escalas nanométrica, utilizadas como materiales de lubricación [18], han dado excelentes datos comparativamente con las utilizadas como láminas comerciales aplicadas a los lubricantes [19], y aprobados por los investigadores de nanotecnología [20 - 23]. Debido a los espacios muy reducidos de separación micrométricos e incluso nanométricos entre los espacios de las partes móviles, en donde los aceites lubricantes comunes y los revestimientos también de lubricante, no atienden los requisitos de disminución de fricción, desgaste, lubricante limpio, etc. [17, 24, 25].

Los materiales comerciales $2H-MoS_2$ y $2H-WS_2$ (escala micro), se aceptaron como material eficaz para cumplir con la disminución de los requisitos anteriormente señalados. Pero con el tiempo mostraron desventajas [23, 29]. Se han desarrollado nuevos métodos de fabricación de nanopartículas [26, 27, 28, 29], y se han estudiado cuidadosamente la relación entre composición, estructura, estado de unión de superficie de películas finas y el desempeño de lubricación y protección.

3.3 Métodos de síntesis generales

La importancia de sintetizar mejores materiales con metales de transición se percibe mejor en el área de la catálisis, donde se han reportado varias y diferentes rutas químicas que producen mejores resultados. Aparte de la importancia que tienen en catálisis, particularmente los sulfuros de metales de transición poseen otra característica

verdaderamente interesante que es la capacidad de formar nanotubos y estructuras cerradas tipo fulerenos inorgánicos, tal es el caso de los dicalcogenuros de Mo y W [47]. Las estructuras de estos sulfuros contienen cilindros fullerénicos anidados concéntricamente menos regulares que los nanotubos de carbono y con un número variable de capas [48].

La preparación de los anteriores materiales ha sido llevada a cabo en vacío, en helio [49]; en nitrógeno [28], en hidrógeno [50], en una mezcla de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno [51], en sulfuro de hidrógeno [52] o bajo condiciones de hidrosulfuración [53], con temperaturas finales en el rango de 225 a 450 °C. Los metalatos de amonio se han usado en la preparación de catalizadores de sulfuros bimetálicos soportados [50] y no soportados. Las mezclas de sulfuros no soportados fueron preparadas por la descomposición de bis-tiometalatos en una atmósfera inerte o en una mezcla de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno [54]. Las muestras obtenidas presentan áreas superficiales en el orden de 1 a 47 m²g⁻¹ y una buena actividad en la hidrogenación del bifenilo.

Se han sintetizado nanotubos de sulfuro de molibdeno empleando técnicas de arco descarga y ablación láser [21]. De esta manera los nanotubos de MoS₂ y WS₂ son preparados empezando con óxidos estables como MoO₃ y WO₃ [55]. Los óxidos son primeramente calentados a altas temperaturas en una atmósfera reductora y después reaccionan con H₂S. También se han utilizado como intermediarios en la formación de nanotubos, los trisulfuros MoS₃ y WS₃, los cuales son directamente descompuestos para obtener los disulfuros [26]. Otros métodos de síntesis han sido:

- La descomposición de sales de (NH₄)₂MoS₄ en poros de alúmina anódica.
- La descomposición de (NH₄)₂MoS₄ ó MoS₃ en hidrógeno [26].
- El tratamiento hidrotérmico de tiomolibdato de amonio con etilendiamina [27].

La descomposición térmica de tiometalatos de amonio se ha utilizado para preparar sulfuros MoS₂ y WS₂ no soportados [50, 56], los cuales han sido probados en reacciones de hidrotratamiento, especialmente en hidrosulfuración.

La composición, textura y actividad catalítica de los productos depende del tipo de gas que fluye a través de la muestra, el programa de temperatura y los detalles de los procedimientos usados como la velocidad de flujo del gas y la cantidad de la muestra descompuesta. Como resultado, se han generado varias nanopartículas [25], confiables y han prolongado su tiempo de actuación [30], proporcionando una base científica sólida para resolver los problemas de lubricación límite. Por el tipo de estructura que presentan los sulfuros de metales de transición tienen un potencial de aplicación muy amplias, de esta

manera pueden ser utilizados como lubricantes sólidos y otras aplicaciones que se mencionan más adelante. Estas nanoestructuras tiene alto interés tecnológico por sus posibles aplicaciones, que están relacionadas con propiedades como:

- Elevada relación radio-longitud, que permite un mejor control de las propiedades unidireccionales.
- Electrónicamente pueden comportarse como metálicos, semimetálicos o aislantes. Sus propiedades pueden modificarse encapsulando metales o gases en su interior.
- Puede utilizarse para almacenamiento de hidrógeno o sistema de separación de gases.
- Puede utilizarse en pantallas planas por su buena capacidad como emisor de electrones.
- Elevada resistencia mecánica. Se ha comprobado que tiene mayor resistencia y mayor flexibilidad que las fibras de carbono.

Los semiconductores son materiales ampliamente utilizados en dispositivos optoelectrónicos, tal es el caso de CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnO, TiO₂ entre otros. Dependiendo la aplicación deseada, muchas veces es necesario realizar películas delgadas de los materiales sintetizados. Para ello existen diversos métodos, sin embargo, un método simple y que permite obtener arreglos de buena calidad es el método solvotérmico. En el presente trabajo se estudió la aplicación del método anteriormente mencionado para obtener nanoestructuras inorgánicas que pueden ser nanoesferas (sólidas o huecas), nanovarillas o nanotubos de TeO₂. Se exploró este método para obtener una estructura bien definida, con estabilidad estructural y térmica, y otras propiedades que puedan ser de utilidad por la posible aplicación en el área de los lubricantes sólidos. [25]

3.4 Método Solvotérmico

Uno de los métodos más empleados para la síntesis de óxidos metálicos es el método solvotérmico. El término solvotérmico se refiere a reacciones en líquido o un medio supercrítico a temperaturas mayores que el punto de ebullición del medio. Las reacciones hidrotérmicas son un tipo de reacción solvotérmica. Para llevar a cabo reacciones a temperaturas mayores que el punto de ebullición del medio se requiere del uso de autoclaves. Cabe hacer notar que la estructura del líquido empleado como solvente es prácticamente invariable tanto por debajo, como por encima de su punto de ebullición dado que la

compresibilidad del líquido es muy pequeña (cerca de su punto crítico la estructura del solvente es drásticamente alterada por cambios en la densidad del solvente). Altas presiones pueden incrementar o disminuir la tasa de reacción, depende del volumen relativo del complejo activado en el estado de transición y el volumen de las moléculas iniciales. De cualquier forma, es bien sabido que para medir el efecto de la presión en la reacción es necesaria una escala en GPa de presión. Esto significa que la presión autógena creada por la presión de vapor del solvente tiene solo un efecto menor en la tasa de reacción. Entonces, no hay necesidad de diferenciar las reacciones a temperaturas por debajo o por encima de su punto de ebullición. Consecuentemente es mejor definir el proceso solvotérmico simplemente como la reacción en un medio líquido a altas temperaturas.

La mayoría de los productos obtenidos por el método solvotérmico son nano o micro partículas con morfologías bien definidas [57]. La distribución del tamaño de la partícula del producto es usualmente muy reducida y la formación de partículas monodispersadas es reportada frecuentemente [58, 59]. Cuando las moléculas del solvente o aditivos son preferencialmente adsorbidas sobre la superficie de los productos (o tienen una interacción específica), el crecimiento de la superficie de los mismos es improbable y por tanto, mediante este método se pueden ser obtenidos productos con morfologías únicas [60-62].

La síntesis solvotérmica para la obtención de óxidos metálicos puede ser llevada a cabo de diversas formas: a) *deshidratación solvotérmica de hidróxidos metálicos*, b) *descomposición solvotérmica de alcóxidos metálicos*, c) *síntesis solvotérmica de óxidos mixtos*, d) *cristalización solvotérmica de óxidos amorfos*, e) *intercambio iónico solvotérmico* o también llamada *intercalación solvotérmica*, y por f) *oxidación solvotérmica de metales*. En la figura 12 se muestra un esquema en el que se representan las variaciones o modificaciones de esta técnica de síntesis, además de otros métodos de preparación de estos materiales. Se observa que, en esta técnica, la característica principal es que los complejos metálicos son descompuestos térmicamente, ya sea por calentamiento de los componentes hasta su punto de ebullición en una atmósfera inerte o utilizando una autoclave. Un agente estabilizador (*capping agent*) se añade a la reacción en un punto deseable para inhibir el crecimiento de las partículas proporcionando de esta manera una estabilización evitando la aglomeración de las mismas, ejemplos de estos agentes estabilizadores son: aminas de cadena larga, tioles o el óxido trioctilfosfina [57].

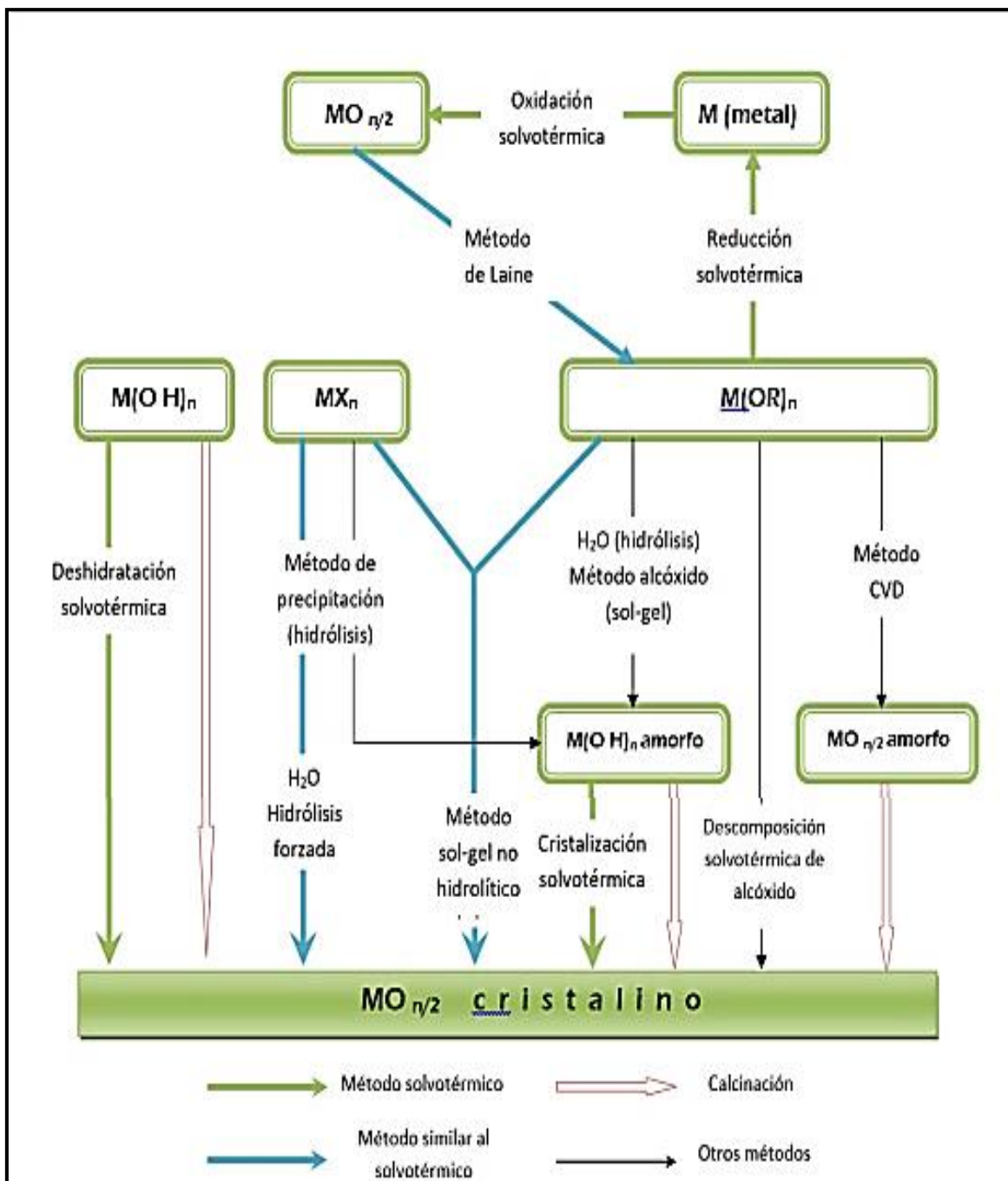


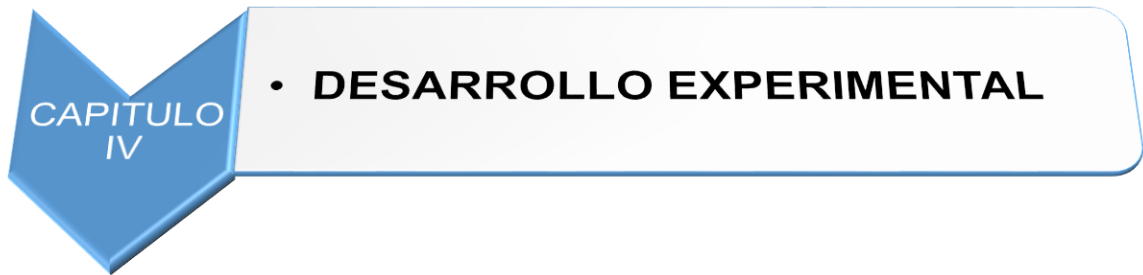
Figura 12. Esquema de las rutas para sintetizar partículas cristalinas de óxidos de metales de transición [57].

En resumen, es posible asegurar que se utilizó síntesis solvotérmica cuando un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, hecho que genera una presión moderadamente superior a la atmosférica. En este tipo de métodos normalmente los tiempos de reacción son largos, comparados con otros métodos químicos. Cuando el líquido es agua, se le llama *síntesis hidrotérmica*. La síntesis hidrotérmica se caracteriza o refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso en

condiciones de temperatura por encima de 100 °C y presión de 1 bar. Cuando se usa otro líquido como disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., tenemos entonces propiamente la *síntesis solvotérmica*.

3.5 Hipótesis

Es posible preparar por el método solvotérmico, nanopartículas de TeO_2 , que al aplicarlas en superficies metálicas lisas en contacto existirá la probabilidad de disminuir el desgaste entre estas superficies, en comparación con la aplicación de micropartículas de TeO_2 y materiales comerciales bajo las mismas condiciones.



CAPITULO
IV

- **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

4.1 Materiales y Reactivos

Los reactivos utilizados durante el proceso de síntesis de los materiales fueron de pureza analítica obtenidos de Sigma-Aldrich. Estos reactivos fueron Telurito de sodio (Na_2TeO_3), Etilendiamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$), Etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), y Polivinilpirrolidona ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$).

4.1.1 Síntesis de óxido de telurio IV (TeO_2)

Los materiales se prepararon con el siguiente procedimiento; se colocaron en un vaso de teflón de 30 mL de capacidad, 56 mg de Telurito de sodio (Na_2TeO_3), equivalentes a 0.5 mmol, 0.5 mL de Trietanolamina y 12 mL de Etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), posteriormente se adicionaron diferentes cantidades de Polivinilpirrolidona (gramos): a) 0.2, b) 0.3, c) 0.4, d) 0.5, e) 0.6, y f) 1 gramo, se agitaron mecánicamente durante 45 minutos, obteniendo una solución clara después de este lapso de tiempo. Este recipiente fue colocado dentro del reactor hidrotérmico de acero inoxidable, sellado y colocado en un horno a temperatura constante de 175 °C, durante 10 h sin agitación. Después del tratamiento térmico, se disminuye la temperatura del horno a 20 °C, para poder extraer el reactor hidrotérmico. Los productos de la reacción fueron extraídos y centrifugados a 12,000 rpm para su separación, como se muestra en la figura 13, después el sedimento fue lavado varias veces con agua desionizada, terminando con etanol absoluto y llevados a sequedad en un horno a temperatura constante de 65 °C durante 24 h. Finalmente se almacenaron en nitrógeno gaseoso para su posterior uso, como se muestra en la figura 13.

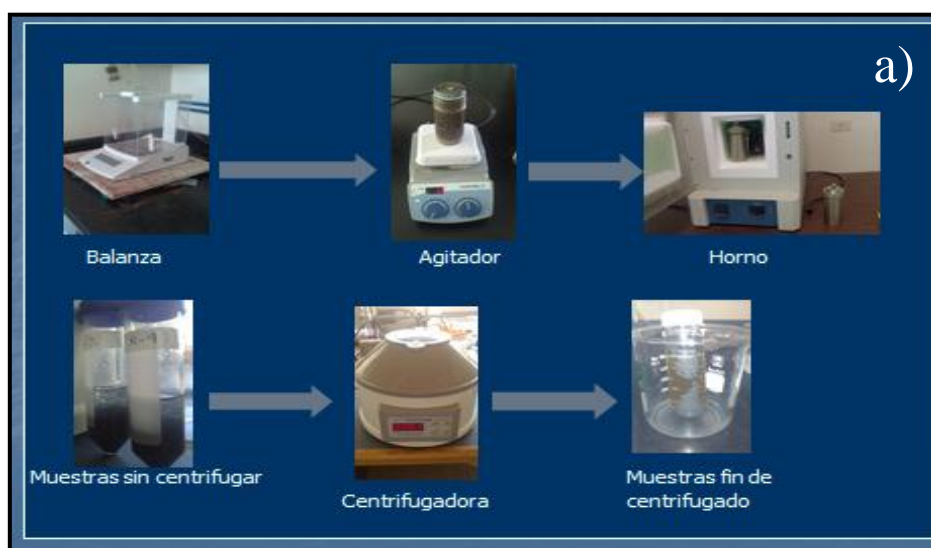




Figura 13. a) Ruta solvotérmica en fotografías de la síntesis de partículas cristalinas de TeO_2 . b) Muestras sintetizadas.

4.2 Métodos de caracterización

Se caracterizaron las muestras sintetizadas utilizando técnicas como espectroscopia por dispersión de energía para identificar los componentes elementales de las muestras y confirmar que no hubiera contaminación en la síntesis, microscopía electrónica de barrido para observar la morfología del material sintetizado, adsorción de nitrógeno por el método de BET para determinar valores de área superficial de las muestras, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier para determinar los compuestos sintetizados, además se evaluó la capacidad de carga de las muestras mediante la prueba Timken para conocer las propiedades tribológicas de las mismas.

4.2.1 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es la técnica más empleada de todos los instrumentos con haz de electrones. Su popularidad puede atribuirse a muchos factores: la versatilidad de sus distintos modos de imagen, la excelente resolución espacial, la facilidad en la preparación y condición de la muestra, la relativa simplicidad en la interpretación de las imágenes obtenidas, la accesibilidad de espectroscopia asociada y técnicas de difracción. Con la reciente generación de instrumentos de SEM, esta técnica de análisis de superficie permite obtener la morfología y topografía del material en estudio. Imágenes de la alta calidad pueden ser obtenidas con una magnificación de la imagen tan baja como 5x y tan alta como 1,000,000x este es un rango muy amplio de magnificación que nos permite ver las dimensiones nanométricas, Resolución de la imagen de alrededor de 0.5 nm puede ser

alcanzada por la más reciente generación de SEM con disparador de emisión de campo (FEGSEM). El tamaño de la muestra puede ser tan grande como la producción a escala de waffers de silicio.

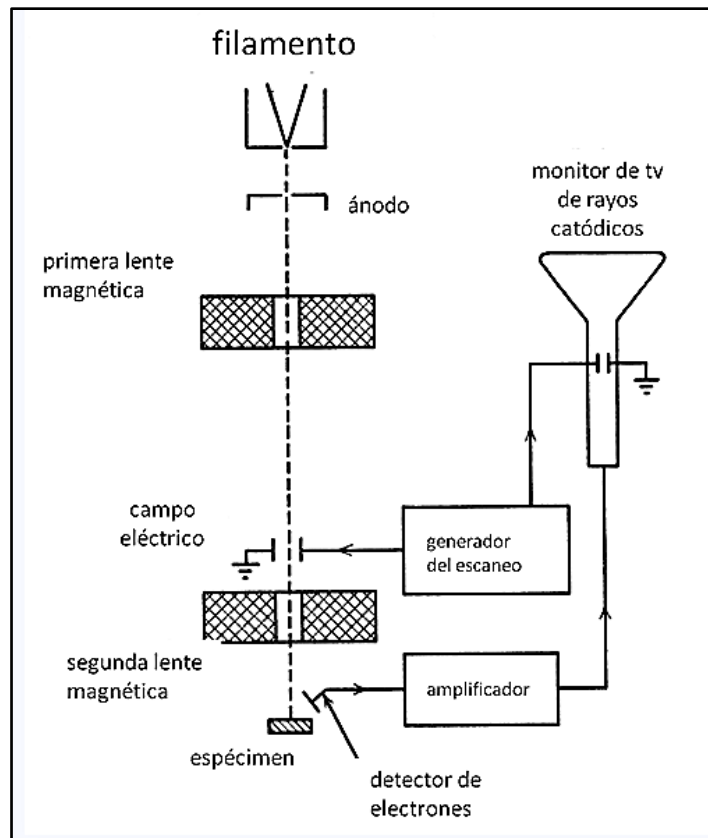


Figura 14. Diagrama esquemático que muestra los componentes fundamentales del MEB

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, se generan una variedad de señales (electrón, fonón, fotón, etc.). Existen tres tipos de electrones que pueden ser emitidos: electrones secundarios con bajas energías <50 eV, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente y puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector, electrones Auger producidos por el decaimiento de los átomos excitados y electrones retrodispersados, los cuales tienen energías cercanas a las de los electrones incidentes.

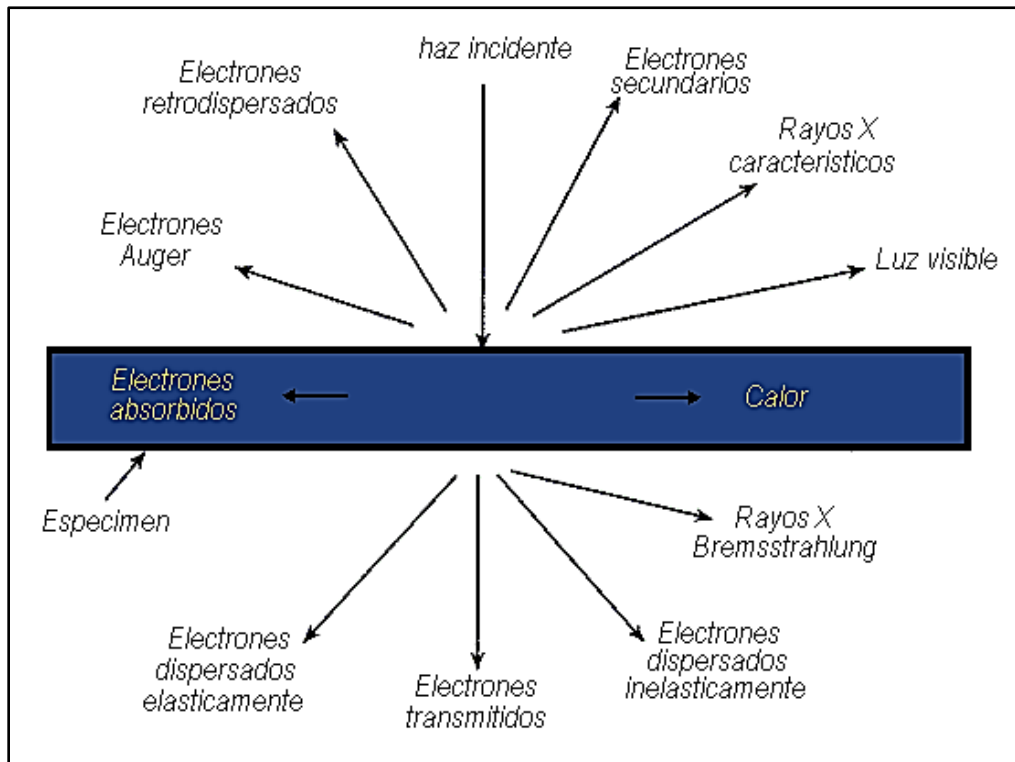


Figura 15. Dibujo esquemático de las señales generadas dentro del SEM de un haz de electrones que interactúa con una muestra.

Todas estas señales pueden ser usadas para formar imágenes o patrones de difracción del espécimen o puede ser analizada para proveer información espectroscópica. La relajación de los átomos excitados por electrones primarios produce rayos x continuos y característicos al igual que la luz visible. Estas señales pueden ser utilizadas para obtener información cualitativa, semi cuantitativa y cuantitativa de los elementos o fases presentes en las regiones de interés. Todas estas señales son producto de las fuertes interacciones entre el haz de electrones y la muestra, las cuales dependen de la energía de los electrones incidentes y de la naturaleza de la muestra.

Equipo utilizado

El equipo que se utilizó para realizar este análisis fue un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5300 integrado con un analizador de energía por dispersión de electrones ThermoNoran, modelo SuperDry II con ventana para la detección de elementos ligeros. La corriente utilizada fue de 25 kV del haz de electrones, utilizando un filamento de tungsteno. La presión de operación del equipo fue de 1×10^{-5} Torr.

Condiciones de análisis

La preparación de las muestras fue relativamente sencilla, se pesaron aproximadamente 0.01 g de la muestra. Cada muestra se adhirió a una cinta de grafito previamente colocada en un portamuestras.



Figura 16. Microscópio electrónico de barrido JOEL-5300

El análisis químico elemental se realizó en forma simultánea por espectroscopia de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés), haciendo un análisis sin estándares para determinar la relación de contenidos de telurio, oxígeno, carbón y sodio, considerados estos últimos como impurezas, según el caso de cada muestra.

4.2.2 Espectroscopia por dispersión de energía EDS

La espectroscopia de electrones dispersados de rayos X, es una técnica usada para la identificación de los elementos en los materiales. El sistema EDS normalmente se encuentra montado en un microscopio electrónico de barrido (SEM) y se usa un cañón de electrones para generar rayos X a partir de la muestra. La composición de la muestra se determina analizando la energía de sus rayos X característicos. La resolución de EDS depende de la muestra y de la energía primaria del cañón de electrones [28]. La mínima energía de

radiación X medida en equipos convencionales es de aproximadamente 0.1 eV, con lo cual se excluye la identificación del litio (Li) (0.052 KeV) por esta técnica. Las mediciones de los demás elementos con número atómico mayor a 5 son posibles.

Cuando un electrón incidente golpea y saca un electrón de una órbita cercana al núcleo, se produce, por lo tanto, un hueco en una órbita interna, el cual tratara de ser ocupado por un electrón de una capa superior. Suponiendo que el electrón tiene que perder energía para pasar a un nivel más bajo; esta energía en exceso se emite como un rayo X. Como los niveles de energía están bien definidos y dependen de cada átomo, el valor de energía de este rayo X es único y se le llama entonces "característico". Si al salir el rayo X característico, golpea y saca un electrón de una capa superior, entonces este electrón se lleva el exceso de energía, y como el rayo X tenía una energía definida, el electrón saliente (llamado Auger), tendrá también una energía característica y a su vez puede ser usado para hacer análisis químico; esto siempre y cuando se tenga un detector sensible a estos electrones. Los espectros de rayos X se presentan en forma de histogramas, calibrados en unidades de energía y cuentas, correspondientes a la detección individual de fotones, que permiten la cuantificación elemental mediante un programa de computadora.

Se utilizó un aditamento especial acoplado al microscopio electrónico de barrido. Las características del equipo se proporcionan en esa sección. Cuando del haz de electrones sobre el material interacciona con el núcleo de los átomos, los electrones colisionan en estos núcleos y pierden muy poca energía por lo que pueden alcanzar la superficie. El número de electrones retrodispersados dependerá del núcleo con el cual han interactuado, lo que proporciona información del compuesto a nivel de su composición elemental. [63].

4.2.3 Propiedades texturales

Consiste en el estudio de las cantidades de N₂ adsorbidas por el sólido, en función de la presión relativa del gas en contacto, a temperatura constante. La curva característica de estas medidas es la isoterma de adsorción.

En la estructura porosa de cualquier material, el tamaño de poro es uno de los parámetros principales. La clasificación del tamaño de poro adoptada por la IUPAC (Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada), son seis tipos básicos. Esta clasificación fue propuesta por Brunauer, Emmet y Teller, y recibe el nombre de BET. En la [Figura 17](#) se muestra un esquema de cada una de ellas.

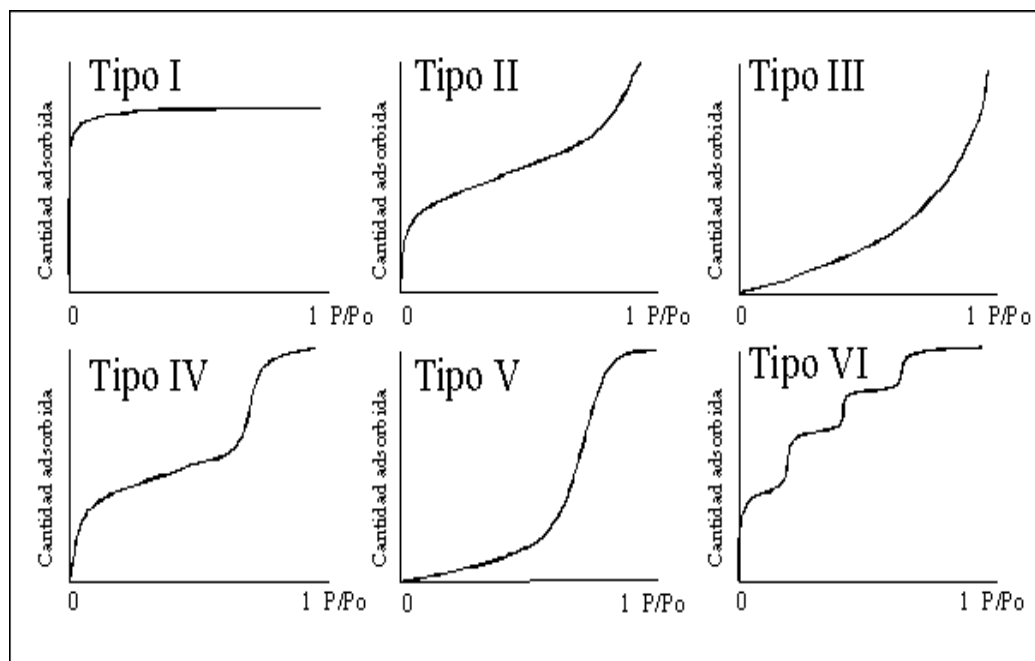


Figura17: Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos micro porosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macro porosos o no porosos. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

Ambas curvas, desorción y adsorción, no tienen por qué coincidir en todo el rango de presiones relativas. La diferencia entre una y otra se conoce como curva de histéresis. Para un tipo de sólido la forma de la isoterma y del ciclo de histéresis están determinados por la estructura porosa. Así pues, la primera fuente de información sobre textura de un sólido se obtiene de la forma de la isoterma de adsorción y del ciclo de histéresis.

Esta clasificación relaciona la forma de la isoterma con el tamaño de poros del adsorbente y con la intensidad de la interacción adsorbente-adsorbato. Se relaciona la forma del ciclo de histéresis con la de los poros presentes en el adsorbente, siendo otro parámetro que aporta información sobre la estructura del sólido. Recientemente la IUPAC ha establecido una

nueva clasificación de los ciclos de histéresis, en cuatro ciclos H1, H2, H3 y H4. Ver Figura 18.

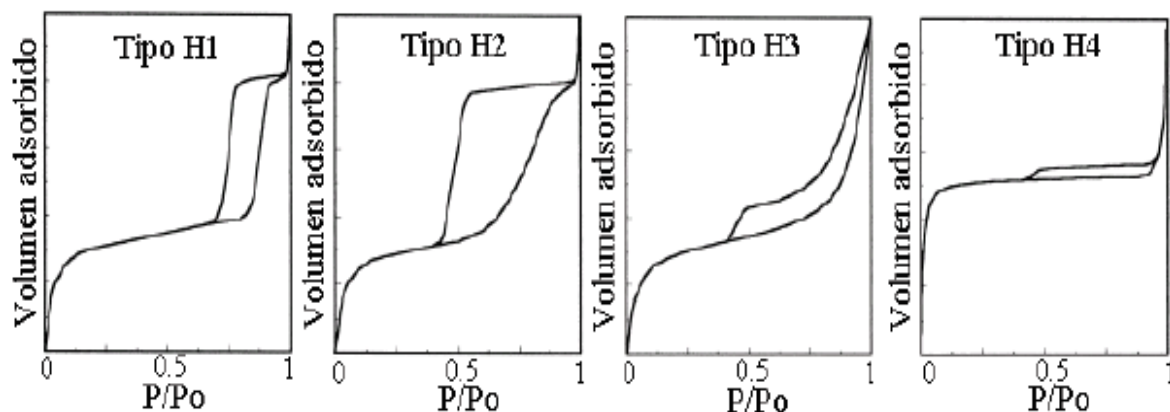


Figura18: Cuatro tipos de histéresis presentes en las isothermas de adsorción-desorción

Área específica

Para su medida, la IUPAC recomienda la utilización del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET). Basados en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a la de condensación de los mismos, los autores propusieron un método de análisis e interpretación de resultados que se basa en ciertas premisas que condujeron mediante consideraciones cinéticas a la ecuación BET (3):

$$\frac{P}{V_{ads}(P - P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

Dónde: P es presión parcial del gas que se adsorbe, P₀ es presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción, V_m es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, C es una constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato y V_{ads} es volumen de gas adsorbido a la presión P. Si manejamos los datos experimentales correspondientes a la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de P/V_{ads}(P-P₀) frente a P/P₀ será una línea recta según la ecuación (3). En esta recta, de la pendiente y la ordenada al origen se puede calcular C y V_m.

En la práctica, esta linealidad se presenta para un cierto intervalo de valores de P/P₀. Existen distintas condiciones en que se cumple esta relación lineal para diversos sistemas La

representación de los datos experimentales indica, en cada caso, el intervalo de P/Po adecuado para la aplicación de la ecuación (3).

Una vez conocido el volumen de la monocapa, la superficie específica o área superficial viene dada por ecuación (4)

$$S_g = \frac{V_m \cdot N \cdot A_m}{M \cdot g} \quad (4)$$

Dónde: N es el número de Avogadro, M es el volumen molar, V_m es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, g es el peso de la muestra de adsorbente empleado, A_m es la sección ocupada por la molécula adsorbida, que se puede calcular haciendo similitud del estado adsorbido con el estado líquido, para el caso del nitrógeno, a la temperatura de condensación (-196 °C ó 77K), se admite 0,162 nm² (IUPAC).

Equipo utilizado

El equipo que se utilizó para analizar las propiedades texturales de las muestras se llevó a cabo mediante un equipo marca AUTOSORB-1 (QUANTACROME), con un rango de presión: 0 a 950 mm Hg una relación de presión (P/Po) mínima: 0,00007 mm de Hg. Consta de un Sistema de vacío con dos Bombas rotatorias: 2 bombas Edwards independientes para desgasificación y análisis, el vacío alcanzado es de 5×10^{-4} mm Hg. el sistema de desgasificación va desde temperatura ambiente hasta 900°C con mantas calefactoras para el portamuestras de vidrio. Selección: digital, con incrementos de 5 °C

La capacidad de los Dewar es de 1.91 litros de nitrógeno líquido que mantiene su nivel para el análisis aproximadamente 60 horas sin necesitar reposición. La incorporación de datos, tanto de la muestra como las condiciones de análisis es controlada por un ordenador PC con el paquete informática de Quantachrome autosorb 1.

Condiciones de análisis

Área superficial. El área superficial de las muestras antes y después de las pruebas de actividad catalítica se determinó utilizando la isoterma de Brunauer-Emmett y Teller (BET), en un analizador de superficie Micrometics Gemini 2060 tipo volumétrico, por adsorción de nitrógeno que se muestra en la figura 19. Las muestras fueron tratadas en un flujo de argón durante 1 hora a 473 K (400 °C) antes de su análisis.

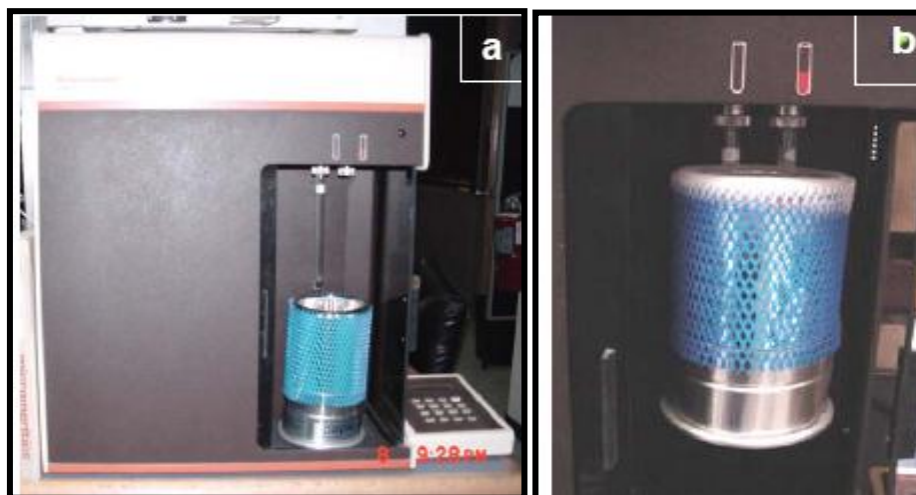


Figura 19. a) Analizador de área superficial Gemini 2360. a) Se observa el tubo de referencia. b) Ambos tubos sumergidos en nitrógeno líquido.

4.2.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

El presente artículo centra su atención en la espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR), una herramienta muy versátil utilizada para detectar contaminantes comunes en una muestra. FTIR está basada en los principios de la espectroscopia molecular.

El principio básico detrás de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración). Por ejemplo, las moléculas de agua resuenan (vibran) alrededor del número de onda de 3450 (se indica como cm^{-1}), en la región infrarroja del espectro electromagnético. Un espectrómetro infrarrojo funciona con una pequeña muestra que es colocada en una celda infrarroja, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de 4000 cm^{-1} hasta 600 cm^{-1} . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra. Esto se conoce como el espectro infrarrojo de la muestra.

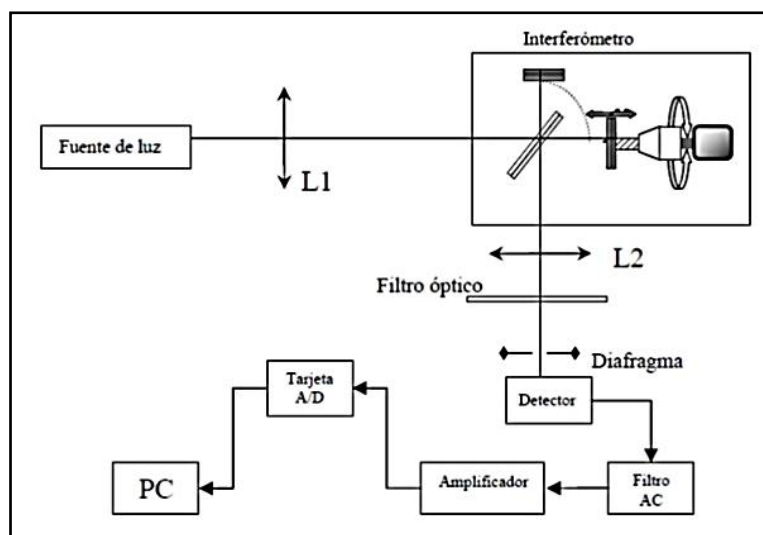


Figura 20, Diagrama básico para desarrollar la técnica de Espectroscopia mediante Transformada de Fourier.

Un número de onda, representado por el símbolo cm^{-1} , es simplemente el inverso de la longitud de onda. Por ejemplo, 3450 cm^{-1} , es la frecuencia de resonancia del agua correspondiente a una longitud de onda de luz de 0.00000290 m , $2.9 \times 10^{-6} \text{ m}$, en la región infrarroja del espectro electromagnético. En lugar de usar una unidad tan engorrosa de 10^{-6} m , el analista simplemente toma el inverso de ese número, el cual es más fácil y cómodo de usar.

En la región infrarroja del espectro, las frecuencias de resonancia (vibración) de una molécula se deben a la presencia de grupos funcionales moleculares. Un grupo funcional es simplemente un grupo de dos o más átomos, enlazados de una manera específica. En la molécula de agua (H_2O), el grupo funcional O-H es el que contribuye a la frecuencia de resonancia (vibración) alrededor de los 3450 cm^{-1} .



Figura 21, espectroscopia de infrarrojo con un equipo Nicolet 6700 FT-IR

La estructura química de las muestras de óxido de telurio se analizó mediante espectroscopia de infrarrojo con un equipo Nicolet 6700 FT-IR. El software que se utilizó para el análisis de los datos fue OMNIC. Los espectros fueron adquiridos en modo de transmisión realizando 32 escaneos y se utilizó una resolución de 4 cm^{-1} , la preparación de la muestra fue mediante el mezclado y triturado en un mortero, de una porción de cada una de las muestras de TeO_2 sintetizadas, con KBr y posteriormente llevado a una prensa mecánica para la elaboración de una pastilla translúcida.

4.2.5 Propiedades tribológicas

Las propiedades tribológicas de las muestras de TeO_2 fueron observadas mediante la medición del coeficiente de fricción. Este fue determinado al medir la capacidad de carga de una base de grasa lubricante a la que se le adicionó un 5% del TeO_2 . El equipo Timken determina la resistencia de lubricantes a extrema presión. Básicamente consiste de un anillo de 5 cm de diámetro externo que gira sobre un bloque fijo de $1.2 \times 1.2 \times 2\text{ cm}$ a 800 rpm. Se aplica una carga inicial y después de 10 minutos aproximadamente se comprueba si hay endurecimiento (desgarre de la película lubricante) si no es así se aumenta la carga con nuevos cuerpos de carga hasta que se produzca el endurecimiento. La carga máxima sin agarrotamiento es la carga correcta, en libra/pulgada² (psi). Es posible también determinar el desgaste ocurrido en miligramos, al pesar las partes en contacto antes y después del ensayo para cada ensayo.

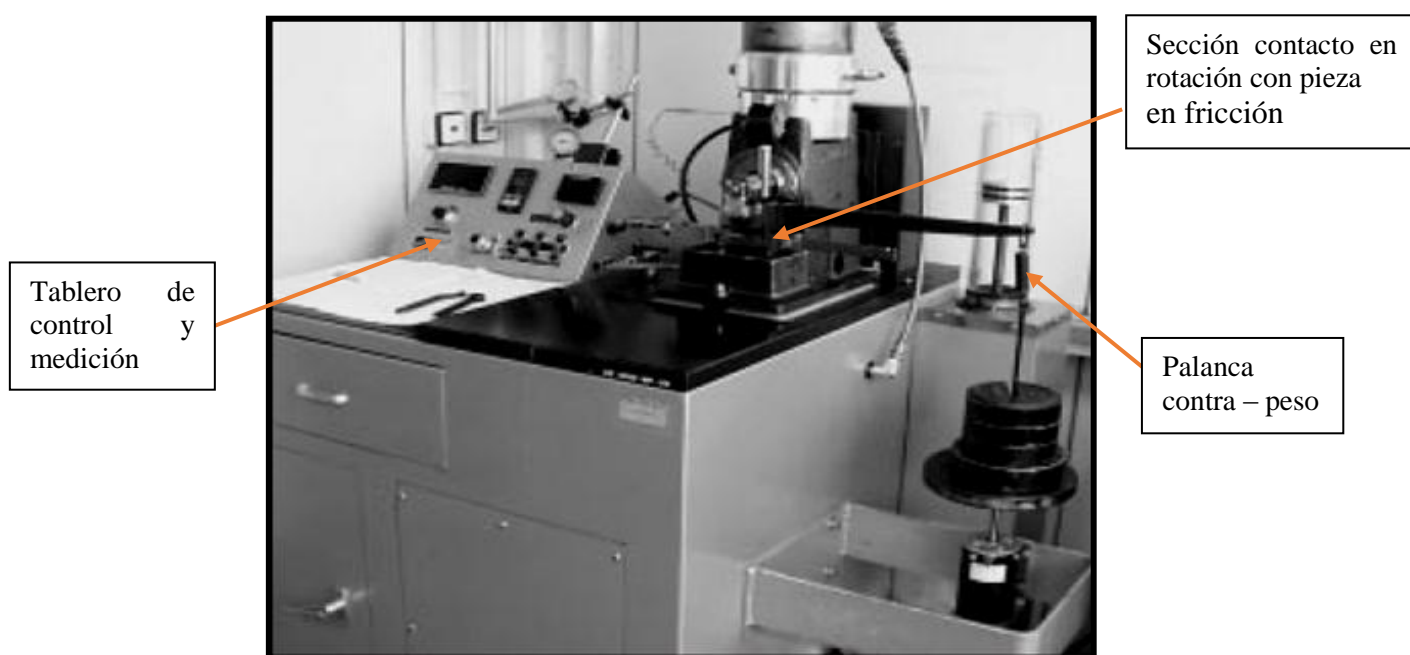
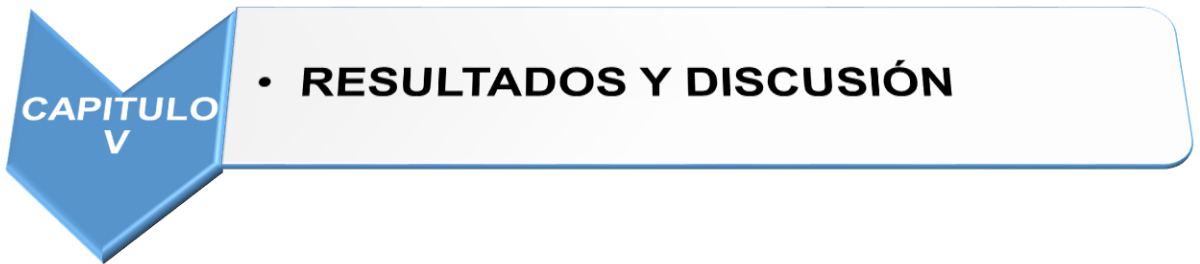


Figura 22. Sistema Timken para determinar propiedades tribológicas.

En la figura 22, se pueden observar las partes que forman al sistema Timken de carga. La temperatura de medición se mantuvo constante a 298 K al inicio, durante todas las pruebas. Ya determinadas las condiciones de las corridas, los lubricantes se probaron en el equipo. Se hicieron corridas en blanco, seguido de una corrida con estándares comerciales que en este caso fue el MoS₂. Cabe mencionar que los estándares son de grasa base litio pura y grasa base litio + MoS₂.



**CAPITULO
V**

• RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Morfología por SEM

El análisis de la morfología de la superficie de los materiales sintetizados por el método solvotérmico, con diferentes cantidades de polivinilpirrolidona (PVP), se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, las imágenes son mostradas en la figura 19. La imicrografía (a), correspondiente al material con un contenido de PVP = 0.2 gramos, revelaron microvarillas con un largo de 12 ± 2 micras y diámetro promedio de 500 ± 50 nanómetros, estos resultados son similares a los reportados por Filippo *et al*, [66], sintetizando su material usando el método de evaporación térmica, obteniendo microvarillas con longitudes de 25 a 300 μm y diámetros del rango de 2 – 4 μm , superiores a los materiales sintetizados para esta tesis. Para la muestra con 0.3 gramos de PVP (figura 19 (b)), se observó una distribución con microvarillas de la misma longitud que las muestras anteriores, pero con una morfología más gruesa (mayor diámetro), en estas muestras es posible apreciar conjuntos de microvarillas de aproximadamente 2 micras de grosor, esto podría deberse a un exceso de PVP, que produce una aglomeración del óxido. Por otro lado, la muestra con 0.4 gramos de PVP (figura 19 (c)) presentó aglomeraciones de partículas con longitudes no muy bien definidas y secciones rotas. Las microvarillas que exhibió este material fueron más pequeñas en longitud y diámetro que las microvarillas anteriores pertenecientes a las muestras con 0.2 y 0.3 gramos de PVP. Las micrografías para las muestras preparadas con la cantidad de 0.5 gramos de polímero (figura 19 (d)), mostraron aglomeraciones de microvarillas sin dirección alguna con materiales rotos con longitud pequeña en comparación con las muestras anteriores, En el caso de las muestras preparadas con la cantidad de 0.6 gramos de polímero (figura 19 (e)), las micrografías mostraron la tendencia de aglomeraciones de microvarillas sin dirección alguna con longitud menor en comparación con las muestras anteriores, disminuyendo asimismo el grosor de estos materiales. Siguiendo esta tendencia de disminución de dimensiones a medida que se aumenta la cantidad de PVP, la muestra de 1.0 g de polímero (figura 19 (f)) es la que menor diámetro y longitud presentan sus nanovarillas, lo que nos permitió concluir que en cantidades mayores de 0.4 gramos de PVP, la morfología de las microvarillas son aglomeraciones de este material perdiendo la forma definida presentada en muestras con menores cantidades de polímero.

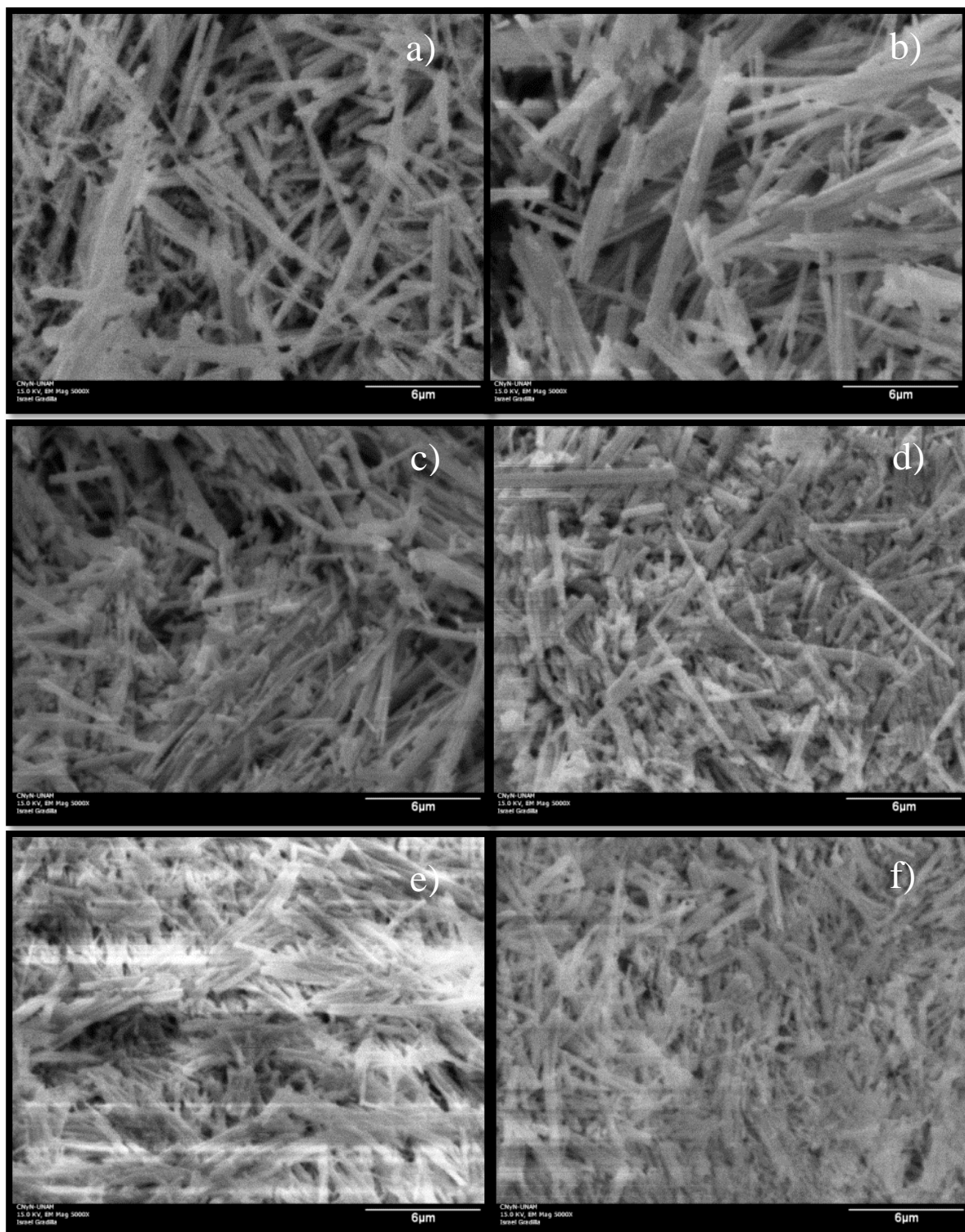


Figura 23. Efecto de la variación PVP sobre TeO_2 : a) 0.2, b) 0.3, c) 0.4, a) 0.5, e) 0.6 y f) 1.0 gramos.

Por lo anterior se puede afirmar que el PVP juega un rol muy importante en la longitud y diámetro de las microvarillas. Se busca obtener microvarillas de TeO_2 con diámetro pequeño y longitud nanométrica, lo cual la cantidad de PVP adicionada muestra un comportamiento aleatorio de 0.2 y 0.3 gramos, ya que se obtiene un engrosamiento del diámetro al aumentar la cantidad de PVP, pero con morfología definida. Con cantidades de 0.4 a 1g de PVP la longitud de la varilla disminuye al igual que su diámetro, y su morfología cambia mostrando las microvarillas más aglomeradas a mayor cantidad de PVP, como se puede observar en la figura 19. La figura 20 se presenta un esquema en el cual se propone un mecanismo de crecimiento de este material; comienza con partículas de óxido de telurio las cuales al ponerse en contacto con el polímero se ven rodeadas por el mismo y comienzan a crecer de forma amorfa formando aglomerados de las microvarillas, este hecho es más notorio cuando la cantidad de PVP se incrementa de acuerdo a las observaciones a través de SEM. Lo anterior, pudiera ser debido a que el polímero atrae al TeO_2 y puede aglomerar aumentando la superficie de las microvarillas. Resultados similares para este tipo de materiales fueron presentados previamente por Park *et al.*, [67].

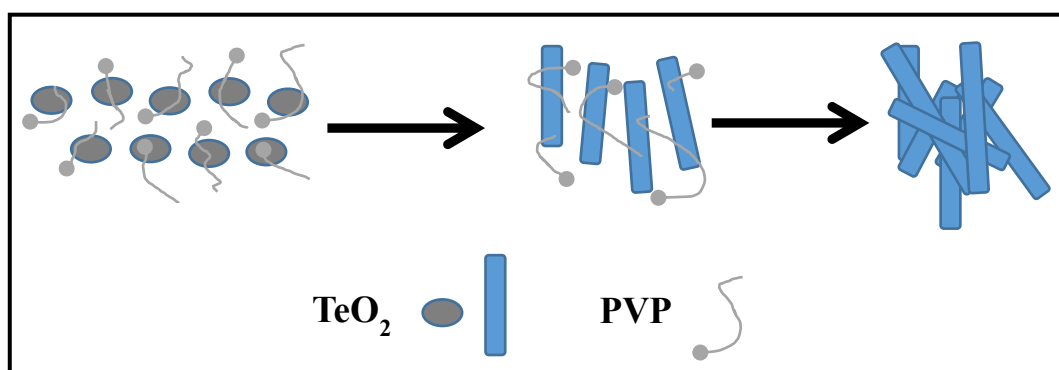


Figura 24. Esquema del mecanismo propuesto de aglomeración por PVP en el óxido de telurio.

5.2 Identificación elemental por EDS

Por espectroscopia por dispersión de energía para identificar los componentes elementales (Te y O) de las muestras y corroborar que no hubiera contaminación por reactivos o subproductos en la síntesis, como se muestra en la figura 25. Se registró la presencia de telurio y oxígeno, en la tabla 6 se reporta el % atómico y la proporción de Te/O, encontrando una desviación del ~ 5% de ese valor entre los materiales sintetizados. La cantidad residual de carbón proveniente del PVP es apenas observable.

Tabla 6. Resultados del análisis químico elemental por EDS

| Análisis elemental por EDS | | | |
|-----------------------------------|------------------|-------------|--------------|
| Compuesto | % Atómico | | Te/O |
| | O | Te | |
| PVP 0.2 g | 66.5 | 33.3 | 0.500 |
| PVP 0.3 g | 66.4 | 31.6 | 0.475 |
| PVP 0.4 g | 66.2 | 29.6 | 0.447 |
| PVP 0.5 g | 64.2 | 27.4 | 0.426 |
| PVP 0.6 g | 67.2 | 26.2 | 0.389 |
| PVP 1.0 g | 67.6 | 26.1 | 0.386 |
| Desviación 4.98 % | | | |

Se reportan resultados similares en la síntesis de microvarillas por Siciliano *et al.*, con longitudes de microvarillas $>$ de $10 \mu\text{m}$ [64], con la diferencia de que dentro de sus resultados hay señales de aluminio ya que ellos usaron sustratos de Al, así como ellos tampoco detectaron material precursor o solventes.

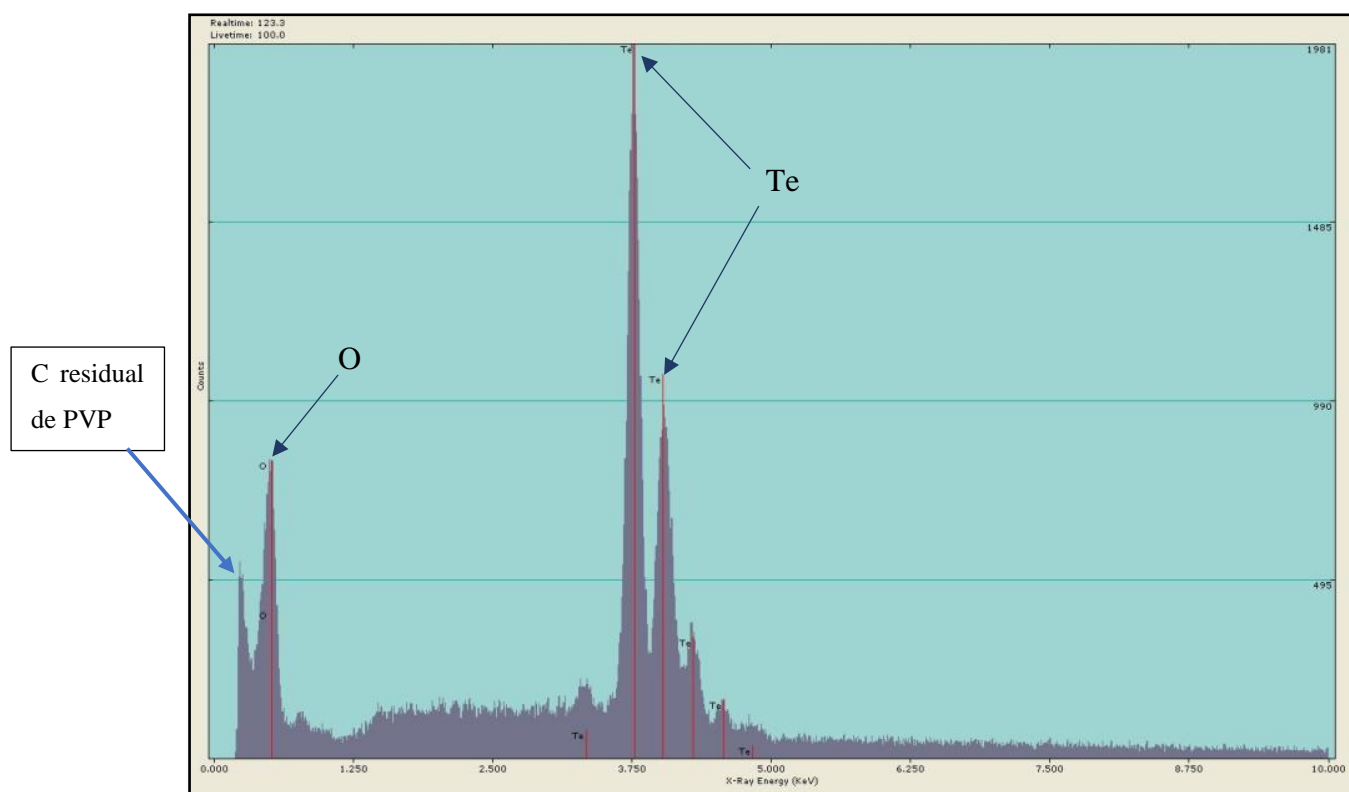


Figura 25. EDS de una muestra sintetizada de óxidos de telurio.

5.3 Área superficial de los materiales

En la tabla 6 se presentan las medidas de área superficial obtenidas por la técnica de adsorción de nitrógeno utilizando la teoría BET. En general las muestras preparadas presentaron valores de área superficial dentro del rango esperado para este tipo de compuestos. Como se describió anteriormente la cantidad del polímero PVP en la síntesis se varió para conocer el efecto de este factor y seleccionar la muestra con mejores propiedades entre las cuales son altos valores de área superficial. Como se puede apreciar los valores de la tabla 6, estos valores van desde $4.5 \text{ m}^2/\text{gr}$ hasta $8.9 \text{ m}^2/\text{gr}$, a medida que la cantidad de PVP aumenta. Pero la variación entre las muestras de 0.4 a 1 gramo es relativamente pequeña, lo cual la muestra con 0.4 gramos de PVP presenta valores considerablemente buenos. Aun así se prepararon muestras con 1 g de PVP, haciéndole pruebas a menor tiempo de tratamiento, pero a simple vista se observó que el tratamiento no se completaba.

Tabla 7. Propiedades texturales de las muestras de TeO₂.

| Muestra | | Cantidad de PVP (g) | Área Superficial (m ² /gr) |
|---------|------------------|---------------------|---------------------------------------|
| a) | TeO ₂ | 0.2 | 6.4 |
| b) | TeO ₂ | 0.3 | 4.5 |
| c) | TeO ₂ | 0.4 | 8.3 |
| d) | TeO ₂ | 0.5 | 8.4 |
| e) | TeO ₂ | 0.6 | 8.4 |
| f) | TeO ₂ | 1.0 | 8.9 |

5.4 Identificación del TeO₂ por FTIR

En la figura 18 se muestran los resultados de espectrometría en el infrarrojo por transformada de Fourier. El análisis fue hecho en un rango de número de onda de 520-2500 cm⁻¹ a temperatura ambiente, La vibración de estiramiento característica del enlace entre el telurio y el oxígeno, Te-O es observable entre 520-680 cm⁻¹ para este tipo de materiales, la cual también es observada en las microvarillas sintetizadas, lo cual confirma que el material es óxido de telurio (IV). También fue posible observar que en las muestras sintetizadas usando cantidades mayores a 0.4 gramos de PVP la señal disminuye, lo que puede ser debido a la morfología amorfa de estos materiales [65]. Estos resultados son similares a los reportados por Zarifah *et al.*, cuyos materiales del sistema vítreo compuesto de (Fe₂O₃)_x (TeO₂)_{1-x} fueron sintetizados por el método solvotérmico [65]. Se presenta una señal débil a 1690-1710 cm⁻¹ que pudiera corresponder al enlace C=O en algunas de las muestras, probablemente de residuos de PVP.

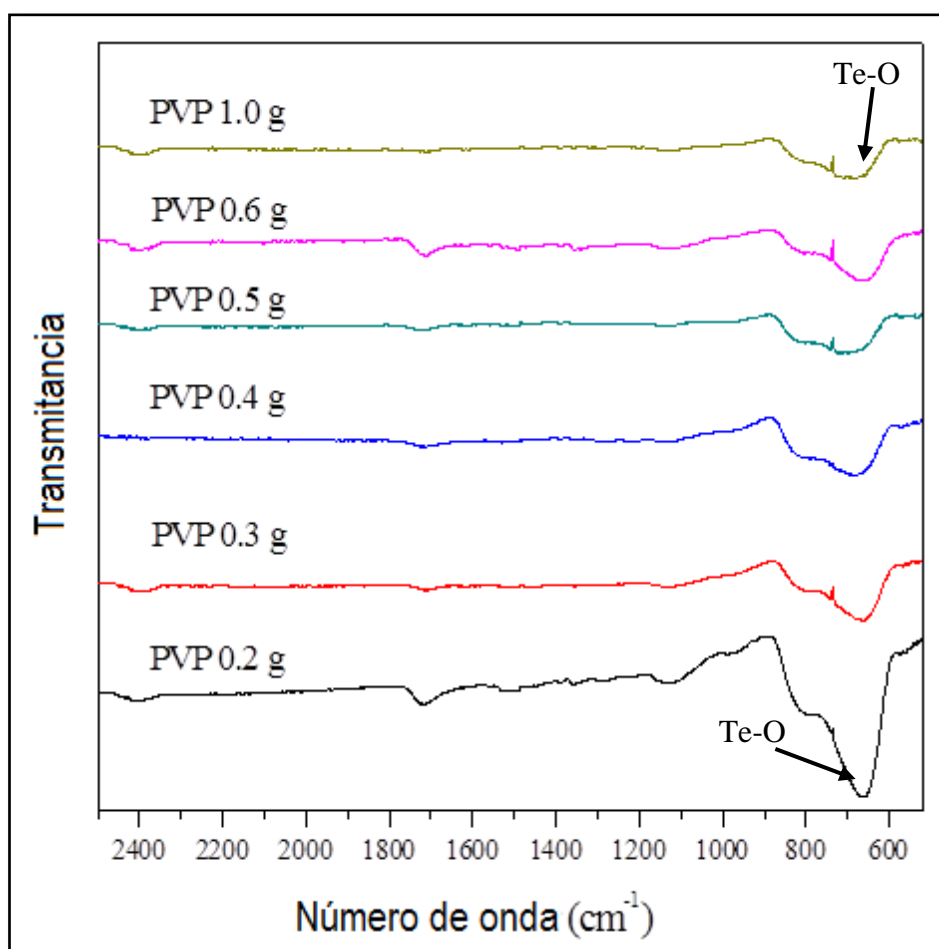


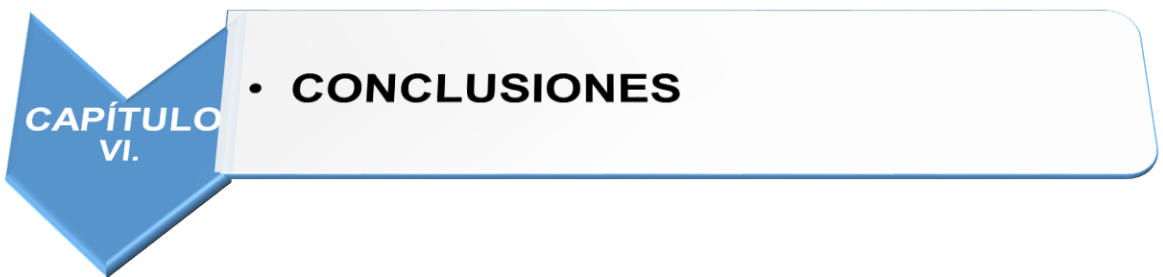
Figura 26. Gráfica de FTIR de las muestras sintetizadas con diferentes cantidades de PVP

5.5 Propiedades tribológicas

En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas tribológicas. Se muestran los resultados de una corrida en blanco, de una corrida con estándares comerciales que en este caso es el MoS₂. Los estándares son comerciales (MoS₂ y WS₂) fueron analizados todos ellos en las mismas condiciones, blancos y muestras. Una mayor capacidad de carga nos indica una mayor resistencia a presión extrema y por lo tanto a un coeficiente de fricción menor. En el caso de la muestra de TeO₂ se presentó una diferencia de capacidad de carga aproximada de 6 psi con respecto al blanco y de 3 psi con respecto al estándar comercial MoS₂, por lo que podemos inferir que el coeficiente de fricción de TeO₂ sintetizado en este trabajo es mayor con respecto al blanco y ligeramente mayor con respecto al estándar comercial MoS₂, pero menor con respecto al estándar de WS₂. Lo anterior pudiera ser debido a que la morfología del material sintetizado de microvarillas y generalmente es aceptado que el rodamiento es mejor con esferas sólidas que con rodillos o varillas, al presentar menor área de contacto. Se harán mediciones directas de coeficiente de fricción en un futuro, así como también se buscará la forma de sintetizar esferas sólidas de TeO₂.

Tabla 8. Propiedades tribológicas de las muestras de TeO₂.

| Muestra | Número de Prueba | Tiempo del tratamiento (horas) | Capacidad de carga (Libra/pulgada ²)(psi) |
|--|------------------|--------------------------------|---|
| Blanco. Grasa base Li | 1 | 0.5 | 6.01 |
| | 2 | | 5.98 |
| | 3 | | 6.00 |
| | 4 | | 6.01 |
| Blanco+MoS₂ | 1 | 0.5 | 9.00 |
| | 2 | | 8.97 |
| | 3 | | 9.01 |
| | 4 | | 8.89 |
| Blanco+WS₂ | 1 | 0.5 | 21.30 |
| | 2 | | 20.50 |
| | 3 | | 21.20 |
| | 4 | | 21.20 |
| Blanco+ TeO₂ (0.2 PVP) | 1 | 0.5 | 12.32 |
| | 2 | | 11.50 |
| | 3 | | 11.20 |
| | 4 | | 12.09 |
| Blanco+ TeO₂ (0.3 PVP) | 1 | 0.5 | 8.00 |
| | 2 | | 8.97 |
| | 3 | | 9.01 |
| | 4 | | 8.89 |
| Blanco+ TeO₂ (0.4 PVP) | 1 | 0.5 | 9.30 |
| | 2 | | 9.52 |
| | 3 | | 8.20 |
| | 4 | | 8.65 |
| Blanco+ TeO₂ (0.5 PVP) | 1 | 0.5 | 9.31 |
| | 2 | | 9.53 |
| | 3 | | 8.26 |
| | 4 | | 8.60 |
| Blanco+ TeO₂ (0.6 PVP) | 1 | 0.5 | 9.35 |
| | 2 | | 9.54 |
| | 3 | | 8.27 |
| | 4 | | 8.63 |
| Blanco+ TeO₂ (1.0 PVP) | 1 | 0.5 | 10.23 |
| | 2 | | 11.50 |
| | 3 | | 10.20 |
| | 4 | | 11.09 |



CAPÍTULO VI.

- **CONCLUSIONES**

CONCLUSIONES

Se prepararon nanopartículas en forma cilíndrica de TeO_2 por el método solvotérmico, utilizando 56 mg de Telurito de sodio (Na_2TeO_3), equivalentes a 0.5 mmol, 0.5 mL de Trietanolamina y 12 mL de Etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), variando su composición de PVP, para determinar el efecto que esta sustancia aporta en la síntesis, bajo las condiciones descritas en la metodología.

La caracterización fisicoquímica de las muestras fue realizada con base a su morfología por MEB y la cuantificación de sus componentes por EDS, posteriormente se determinó su área superficial utilizando la isoterma de Brunauer-Emmanett y Teller (BET) para finalmente identificar sus enlaces por FTIR.

La microscopia electrónica de barrido obtenida para estos materiales muestra que, al aumentar la cantidad de PVP, la morfología de las microvarillas sufre aglomeración y aumenta la aleatoriedad en su acomodo, aunque su diámetro es pequeño, esto se presenta en los materiales con cantidades de PVP de 0.4 a 1 gramo. Entre las muestras de 0.2 y 0.3 gramos de PVP presenta un aumento en el diámetro y la longitud del material que contiene 0.3g.

Para el material que contiene 0.2 gramos de PVP, el resultado mostró que el diámetro promedio de estas varillas es nanométrico 500 ± 50 nm, mientras que su longitud es de 12 ± 2 μm , tiene estas nanopartículas por su medida de diámetros resultaron ser microvarillas por su longitud, este material es el que presenta las mejores condiciones para su síntesis.

En el análisis por EDS se identifican los componentes principales de la muestra, Telurio y Oxígeno, en las proporciones que son (Estequiométricas uno de telurio por cada dos de oxígeno 79.95 % y Oxígeno 20.05 % reporte de EDS)

Las medidas de área superficial obtenidas muestran un valor promedio de $8.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para los materiales que contienen de 0.4 a 1 gramo de PVP, esto es debido a la aglomeración de las microvarillas, el material que contiene 0.3 gramos de PVP presenta un área superficial de $4.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, el cual es menor a todos los materiales debido a que presenta un diámetro y longitud mayor. El material que contiene 0.2 gramos de PVP, presenta un área superficial de $6.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sin presentar aglomeración en las microvarillas, que es el material con mejores condiciones en su síntesis.

Por último, los materiales fueron identificados vía FTIR. Se presenta una señal a un número de onda entre $520\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ debido a la vibración de flexión característica del enlace entre el telurio y oxígeno, la cual es observable para este tipo de materiales, confirmando la presencia de óxido de telurio (IV). Esta señal es intensa para material que contiene 0.2 gramos de PVP, también muestra un pequeño pico $\approx 1700\text{ cm}^{-1}$. Para el resto de los materiales la señal con número de onda entre $520\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ disminuye su intensidad conforme aumenta la cantidad de PVP.

Con la finalidad de demostrar que este material puede presentar características como un lubricante en piezas mecánicas en movimiento. Las pruebas tribológicas llevadas a cabo con las muestras sintetizadas de TeO_2 mostraron que el material obtenido que contiene 0.2 gramos de PVP, se puede usar para disminuir el desgaste en superficies metálicas lisas en contacto, ya que presenta mejores resultados que el resto de las muestras comparado con el blanco y el estándar de MoS_2 , pero su rendimiento no es tan bueno como el estándar comercial WS_2 . Estos estándares comerciales MoS_2 y WS_2 tienen morfología de hojuela y esférico, respectivamente; esto pudiera ser debido a que la morfología del material sintetizado es de varillas y generalmente es aceptado que el rodamiento es mejor con esferas sólidas que con rodillos o varillas.

El método solvotérmico de síntesis es un método prometedor para la preparación de nanopartículas, sencillo y económico debido a que el equipo utilizado para su síntesis no es que muy especializado.

Ventajas como lubricante:

1. Un método nuevo para obtener nanopartículas con el Telurio
2. Su resistencia al desgaste en superficies deslizantes proporciona resultados positivos para reducir la fricción.
3. Pueden ser usado como aditivo para la aplicación de la tribología
4. Reduce el consumo de aceite
5. Prolonga la vida media de las piezas en movimiento debido a su resistencia al desgaste
6. Reduce el mantenimiento en las máquinas y equipos que tengas piezas móviles.

REFERENCIAS

- [1] S. Shoham, D.H. O'Connor, D.V. Sarkisov, S.S. Wang, *Nature Methods*, **2**, 837 (2005).
- [2] S.N. Antonov, *Technical Physics*, **49**, 1329 (2004).
- [3] K. Arshak, O. Korostynska, *Sensors*, **2**, 347 (2002).
- [4] S.N.B. Hodgson, L. Weng, *Journal of Sol–Gel Science and Technology*, **18**, 145 (2000).
- [5] S.N.B. Hodgson, L. Weng, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **17**, 723 (2006).
- [6] A. Mirzaei, S. Park, G.J. Sun, H.Kheel, C. Lee, *Journal of Hazardous Materials*, **305**, 130 (2016).
- [7] E.S. Yousef, A.E. Adawy, N.E.Koshkhany, E.R. Shaaban, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 1649 (2006).
- [8] A. Sharma, M. Tomar, V.Gupt, *Sensors and Actuators B*, **176**, 875 (2013).
- [9] I.N. Sopian, M.I.M.Yusof, A.K.Yahya, *Chalcogenide Letters*, **11**, 471 (2014).
- [10] K. Arshak, O. Korostynska, *Materials Science and Engineering B*, **107**, 224 (2004).
- [11] C. Nethravathi, C. R. Rajamathi, M. Rajamathi, R. Maki, T. Mori, D. Golberg, Y. Bando, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 985 (2014).
- [12] A.L.Tiano, C.Koenigsmann, A.C.Santulli, S.S.Wong, *Chemical Communications*, **46**, 8093 (2010).
- [13] X.Xiao, W.D. Zhang, *Progress in Chemistry*, **23**, 657 (2011).
- [14] M. Sendova, E. Flahaut, *Journal of Applied Physics*, **103**, 24311 (2008).
- [15] C. Marini, D. Chermisi, M. Lavagnini, D.D. Castro, C. Petrillo, L. Degiorgi, S. Scandolo, P. Postorino, *Physical Review B*, **86**, 64103 (2012).
- [16] H. Wen, J. Zhong, B. Shen, T. Gan, C. Fu, Z. Zhu, R. Li, X. Yang, *Frontiers in Biology*, **8**, 444 (2013).
- [17] José Benlloch María. “Lubricantes y Lubricación Aplicada”, Ceac. 2010
- [18] L. Rapoport, N. Fleisher and R. Tenne., Applications of WS₂ (MoS₂), Inorganic nanotubes and IF nanoparticles for solid lubrication and for structural nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. **15**, 1782-1788 (2014).
- [19] R. Tenne, M. Homyonfer, Y. Feldman. Nanoparticles of Layered Compounds with Hollow Cage Structures (Inorganic Fullerene-like Structures) *Chemistry of Materials*, Volumen **10**, Number **11**, 3226 (1998).

- [20] L. Rapoport, Y. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. Cohen, y R. Tenne Hollow nanoparticles of WS₂ as potential solid-state lubricants. *Nature*, **387**, 791 (1997).
- [21] R. Tenne, M. Homyonfer, and Y. Feldman. Inorganic Fullerene-like and Nanotube Materials: Synthesis, Characterization and Potential Applications. *Chem. Mater.*, **10**, 3225-3238 (1998).
- [22] R. R. Chianelli, M. Daage and M. Ledoux Synthesis, fundamental properties and applications of nanocrystals, sheets, and fullerenes based on layered transition metal chalcogenides. *Adv. Catal.* **40**, 177-232 (1994).
- [23] V. Leshchinsky, R. Popovitz-Biro, M. Lvovsky, , and R. Tenne, L. Rapoport . Behavior of solid lubricant nanoparticles under compression. *Journal of Materials Science* **39**, 4119-4129 (2004).
- [24] <http://SNR: Industry>. 2013.
- [25] H. Yang, S. Liu, J. Li, M. Li, G. Peng y G. Zou. Synthesis of inorganic fullerene like WS₂ nanoparticles and their lubricating performance. *Nanotechnology*, **17**, 1512–1519 (2006).
- [26] M. Nath, y C. N. R. Rao, Simple synthesis of MoS₂ and WS₂ nanotubes *Adv. Mater.* **13**, 283-286 (2001).
- [27] P. Afanasiev, C. Geantet, , C. Thomazeau, y B. Jouget, Molybdenum polysulfide hollow microtubules grown at room temperature from solution. *Chem. Commun.***12**, 1001-1004 (2000).
- [28] K. Ramanathan, y S. W. Weller, Characterization of tungsten sulfide catalysts. *J. Catal.*, **95**, 249-259 (1985).
- [29] A. Olivas. Camacho¹, M. J. Yacamán¹ and S. Fuentes. “Nickel-tungsten bimetallic sulfide nanostructures of fullerene-type”. *Journal of Materials Research*, **19**, 2176-2184 (2004).
- [30] L. Rapoport , V. Leshchinsky, M. Lvovsky, I. Lapsker, Y. Volovik, Y. Feldman, R. Popovitz-Biro, y R. Tenne. Superior Tribological properties of Powder Materials with Solid Lubricant Nanoparticles. *Elsevier-Wear* **255**, 794-800 (2003).
- [31] Reshef Tenne. Advances in the Synthesis of Inorganic Nanotubes and Fullerene-Like nanoparticles. *Angew. Chem. Int*, **42**. 5124-5132 (2003).
- [32] J.E. Shigley y C.R. Mischke. “Diseño en Ingeniería Mecánica”, Mc Graw Hill. 2012.
- [33] *Mater. Res. Soc. Bull.* **8**, No 5 (1993).
- [34] J.P Borel *Surf. Sci.* **106**, 1 (1981).
- [35] J. Woltersdorf, A.S. Nepijko, E. Pippel, *Surf. Sci.* **106**, 64 (1981).

- [36] S.V. Prasad, J.S. Zabiniski. Tribological behavior of nanocrystalline zinc oxide films.
- [37] P. A. Thomas. *The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -TeO₂*. J.Phys C: Solid State Phys. Volume **21**, Number **25**, 461 (1988).
- [38] V.N. Bakunin, A. yu. Suslov, G. N. Kuzmina and O.P. Parenago. Synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components. A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Rusia. Journal of Nanoparticle Research **6**, 273-284, (2004).
- [39] Kroto, H.W., Heath, J.R., C60: Buckminster fullerene, Nature, **318**, 162 (1985).
- [40] R.L. Norton, "Diseño de Maquinaria", Mc Graw Hill. 2011.
- [41] B.J. Hamrock, B. Jacobson y S.R. Schmid. "Elementos de Máquinas", Mc Graw Hill. 2012.
- [42] Christopher McFadden, Cristian Soto and Nicholas D. spencer. Adsorption and Surface chemistry in tribology. Elsevier, Vol. **30**. No. **12**, pp. 881-888 (1997).
- [43] I. Olisakwe, Sunday J. Ekpunobi Azubike, I. Peter Ekwo. Efects of temperature on the nanotribology of zinc and cadmium selenite. Department of Physics Education Federal college of education (technical), Umunze, Anambra State, Nigeria. Chalcogenide Letters, Vol **9**, No. **7**, p. 307-313. (2012).
- [44] Young, Freedman, University Physics. Ninth edition.133p. 1996.
- [45] H. Potter, "Mecánica de Fluidos", Mc Graw Hill, 2012.
- [46] S. Ijima Helical microtubes of graphitic carbon. Nature, Vol. **354**, N.**56**, 56-58 (1991).
- [47] L. Margulis, , G. Salitra, , R. Tenne, y M. Tallenker, Nested fullerene-like structures. Nature, **365**, 113-114 (1993).
- [48] O. Weisser y S. Landa Sulfide Catalysts, Their Properties and Applications. Pergamon press, Oxford. 257 pp. 1973.
- [49] D.C. Kalthod, y S.W. Séller, Studies of molybdenum sulfide catalysts: Effects of pretreatment on sintering, stoichiometry, and oxygen chemisorption. J. Catal. **95**, 455-464 (1985).
- [50] C.C. Stevens, and T. Edmonds, In studies in Surface Science and Catalysis. Ed. B. Delmon and J. T. Yates. Vol. 3, Preparation of Catalysts II. Ed. B. Delmon, P. Grange, P. Jacobas y G. Poncelet, Elsevier, Amsterdam. 507 pp. 1979.
- [51] B.E. Concha, y C.H. Bartholomew, Correlation of O₂ uptake with CO hydrogenation activity of unsupported MoS₂ Catalysts J. Catal. **79**, 327-333 (1983).
- [52] C. H. Chang, y S. S. Chan, Infrared and Raman studies of amorphous MoS₃ and poorly crystalline MoS₂. J. Catal. **72**, 139-148 (1981).

- [53] S. J. Tauster, T.A. Pecoraro, y R.R. Chianelli, Structure and Properties of molybdenum sulfide: correlation of O₂ chemisorption with hydrodesulfurization activity. *J. Catal.* **63**, 515-519 (1980).
- [54] W. Eltzner, M. Breysse, M. Lacroix, y M. Vrinat, Inorganic-chemistry approach to the preparation of sulfided "mixed-phase" hydrotreating catalysts using thiometalates as precursors. *Polyhedron* **5**, 203-210 (1986).
- [55] Y. Feldman, E. Wasserman, D.J Srolovitch, and R. Tenne Inorganic Nanotubes Materials Science, **267**, 222-225 (1995).
- [56] J. L. Portefaix, M. Breysse, M. Cattenot, R. Frety, M Lacroix, and M. Vrinat, Catalytic properties in hydrotreating reactions on unsupported pure or promoted molybdenum sulfide. *Polyhedron* **5**, 219-232 (1986).
- [57] B. Lee, S. Komarneni, Chemical processing of ceramics, 2nd. Ed. Taylor & Francis group, 2005.
- [58] M. Inoue, T. Nishikawa, H. Otsu, H. Kominami, and T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.* , **81**, 1173 (1998).
- [59] S.-J. Chen, X.-T. Chen, Z. Xue, L.-H. Li, and X.-Z. You, , *J. Cryst. Growth*, **246**, 169 (2002).
- [60] S.-H. Yu, , *J. Ceram. Soc. Japan.*, **109**, S65 (2001).
- [61] S.I. Stupp, and P.V. Braun, *Science*, **277**, 1242 (1997).
- [62] G.R. Patzke, F. Krumeich, and R. Nesper, *Chem Angew.. Int. Ed.*, **41**, 2446 (2002).
- [63] Powder Diffraction File-2 (PDF-2) Database, International Centre for Diffraction Data, 2009.
- [64] T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Genga, M. Siciliano, E. Filippo, *Sensors and Actuators B*, **138**, 207 (2009).
- [65] N.A. Zarifah, M.K. Halimah, M. Hashim, B.Z. Azmi, W.M. Daud, *Chalcogenide Letters*, **9**, 565 (2010).
- [66] E. Filippo, G. Micocci, A.Tepore, T. Siciliano, *J. of Crystal Growth*, **336**,101 (2011).
- [67] S. Park, S. An, H. Ko, C. Jin, C. Lee, *Current Applied Physics*, **13**, 576 (2013).

PROPUESTA PARA COMPLEMENTO DE LA INVESTIGACION

1. Obtener nanopartículas de TeO_2 en forma esférica para mejorar la resistencia a la fricción en piezas movimiento.
2. Hacer investigación para velocidades altas en rpm (turbinas), rodamientos.
3. Proceso de reciclado en aceite, recuperar el aditivo de nanopartículas.
4. Piezas en movimiento con fatiga y variación de cargas, estudiar su comportamiento en la resistencia al desgaste
5. Investigar sobre estas nanopartículas, el paso de corriente eléctrica a través de la dispersión en la superficie.
6. Aplicar nanopartículas de TeO_2 como lubricante sólido para reducir la fricción y vibración y ruido.
7. Estabilidad a mayores temperaturas y vida útil para control de contaminantes en el medio ambiente
8. Hacer investigación como material anti desgaste y refrigerante en máquinas herramientas donde los cortadores tienen alto niveles de fricción.
9. Investigar específicamente las piezas en movimiento de aceros especiales donde la Industria manufactura presenta altos índices de mantenimiento por desgaste.
10. Investigar la aplicación de este aditivo en la industria Aeroespacial.

APÉNDICES

Apéndice I. Artículo publicado

Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures

Vol. 11, No. 3, July - September 2016, p. 805 - 809

**STUDY OF THE MORPHOLOGY OF TeO₂ MICRORODS BY
SOLVOTHERMAL METHOD**

G. ZAMBRANO^a, P.A. LUQUE^b, E. ARROYO^c, J. M. CORNEJO-BRAVO^d,
A. OLIVAS^{e,*}

^a*MyDCI-UABC, Parque Industrial Internacional Tijuana, C.P. 22390, Tijuana B.C., México.*

^b*Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, UABC, C.P. 22860, Ensenada, B.C., México.*

^c*PCeIM-Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM, C.P. 22860, Ensenada, B.C. México.*

^d*Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC, C.P. 22390, Tijuana B.C., México.*

^e*Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM, C.P. 22860, Ensenada, B.C. México.*

In this work, the influence of polyvinylpyrrolidone (PVP) in the growth of tellurium oxide synthesized by solvothermal method is studied. The materials used were sodium tellurite (Na₂TeO₃), trimethylamine (N(CH₂CH₃)₃), ethylene glycol (C₂H₆O₂), and different amounts of polyvinylpyrrolidone ((C₆H₉NO)_n). The growth of TeO₂ showed a large variation in morphology depending of the amount of PVP. The materials presented a growth in form of microrods for the amount of 0.4 grams of PVP, to larger amounts of 0.6 grams of polymer began to present a deformation in morphology. The analysis of materials by FTIR showed a bond Te-O at a frequency of 520-680 cm⁻¹, this bond is characteristic of tellurium oxide (TeO₂).

(Received May 10, 2016; Accepted August 3, 2016)

Keywords: TeO₂; Microrods; PVP; Solvothermal method

1. Introduction

Tellurium oxide has a wide range of applications in technology such as deflector [1], modulators [2], dosimeters [3], optical storage materials [4], laser devices [5] and gas sensors [6], due to its physical and chemical properties, including excellent optic-acoustic properties adequate to those applications [7]. In the literature, there have been reported a variety of methods for the preparation of materials such as: sputtering technique [8], melt-quenching method [9], chemical vapor deposition [10], solvothermal method [11], and the solvothermal method has shown significant advantages over the other methods, due to is easy, simple, flexible, with a general process and it is profitable without a catalyst and template, and it could be applied to a wide range of nanostructures which have diverse chemical compositions [12,13]. It is well known that with the development of the science and technology, the field of materials growth in diverse conditions, it has received considerable attention. The above has been an incentive in the study of materials trying to determine the behavior of them at different parameters: temperature [14], pressure [15], and concentration [16]. To our knowledge, there is no previous report about the study of the growth of tellurium oxide using variable amounts of PVP. In this work, the effect of the amount of PVP on the growth of tellurium oxide by the solvothermal method is reported.

2. Experimental

The reagents used were analytical grade and were prepared with the following procedure, 0.5 mL of triethanolamine (TEA) and 12 mL of ethylenglycol (EG) were put in an teflon coated autoclave of 30 mL vol. Immediately, 0.05 g of Na_2TeO_3 and different amounts of PVP (0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, and 1.0 grams), were added inside the autoclave and maintained with stirring for 1 hour. After that a clear solution was formed which one was sealed in a stainless steel container and putting in an furnace at 175 °C for 10 h without stirring. After the thermal treatment, the autoclave was allowed to stand at room temperature for a lapse of 12 hours inside the furnace. The reaction products were centrifuged at 12000 rpm, washed several times with deionized water and absolute ethanol, respectively, and then dried in oven at 65 °C during 24 h. The materials characterization was performed by means of a Jeol JSM-5300 SEM integrated with an energy analyzer for electron scattering ThermoNoran for the study of morphology and chemical composition. Fourier transformed infrared spectrometry was used to determine the vibrations of the functional group of the tellurium oxide prepared with different amounts of PVP.

3. Results and discussion

The surface analysis of the synthesized materials for the solvothermal method, with different amounts of polyvinylpyrrolidone (PVP), was done through scanning electronic microscopy, as shown in Figure 1. The results for the sample with an amount of PVP = 0.2 grams, revealed microrods with a long of 12 ± 2 microns, these results are very similar to those reported by Filippo [17], where they synthesized their material using the thermal evaporation method, obtaining microrods with bigger diameter than those prepared by us, as presented in Figure 1(a). For the sample with 0.3 grams of PVP it was observed a distribution with microrods of the same length that the above samples but with a thicker morphology (Figure 1(b)), in these samples it is possible appreciate microrods sets of approximately 2 microns of thickness, this could be due to an excess of PVP, which produce an agglomeration of the oxide. On the other hand, the sample with 0.4 grams of PVP presented agglomerations with lengths not very well defined and broken sections. The microrods that this material exhibited were smaller than the above microrods belonging to the samples with 0.2 and 0.3 grams of PVP (Figure 1(c)). The results for the amount of 0.6 grams of polymer (Figure 1(d)), displayed an agglomeration of microrods without any direction with broken materials with small length in comparison with the former samples, this fact permitted us conclude that in amounts bigger than 0.4 grams of PVP, the morphology of the microrods is agglomerations of this material losing the defined form presented in samples with less amounts of polymer. Therefore, the PVP plays a very important role in the growth mechanism of the microrods. As it is shown in Figure 2 where is presented a scheme proposing this mechanism of growth of this materials; starting with tellurium oxide particles which ones are putting in contact with the polymer then they are surrounded by the polymer but the particles grow unidirectionally forming the microrods, this fact is more notorious when the amount of PVP is increasing according with the observations trough SEM. The above, could be due to that the polymer attract the TeO_2 and can directs the growth of the microrods and the thickness. Similar results for this type of materials were presented previously by Park [18].

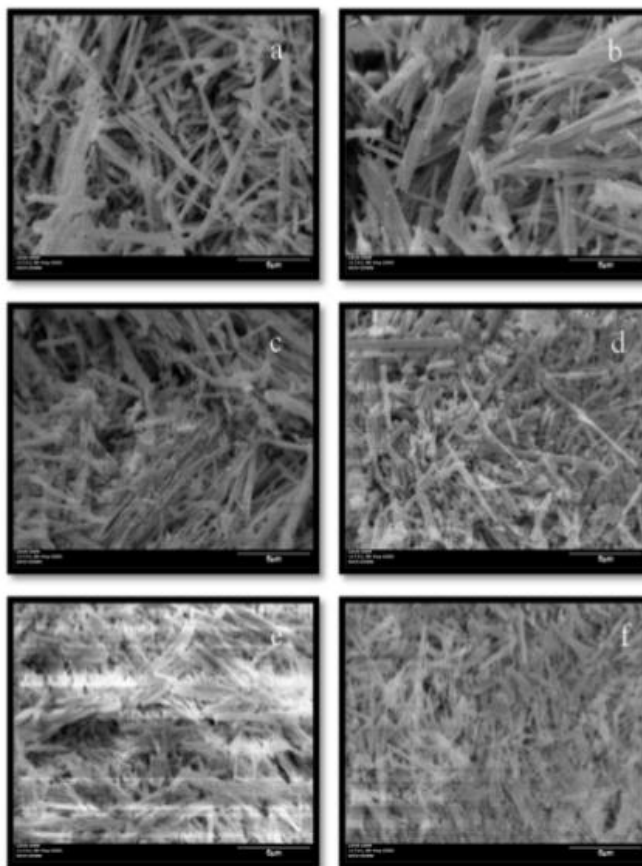
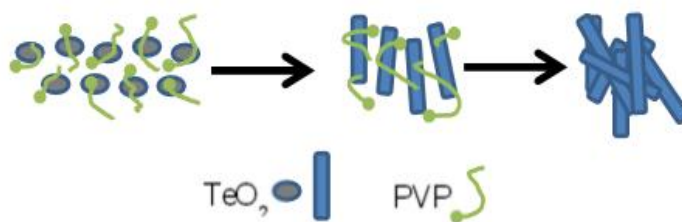


Fig. 1.- Effect of PVP on TeO_2 : a) 0.2 g, b) 0.3 g, c) 0.4 g, d) 0.5 g, e) 0.6 g and f) 1.0 grams

Fig. 3 shows the results of Fourier transformed infrared spectrometry. The analysis was done in a frequency range of $520\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ at room temperature. The results show a strong band in $520\text{-}680\text{ cm}^{-1}$, this signal is characteristic from the Te-O bond, which one confirm that the material is tellurium oxide (IV) [19]. Also, it is possible to observe that in samples synthesized using amounts bigger than 0.4 grams of PVP this signal decrease that could be due to the morphology inhomogeneous of these materials.



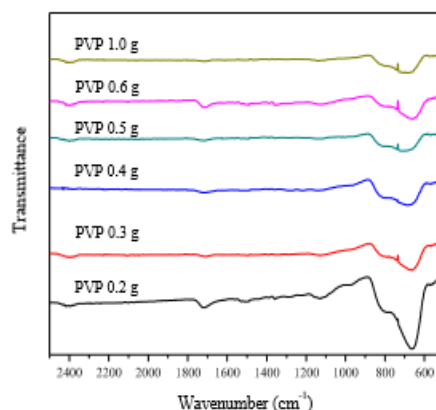


Fig. 3.- FTIR graph of samples synthesized with different amount of PVP

The analysis of percentage composition was realized through energy dispersive spectrometry of ray-X (EDX). In Figure 4, one can observe the characteristic spectra of EDX, where the presence of tellurium and oxygen is visible; moreover all the materials presented almost the same proportion of Te/O, with a variation of the 5 %. These results are similar to those reported in the literature by Siliciano [20], but within their results there are signals of aluminum, due to they used the Al as substrate probably. In this EDX analysis, it can be seen that there is no presence of reaction residues, neither of the material precursors, nor solvents, and this fact can be corroborated with the results obtained by SEM, where no particles are observed around the rods synthesized by the solvothermal method.

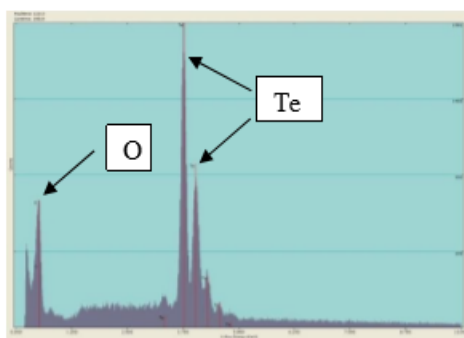


Fig. 4.- EDS of the tellurium oxide.

4. Conclusions

Microrods of tellurium oxide were prepared via the solvothermal method using different amounts of PVP. The study of the morphology of the materials show that the tellurium oxide presented differences in function of the amount of PVP, with a predisposition to the formation of microrods with different lengths and thickness. The synthesized materials presented more homogeneity for amounts of PVP of 0.2 and 0.3 grams than for larger amounts of PVP which ones presented agglomerates and brittle microrods. The materials were identified via FTIR spectra which ones showed a signal for the bond of this type of samples and were corroborated by the EDX technique, in their results possible contaminants reaction products were not observed.

Acknowledgments

The authors are grateful to I. Gradilla and E. Flores for their technical assistance.

References

- [1] S. Shoham, D.H. O' Connor, D.V. Sarkisov, S.S. Wang, *Nature Methods*, **2**, 837 (2005).
- [2] S.N. Antonov, *Technical Physics*, **49**, 1329 (2004).
- [3] K. Arshak, O. Korostynska, *Sensors*, **2**, 347 (2002).
- [4] S.N.B. Hodgson, L. Weng, *Journal of Sol–Gel Science and Technology*, **18**, 145 (2000).
- [5] S.N.B. Hodgson, L. Weng, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **17**, 723 (2006).
- [6] A. Mirzaei, S. Park, G.J. Sun, H.Kheel, C. Lee, *Journal of Hazardous Materials*, **305**, 130 (2016).
- [7] E.S. Yousef, A.E. Adawy, N.E.Koshkhany, E.R. Shaaban, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 1649 (2006).
- [8] A. Sharma, M. Tomar, V.Gupt, *Sensors and Actuators B*, **176**, 875 (2013).
- [9] I.N. Sopian, M.I.M.Yusof, A.K.Yahya, *Chalcogenide Letters*, **11**, 471 (2014).
- [10] K. Arshak, O. Korostynska, *Materials Science and Engineering B*, **107**, 224 (2004).
- [11] C. Nethravathi, C. R. Rajamathi, M. Rajamathi, R. Maki, T. Mori, D. Golberg, Y. Bando, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 985 (2014).
- [12] A.L.Tiano, C.Koenigsmann, A.C.Santulli, S.S.Wong, *Chemical Communications*, **46**, 8093 (2010).
- [13] X.Xiao, W.D. Zhang, *Progress in Chemistry*, **23**, 657 (2011).
- [14] M. Sendova, E. Flahaut, *Journal of Applied Physics*, **103**, 24311 (2008).
- [15] C. Marini, D. Chermisi, M. Lavagnini, D.D. Castro, C. Petrillo, L. Degiorgi, S. Scandolo, P. Postorino, *Physical Review B*, **86**, 64103 (2012).
- [16] H. Wen, J. Zhong, B. Shen, T. Gan, C. Fu, Z. Zhu, R. Li, X. Yang, *Frontiers in Biology*, **8**, 444 (2013).
- [17] E. Filippo, G. Micocci, A.Tepore, T. Siciliano, *Journal of Crystal Growth*, **336**, 101 (2011).
- [18] S. Park, S. An, H. Ko, C. Jin, C. Lee, *Current Applied Physics*, **13**, 576 (2013).
- [19] N.A. Zarifah, M.K. Halimah, M. Hashim, B.Z. Azmi, W.M. Daud, *Chalcogenide Letters*, **9**, 565 (2010).
- [20] T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Genga, M. Siciliano, E. Filippo, *Sensors and Actuators B*, **138**, 207 (2009).

Apéndice 2. Técnica de caracterización por difracción por rayos X.

El estudio de la composición estructural se realizó por la técnica de difracción de rayos X. La interacción de los RX con los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los RX son dispersados por el entorno adecuado de un cristal, tienen interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

Ley de Bragg

Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

Bragg, expresó las condiciones necesarias para la difracción entre planos de átomos, en una forma matemáticamente simple conocida como Ley de Bragg, ecuación (2):

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2)$$

Dónde: n es un número entero (denominado orden de reflexión), λ es la longitud de onda incidente, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra.

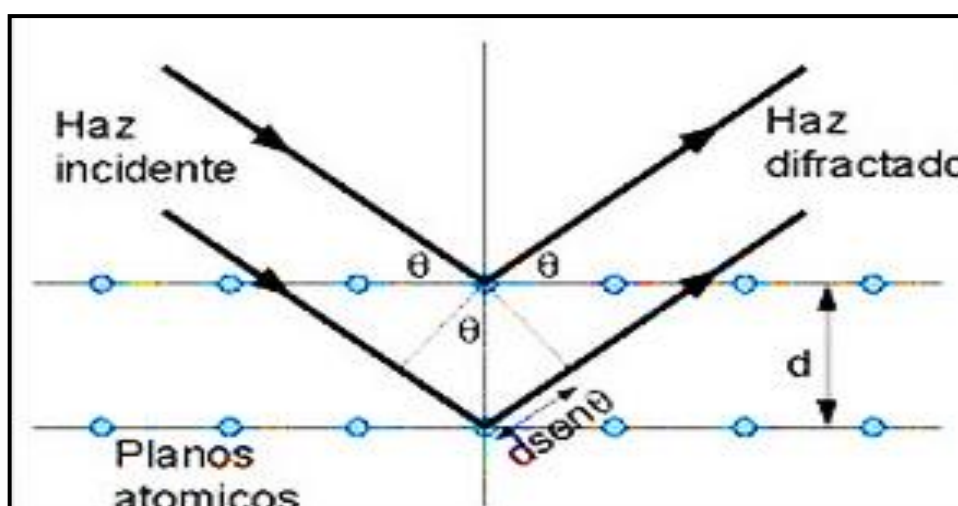


Figura 1: Esquema de los ángulos de Bragg, condición de difracción de Bragg

La difracción de RX se usa desde 1912 como una técnica analítica para identificar no solo cualitativamente sino también cuantitativamente los compuestos constituyentes de una sustancia.

Difractómetro de polvo

El método utilizado para análisis de soportes por DRX es el denominado "método del polvo". El material a examinar es reducido a un fino polvo y ubicado en un portamuestras, sobre el que se hace incidir un haz de RX monocromático. Cada partícula de polvo es un diminuto cristal, o colección de pequeños cristales orientados con respecto al haz incidente. Considerando una reflexión particular hkl , algunos cristales estarán orientados de manera que formen un correcto ángulo de Bragg θ para la reflexión, por lo que se produce la difracción y aparece un pico.

El difractómetro consiste en un tubo de rayos X, un portamuestras plano con la muestra pulverizada centrada en el centro óptico de un goniómetro y un detector (contador de radiaciones) ubicado sobre el borde del sistema angular. El portamuestras gira en torno a su eje θ con una velocidad a . El de rayos X proveniente del tubo es colimado por una rendija de divergencia D . El haz difractado converge sobre una rendija R e incide en la ventana del detector de radiaciones. Tanto la rendija de recepción como el contador, forman una unidad móvil que se desplaza en torno al eje a una distancia r (radio del difractómetro). Su posición respecto al haz directo puede leerse en una escala adicional (ángulo 2θ). Evidentemente, para que la rendija y el contador estén en condiciones de recoger los haces "reflejados" por la muestra, deberán desplazarse a una velocidad angular constante 2θ . Esta es una de las características esenciales del difractómetro: asegurar el perfecto sincronismo del giro 1:2, muestra: rendija-contador. Para la obtención de resultados más precisos, el barrido se puede efectuar en modo "discontinuo". Éste consiste en mantener inmóvil el contador a un determinado ángulo 2θ , durante un tiempo fijo. Una vez registrado el número de cuentas en ese tiempo, se desplaza el contador a un nuevo ángulo 2θ y se vuelve a hacer la medida. El número de cuentas obtenido por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de RX (I) incidente sobre el detector. La intensidad I en función del ángulo 2θ , se representa gráficamente, lo que se denomina *difractograma de RX*.

Equipo utilizado

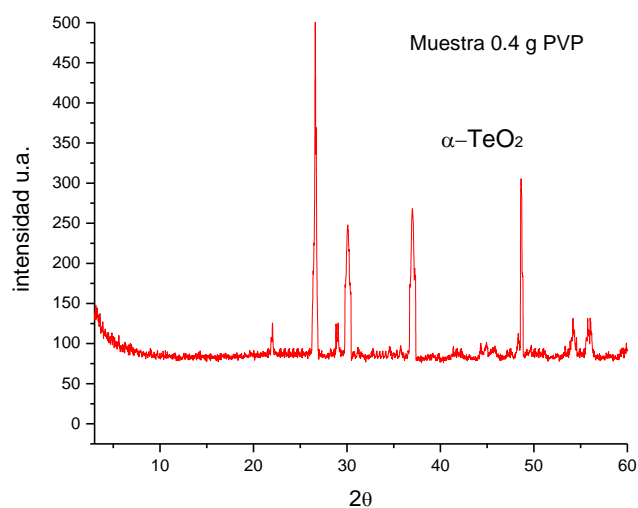
El difractómetro utilizado para el análisis de rayos X, siguiendo el método de polvo, fue un difractómetro de Rayos X, Philips modelo X'Pert, tensión de 45 kV e intensidad de haz de 45 mA, y de un goniómetro con una amplitud de barrido de 4 a 140° (2θ); lleva acoplada

una unidad de programa de control que permite seleccionar las condiciones óptimas para la obtención del difractograma.

Condiciones de análisis

Se utilizó la radiación $K\alpha$ de Cu, con una longitud de onda de 1.5418 nm, un voltaje de 45kV y una corriente de 40 mA; una velocidad de paso de 0.02 2θ /min en el eje de las abscisas, en un intervalo de análisis de 3° a 60° .

En la figura siguiente se muestra un patrón de difracción, obtenido de la muestras sintetizadas, específicamente de la muestra PVP 0.4 g. En ella se puede apreciar la fase de α - TeO_2 comparada con reportes en la literatura. Se pueden apreciar reflexiones principales en ángulos 22.8° , 26.2° , 30.0° , 37.5° , 48.50° , que coinciden con las reflexiones de la referencia.



Referencia: M. Dutreilh-Colas, P. Charton, P. Thomas, P. Armand, P. Marchet and J. C. Champarnaud-Mesjard, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 2803-2806