



UNIVERSIDAD  
**DE ATACAMA**

FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA EN METALURGIA

**SÍNTESIS DE  $Zn_2SnO_4$  MEDIANTE ACTIVACIÓN MECÁNICA Y  
TRATAMIENTO TÉRMICO**

Johan Varas Rodríguez.

Copiapó, Chile 2023



UNIVERSIDAD  
**DE ATACAMA**

FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA EN METALURGIA

**SÍNTESIS DE  $Zn_2SnO_4$  MEDIANTE ACTIVACIÓN MECÁNICA Y  
TRATAMIENTO TÉRMICO**

Trabajo de titulación presentado en conformidad a los requisitos para obtener el título de Ingeniero Civil en Metalurgia.

Profesor guía: Dr. Danny Guzmán Méndez.

Comisión: Dr. Álvaro Soliz Ayala.

Dr. Alexis Guzmán Méndez.

Johan Varas Rodríguez.

Copiapó, Chile 2023

## CALIFICACIONES

### SÍNTESIS DE $Zn_2SnO_4$ MEDIANTE ACTIVACIÓN MECÁNICA Y TRATAMIENTO TÉRMICO PARA SU UTILIZACIÓN EN APLICACIONES DE CONTACTO ELÉCTRICO

Este documento de Trabajo de Titulación fue aprobado por:

| Nombre de la comisión  | Calificación | Firma |
|--|--------------|-------|
| <b>Dr. Danny Guzmán Méndez</b><br>Departamento de Ingeniería en Metalurgia<br>Universidad de Atacama<br>Copiapó-Chile  | <b>6.1</b>   |       |
| <b>Dr. Alexis Guzmán Méndez</b><br>Departamento de Ingeniería en Metalurgia<br>Universidad de Atacama<br>Copiapó-Chile | <b>6.0</b>   |       |
| <b>Dr. Álvaro Soliz Ayala</b><br>Departamento de Ingeniería en Metalurgia<br>Universidad de Atacama<br>Copiapó-Chile   | <b>5.5</b>   |       |

**Mg. Juan Chamorro González**  
**Director Departamento de Ingeniería en Metalurgia**

## **DEDICATORIA**

Dedicado a mi familia en especial a mi madre Margarita Rodríguez Farias y mi padre Sergio Varas Salazar.

## **AGRADECIMIENTOS**

En esta difícil y bonita carrera he pasado por buenos y malos momentos, todos estos años siempre serán una parte importante de mi vida, la cual me enseñó desde lo más básico, que es nunca rendirse, aunque no se vea salida siempre hay una, no es fácil, pero me alegra saber que superé cada obstáculo, obviamente este camino recorrido nunca estuve sola, por esto es que quiero agradecer a mis amigos y a profesores, en especial a mi profesor guía Dr. Danny Guzmán Méndez por la paciencia de enseñarme sin dejarme vencer, a mis padres, familia y pareja por no dejarme renunciar en ningún momento del camino, gracias a todos por siempre demostrarme que con esfuerzo se pueden lograr las metas.

Finalmente, quiero agradecer a Fondecyt 1200838, por haber financiado los análisis y los equipos necesarios para llevar a cabo este trabajo de titulación.

## ÍNDICE

|  |          |
|--|----------|
| <b>1. CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN .....</b>                                | <b>1</b> |
| 1.1 Introducción .....   | 1        |
| 1.2 Hipótesis .....  | 3        |
| 1.3 Objetivos .....  | 3        |
| 1.3.1 Objetivo general: .....  | 3        |
| 1.3.2 Objetivo específico: .....                                       | 3        |
| 1.4 Delimitaciones .....   | 3        |
| <b>2. CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO .....</b>                             | <b>4</b> |
| 2.1 Óxido de zinc (ZnO) .....  | 4        |
| 2.2 Óxido de estaño (IV) o dióxido de estaño (SnO <sub>2</sub> ) ..... | 4        |
| 2.3 Estanato de zinc (Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> ) .....         | 5        |
| 2.4 Pulvimetalurgia .....  | 7        |
| 2.4.1 Producción de polvos metálicos .....                             | 7        |
| 2.4.2 Compactación .....   | 8        |
| 2.4.3 Sinterización .....  | 9        |
| 2.5 Molienda de alta energía .....                                     | 9        |
| 2.5.1 Activación mecánica .....  | 10       |
| 2.5.2 Molienda reactiva .....  | 10       |
| 2.5.3 Aleado mecánico .....  | 10       |
| 2.6 Equipos de molienda de alta energía .....                          | 11       |
| 2.6.1 Molino Atritor .....   | 11       |
| 2.6.2 Molino planetario .....  | 12       |
| 2.6.3 Molino vibratorio (SPEX) .....                                   | 13       |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 2.6.4     | Molino E-Max .....   | 14        |
| 2.7       | Caracterización en microscopia electrónica de barrido .....  | 15        |
| 2.8       | Difracción de rayos x (DRX).....   | 16        |
| 2.9       | Difracción laser (DL).....   | 17        |
| 2.10      | Calorimetría y termogravimetría.....   | 18        |
| 2.11      | Estado del arte .....  | 18        |
| <b>3.</b> | <b>CAPÍTULO III METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>  | <b>20</b> |
| 3.1       | Objetivo específico N°1: “Determinar el efecto del tiempo activación mecánica de los polvos ZnO y SnO <sub>2</sub> sobre su evolución microestructural”.....         | 20        |
| 3.1.1     | Activación mecánica.....   | 20        |
| 3.1.2     | Caracterización microestructura y morfológica .....  | 21        |
| 3.1.3     | Análisis químico elemental .....   | 21        |
| 3.2       | Objetivo específico n°2: “Analizar el efecto del tiempo de activación mecánica sobre la cinética de reacción de formación de Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> ”..... | 21        |
| 3.2.1     | Análisis calorimétricos .....  | 22        |
| 3.3       | Objetivo específico n°3: “Estimar los costos de producción a nivel laboratorio de Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> mediante la ruta de síntesis propuesta”.....      | 22        |
| 3.3.1     | Estimación de costos .....   | 22        |
| <b>4.</b> | <b>CAPÍTULO IV ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>  | <b>23</b> |
| 4.1       | Objetivo específico N°1: “Determinar el efecto del tiempo activación mecánica de los polvos ZnO y SnO <sub>2</sub> sobre su evolución microestructural”.....         | 23        |
| 4.1.1     | Caracterización de los polvos iniciales SnO <sub>2</sub> y ZnO.....  | 23        |
| 4.1.2     | Evolución de las fases durante la molienda (molino E-Max).....   | 24        |
| 4.1.3     | Evolución morfológica de los polvos .....  | 25        |
| 4.1.4     | Granulometría de los polvos después de la activación mecánica en el tiempo .....   | 27        |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 4.1.5     | Distribución y cantidad de elementos al activar mecánicamente los polvos durante 30 min en un molino E-Max.....  | 29        |
| 4.1.6     | Análisis de hierro.....  | 30        |
| 4.2       | Objetivo específico n°2: “Analizar el efecto del tiempo de activación mecánica sobre la cinética de reacción de formación de Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> ”..... | 31        |
| 4.2.1     | Efectos del flujo calorimétrico .....  | 31        |
| 4.2.2     | Evolución de las fases durante la molienda en el molino E-Max y SPEX.....  | 36        |
| 4.3       | Objetivo específico n°3: “Estimar los costos de producción a nivel laboratorio de Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> mediante la ruta de síntesis propuesta”.....      | 40        |
| 4.3.1     | Costos aproximados para la producción del Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> .....   | 40        |
| <b>5.</b> | <b>CAPITULO V CONCLUSIÓN.....</b>  | <b>42</b> |
| <b>6.</b> | <b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>   | <b>44</b> |
| <b>7.</b> | <b>ANEXO.....</b>  | <b>49</b> |
| 7.1       | ANEXO I.....   | 49        |
| 7.1.1     | Cálculos para obtener costos de producción para obtener 100g de Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> .....   | 49        |
| 7.1.2     | Cálculos para obtener costos del molino E-Max.....   | 49        |
| 7.1.3     | Cálculos para obtener costos del molino SPEX .....   | 49        |
| 7.1.4     | Cálculos para obtener costos del horno SDT650 TA Instruments .....   | 50        |
| 7.1.5     | Cálculos de costos de bolas .....  | 50        |
| 7.1.6     | Costo de la materia prima.....   | 51        |

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 4.1 Cantidad de Fe en las muestras después de la actividad mecánica en el molino E-Max. ....                                       | 31 |
| Tabla 4.2 Cantidad de Fe en las muestras después de la actividad mecánica en el molino SPEX. ....  | 37 |
| Tabla 4.3 Costo aproximado en CLP para obtener 100g de $Zn_2SnO_4$ con distintos tiempos de activación mecánica en un molino E-Max. .... | 41 |
| Tabla 4.4 Costo aproximado en CLP para obtener 100g de $Zn_2SnO_4$ con distintos tiempos de activación mecánica en un molino SPEX. ....  | 41 |
| Tabla 7.1 Costo de energía consumida de un molino E-Max en distintos tiempos de uso ..   | 49 |
| Tabla 7.2 Costo de energía consumida de un molino SPEX en distintos tiempos de uso....   | 50 |
| Tabla 7.3 Costo de energía consumida del horno SDT650 marca TA Instruments .....   | 50 |
| Tabla 7.4 Costo de bolas para obtener 100 g de $Zn_2SnO_4$ .....   | 51 |
| Tabla 7.5 Peso molecular de los elementos de la materia prima .....  | 51 |
| Tabla 7.6 Costo total materia prima ZnO y SnO <sub>2</sub> .....   | 51 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1 Representación esquemática de la estructura cristalina de $Zn_2SnO_4$ "espinela inversa".....   | 6  |
| Figura 2.2 Representación de las partículas obtenidas por diferentes métodos. A)Partícula de polvo de hierro obtenido por reducción. B) Partícula obtenida por atomización con agua. C) Partícula obtenida por atomización con gas. .... | 8  |
| Figura 2.3 Elementos básicos de un molino atritor. ....  | 12 |
| Figura 2.4 Molino planetario y su esquema de movimiento. ....  | 13 |
| Figura 2.5. Molino SPEX 8000D y su representación esquemática del movimiento interno del molino vibratorio. ....   | 14 |
| Figura 2.6.Molino E-MAX Parte exterior e interior.....   | 15 |
| Figura 3.1 Esquemización procedimiento experimental objetivo N°1 .....   | 20 |
| Figura 3.2 Esquemización procedimiento experimental objetivo N°2.....  | 22 |
| Figura 4.1 Morfología de los polvos de $SnO_2$ obtenidas con imágenes ES mediante MEB con magnificaciones de a) 1000x y b) 2000x.....  | 23 |
| Figura 4.2 Morfología de los polvos de $ZnO$ obtenidas con imágenes ES mediante MEB con magnificaciones de a) 1000x y b) 3000x.....  | 24 |
| Figura 4.3 Evolución de las fases obtenidas mediante DRX activación mecánica en un molino E-Max (Homo=muestra sin molienda, solo homogenizada).....  | 25 |
| Figura 4.4 Morfología de los polvos luego de 30 min de activación mecánica en un molino E-Max, con magnificaciones: a)1000x, b) 5000x.....   | 26 |
| Figura 4.5 Morfología de los polvos luego de 180 min de activación mecánica en un molino E-Max con magnificaciones: a) 3000x, b) 5000x.....  | 26 |
| Figura 4.6 Distribuciones de tamaño de partícula de los polvos obtenidas mediante DL....   | 28 |
| Figura 4.7 Tamaño pasante D50 y D90 de los polvos obtenidas mediante DL .....  | 28 |
| Figura 4.8 Muestra de los polvos sometidos a 30 min de activación mecánica en un molino E-Max. ....  | 29 |
| Figura 4.9 Mapeo elemental por EDS (1000x) de los polvos sometidos a 30 min de activación mecánica en un molino E-Max.....   | 30 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 4.10 Flujo de calor y cambio de masa para muestras con diferentes tiempos de activación mecánica.....  | 32 |
| Figura 4.11 Flujo de calor y cambio de masa para muestras iniciales de (a) ZnO y (b) SnO <sub>2</sub> .....   | 33 |
| Figura 4.12 Difractograma de rayos X de muestras activadas mecánicamente y luego de un tratamiento de calorimetría. ....  | 35 |
| Figura 4.13 Comparación de las fases presentes del estanato de zinc con un tiempo de 30 min en un molino E-Max y un molino SPEX, obtenidas en un DRX. ....        | 36 |
| Figura 4.14 Comparación de las fases presentes del estanato de zinc con un tiempo de 180 min, en un molino E-Max y molino SPEX, obtenidas en un DRX. ....         | 37 |
| Figura 4.15 Morfología de los polvos luego de 30 y 180 min de activación mecánica en un molino SPEX. ....   | 38 |
| Figura 4.16 Flujo de calor y cambio de masa de la muestra activada mecánicamente durante 180 min. ....  | 39 |
| Figura 4.17 Fases presentes del estanato de zinc en un tiempo de 180 min de activación mecánica en un molino Spex y luego de un tratamiento de calorimetría. .... | 40 |

## RESUMEN

El  $Zn_2SnO_4$  es un semiconductor tipo “n” no tóxico, el cual posee diversas aplicaciones que van desde material fotoeléctrico para celdas solares, hasta compuesto fotocatalítico para degradación de contaminantes orgánicos y eliminación de bacterias. Se han reportado diferentes rutas de síntesis de este óxido mixto, entre las cuales podemos destacar: calcinación a elevada temperatura, sol-gel, método hidrotermal, deposición desde fase vapor, entre otras. Basado en lo expuesto, el presente trabajo tuvo como objetivo establecer la factibilidad de sintetizar  $Zn_2SnO_4$  a partir de  $ZnO$  y  $SnO_2$  mediante la combinación de activación mecánica y tratamiento térmico. El proceso de activación mecánica se realizó en un molino E-Max marca Retsch bajo atmósfera de aire. Se utilizó una velocidad de rotación de 1500 rpm y una razón bola:polvo de 20:1. No se empleó agente de control de proceso. Los tiempos ensayados fueron de 30, 60, 90 y 180 min. La estabilidad térmica de los polvos activados mecánicamente fue estudiada mediante calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría. Todos los ensayos se realizaron usando una velocidad de calentamiento de  $20^\circ C/min$  y un flujo de aire de  $50 mL/min$ . Finalmente, los polvos fueron caracterizados microestructural y morfológicamente mediante pruebas combinadas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. En base a los resultados obtenidos se determinó que la energía suministrada durante la molienda realizada en el molino E-Max, fue lo suficientemente alta para propiciar la aparición del  $Zn_2SnO_4$  a temperatura ambiente. En este sentido, la cantidad relativa del  $Zn_2SnO_4$  en los polvos aumentó con el incremento del tiempo de activación mecánica. Adicionalmente, se detectó una alta contaminación por Fe producto del desgaste del contenedor y los medios de molienda. En este sentido, se estableció que la contaminación por Fe perjudica la formación del  $Zn_2SnO_4$  durante el tratamiento térmico, ya que promueve la aparición del  $Fe_{2.5}Sn_{0.5}O_4$ . Con el objeto de reducir la contaminación por Fe y determinar el real efecto de la aparición mecánica sobre la formación térmica del  $Zn_2SnO_4$ , se procedió a utilizar exploratoriamente un molino SPEX con contenedor de WC para realizar el proceso de molienda. Los resultados indicaron que existen indicios de que el proceso de activación mecánica promoviera la formación del  $Zn_2SnO_4$ . En relación con los costos de producción, se determinó que generar 100 g de  $Zn_2SnO_4$  mediante activación mecánica y tratamiento térmico utilizando un molino E-Max tendría un costo a nivel laboratorio de 139.175 CLP.

SINTETIZACIÓN DEL ESTANATO DE ZINC - MOLIENDA ACTIVA - MOLINO  
E.MAX

## ABSTRACT

$Zn_2SnO_4$  is a non-toxic "n" type semiconductor, which has various applications ranging from photoelectric material for solar cells to photocatalytic compound for the degradation of organic pollutants and elimination of bacteria. Different synthesis routes of this mixed oxide have been reported, among which we can highlight: calcination at high temperature, sol-gel, hydrothermal method and vapor phase deposition, among others. Based on the above, the present work aimed to establish the feasibility of synthesizing  $Zn_2SnO_4$  from ZnO and  $SnO_2$  by combining mechanical activation and heat treatment. The mechanical activation process was conducted in a Retsch brand E-Max mill under air atmosphere. A rotation speed of 1500 rpm and a ratio ball: powder ratio of 20:1 were used. No process control agent was used. The times evaluated were 30, 60, 90, and 180 minutes. The thermal stability of the mechanically activated powders was studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetry. All tests were performed using a heating rate of 20°C/min and an airflow of 50mL/min. Finally, the powders were microstructurally and morphologically characterized by combined X-ray diffraction and scanning electron microscopy tests. Based on the results obtained, it was determined that the energy supplied during the grinding conducted in the E-Max mill was high enough to promote the appearance of  $Zn_2SnO_4$  at room temperature. In this sense, the relative amount of  $Zn_2SnO_4$  in the powders increased with increasing mechanical activation time. Additionally, a high Fe contamination was detected because of the wear of the container and the grinding media. In this sense, it was established that Fe contamination impairs the formation of  $Zn_2SnO_4$  during heat treatment since it promotes the appearance of  $Fe_{2.5}Sn_{0.5}O_4$ . In order to reduce Fe contamination and determine the actual effect of mechanical occurrence on the thermal formation of  $Zn_2SnO_4$ , a SPEX mill with a WC container was used for exploratory purposes to conduct the grinding process. The results indicated that there are indications that the mechanical activation process promoted the formation of  $Zn_2SnO_4$ . Concerning production costs, it was determined that generating 100 g of  $Zn_2SnO_4$  by mechanical activation and thermal treatment using an E-Max mill would have a laboratory cost of 139.175 CLP.

ZINC STATE SYNTHESIZATION - ACTIVE GRINDING - E-MAX GRINDER

# 1. CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

## 1.1 INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc (ZnO) y el óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) son semiconductores de tipo n, no tóxicos y de bajo costo, que se utilizan principalmente como materiales para la fabricación de piezas electrónicas (Nikolic´, Srec´kovic, & Ristic´, 2000). El estanato de zinc al ser sintetizado a partir del ZnO y el SnO<sub>2</sub>, también es un semiconductor tipo n. Este compuesto presenta una formula general, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, estructura de espinela inversa con celda unitaria cúbica centrada en las caras (FCC) y una banda prohibida de 3,60 eV, la cual puede ser modificada fácilmente mediante el uso de dopantes (Ivetić, 2018). Adicionalmente, películas delgadas de este compuesto presentan una alta transmitancia (90% rango de 400-800 nm) y elevada movilidad electrónica (10 - 15 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) (Mereu, Donne, Trabattoni, Acciarri, & Binnetti, 2015).

Debido a las propiedades tanto eléctricas como ópticas del Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, se ha estudiado su uso en aplicaciones tan diversas como, por ejemplo: material constituyente de celdas solares (Ivetić, 2018), sensor para la detección de humedad y gases de combustión (Nikolic´, Srec´kovic, & Ristic´, 2000), material para ánodo en celdas de ion Li (Ivetić, 2018), compuesto fotocatalítico para la degradación de contaminantes orgánicos y eliminación de bacterias (Ivetić, 2018), entre otras .

Considerando la gran potencialidad de usos que presenta el Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, se ha investigado su fabricación por distintas rutas de síntesis, entre las cuales podemos nombrar, deposición desde la fase vapor (Nikolic´, Srec´kovic, & Ristic´, 2000), calcinación a elevadas temperaturas (kumar seth, 2015), pirolisis (Nikolic´, Srec´kovic, & Ristic´, 2000), método hidrotermal (Naupa, Gómez, & Solís, 2010), sales utilizando sales fundidas (kumar seth, 2015), método sol-gel (Brida, Fortunato, Ferreira, Aguas, & Martins, 2002) y activación mecánica más tratamiento térmico (Ivetić, 2018).

La activación mecánica es un proceso que tiene como objetivo incrementar la reactividad química de una sustancia producto del uso de fricción, impacto, cizalle u otro efecto mecánico. Este incremento de reactividad se debe a un aumento de la energía

interna y área superficial específica del material (Boldyrev, 1986). La activación mecánica ha sido utilizada con éxito en la lixiviación de sulfuros complejos (Baláz P. , 1996); (Baláz P. , 2003); (Guzmán, y otros, 2010), reducción de hemetita (Pourghahramani & Forsberg, 2007) producción de carburo de silicio por reducción carbotérmica (Ren, Yang, & Shaw, 2002), activación de fosfatos para fertilizantes (Ibrahim & El-boulos, 2010), entre otras aplicaciones.

Existen diversos equipos utilizados para llevar a cabo el proceso de activación mecánica, los cuales varían en su potencia y capacidad. Entre los equipos más comunes podemos nombrar: molino de bolas convencional, molino atritor, molino planetario y molino vibratorio (SPEX). En este sentido, la empresa Retsch puso en el mercado el año 2014 un nuevo equipo de laboratorio denominado E-Max, el cual no puede ser clasificado en ninguna categoría de molinos conocidos, ya que combina tanto impacto como atrición a una muy alta velocidad de trabajo, convirtiéndolo en el equipo comercial de mayor energía disponible en el mercado (RESTCH, 2022).

Existen muy pocos estudios referentes al uso de activación mecánica en la síntesis de  $Zn_2SnO_4$ . En este sentido, Nikolić, Srećković & Ristić 2000 reportaron que es posible obtener polvos monofásicos de  $Zn_2SnO_4$  a partir de óxidos elementales, empleando 160 min de activación mecánica en un equipo planetario, seguido de un tratamiento térmico a  $1200^{\circ}C$  por 2 h. Si bien, se reportó la síntesis de un compuesto de alta pureza sin presencia de contaminantes, la temperatura y tiempo de tratamiento siguen siendo relativamente altos para fines prácticos.

Con el objeto de optimizar el proceso de formación de  $Zn_2SnO_4$ , en el presente trabajo se estudió la activación mecánica de polvos  $ZnO$  y  $SnO_2$  utilizando un molino de alta energía, modelo E-Max marca Retch. Se espera una disminución de la temperatura de formación del  $Zn_2SnO_4$  debido a la mayor potencia del molino E-Max, en comparación al equipo (molino planetario) utilizado por Nikolić (Nikolic´, Srec´kovic, & Ristic´, 2000).

## 1.2 Hipótesis

Es posible mejorar la cinética de la reacción 1.1 mediante el uso de activación mecánica de los polvos de ZnO y SnO<sub>2</sub> empleando un molino de alta energía E-Max marca Retsch.



## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo general:

- Establecer la factibilidad de sintetizar Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> a partir de ZnO y SnO<sub>2</sub> mediante la combinación de activación mecánica utilizando en un molino E-Max marca Retsch y tratamiento térmico.

### 1.3.2 Objetivo específico:

- Determinar el efecto del tiempo de activación mecánica de los polvos ZnO y SnO<sub>2</sub> sobre su evolución microestructural.
- Analizar el efecto del tiempo de activación mecánica sobre la cinética de reacción de formación del Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>.
- Estimar los costos de producción a nivel laboratorio del Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> mediante la ruta de síntesis propuesta.

## 1.4 Delimitaciones

El presente trabajo se enfocará en un estudio a escala de laboratorio. Los reactivos de partida serán de pureza analítica. Por consiguiente, los costos de producción calculados entregarán solo un valor referencial del proceso de síntesis de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>.

## **2. CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO**

### **2.1 Óxido de zinc (ZnO)**

El óxido de zinc es un compuesto inorgánico de fórmula ZnO. Este compuesto es un polvo blanco insoluble en agua, y es comúnmente usado como aditivo en diversos materiales y productos, algunos ejemplos de estos son el caucho, plásticos, cerámicas, vidrio, cemento, lubricantes, pinturas, selladores, pigmentos, comida, baterías, ferritas, retardadores de fuego, cintas de primeros auxilios, entre otros. La mayoría del ZnO es producido sintéticamente, pero también se puede encontrar naturalmente en el mineral cincita. El ZnO es un semiconductor tipo n del grupo II-VI, con una banda prohibida de 3,37 eV. La adición de impurezas puede modular sus propiedades eléctricas nativas de semiconductor, debido a la generación de vacantes de oxígeno o defectos intersticiales de zinc (Pérez Tobarda, Gallego, Stiven Roman, & Riascos Landázuri, 2008).

Este semiconductor tiene diversas propiedades favorables, incluyendo buena transparencia, alta movilidad de electrones, y fuerte luminiscencia a temperatura ambiente. Estas propiedades son importantes para las aplicaciones emergentes, donde se utiliza como electrodos transparentes en cristales líquidos, ventanas ahorradoras de energía o protectoras del calor, y en aplicaciones electrónicas como transistores de película delgada y diodos emisores de luz (Pérez Tobarda, Gallego, Stiven Roman, & Riascos Landázuri, 2008).

### **2.2 Óxido de estaño (IV) o dióxido de estaño (SnO<sub>2</sub>)**

El óxido de estaño (IV), también conocido como óxido estánico, es un compuesto inorgánico de fórmula SnO<sub>2</sub>. La forma mineral del SnO<sub>2</sub> se llama casiterita y es el principal mineral de estaño. Es un sólido anfótero, diamagnético e incoloro. (Aguilar, Ochoa, & Rodríguez, 2012).

El SnO<sub>2</sub> se ha utilizado durante mucho tiempo como esmalte para cerámicos, pulido, revestimiento de vidrios, detección de gases, entre otras aplicaciones (Laboratoriumdiscounter, 2022).

El SnO<sub>2</sub> puro es un semiconductor tipo n debido a la presencia de vacantes de oxígeno, que actúan como donantes de electrones. (Díaz Dlegado, 2002).

Cuando el SnO<sub>2</sub> es expuesto a una atmósfera gaseosa a temperaturas moderadas, pueden ocurrir dos cosas: adsorción de gas debido a la gran reactividad de la superficie del SnO<sub>2</sub> o reacción de interacción de las moléculas de gas con las moléculas quimisorbidas en la superficie del SnO<sub>2</sub> (Díaz Dlegado, 2002). Es por esta razón que el óxido de estaño es utilizado para los detectores de gases.

Debido a los requerimientos actuales, se han sintetizado polvos de SnO<sub>2</sub> controlando tanto de la pureza química, como el tamaño, distribución y morfología de las partículas que lo conforman. Entre las diferentes técnicas de síntesis se destacan sol-gel, spray pirolisis, magnetron sputtering, precursor polimérico y precipitación controlada (Aguilar, Ochoa, & Rodríguez, 2012).

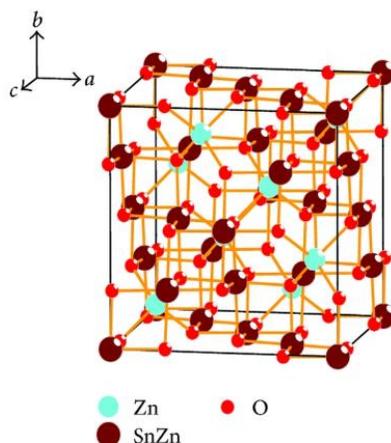
### **2.3 Estanato de zinc (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>)**

El estanato de zinc es un óxido semiconductor de tipo n transparente no tóxico cuya conductividad eléctrica es sensible a los cambios de la estequiometría del oxígeno y la atmósfera ambiental, por lo que es conocido principalmente por su utilización en el campo de la detección de gases, y se utilizan principalmente como materiales para la fabricación de piezas electrónicas (Ivetić, 2018).

Las propiedades eléctricas y ópticas únicas del Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, han promovido su fabricación de diferentes formas (como películas finas y gruesas, polvos policristalinos, cerámicas sinterizadas porosas y compuestas), lo cual lo convierte en un material adecuado para varias aplicaciones como recubrimientos funcionales, pantallas planas, celdas solares de película delgada, electrodos conductores transparentes, ánodo en baterías de iones de litio, entre otras (Ivetić, 2018).

Se ha reportado que para la obtención del Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> se debe pasar por dos etapas las cuales son: la fase ZnSnO<sub>3</sub> que se forma alrededor de los 500°C y tiene una estructura tipo Perovskita y la fase Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tipo espinela inversa que se forma a temperaturas mayores de 700°C, lo cual se puede observar en la figura 2.1 (Ramírez, 2020).

Figura 2.1 Representación esquemática de la estructura cristalina de  $Zn_2SnO_4$  "espinela inversa".



(Ramírez, 2020)

Se ha encontrado que el  $Zn_2SnO_4$  se puede obtener como polvo o como película delgada. Las películas delgadas han sido utilizadas principalmente en celdas solares, y en el área de la optoelectrónica como transistores o sensores de gases. Para ello, diferentes autores han reportado la obtención de películas de  $Zn_2SnO_4$  por varias técnicas de deposición, tales como: sol gel, pirolísis, evaporación térmica, deposición atómica de capas, sputtering, entre otras. Por otro lado, los polvos de  $Zn_2SnO_4$  han sido evaluados exitosamente en la degradación de colorantes, tales como el azul de metileno, naranja de metilo e índigo carmín (Ramírez, 2020). En este contexto, el método más común de producción de polvo es el método hidrotermal, ya que es relativamente simple debido a que el crecimiento de cristales ocurre a temperaturas relativamente bajas. El crecimiento hidrotermal típico de nanoestructuras de  $Zn_2SnO_4$  consiste en utilizar una mezcla acuosa de una sal de zinc (como el nitrato de zinc o cloruro de zinc), y cloruro estánico, luego esta mezcla se reduce a 200-250°C en hidróxido de sodio o hidróxido de amonio en un entorno de alta presión (Baruah & Dutta, 2011).

En cambio la síntesis del  $Zn_2SnO_4$  por el método hidrotérmico provee una excelente vía para preparar óxidos de cerámicos a bajas temperaturas en comparación a las convencionales reacciones en estado sólido y sin necesidad de pasos intermedios para su obtención, en este método se emplean soluciones acuosas de acetato de zinc y tetracloruro de estaño en cantidades iguales, se mezclan mediante agitación agregando

gota a gota NaOH para posteriormente procesar térmicamente a aproximadamente 200°C, luego este polvo se lava y seca (90°C) (Naupa, Gómez, & Solís, 2010).

## **2.4 Pulvimetalurgia**

La pulvimetalurgia es un proceso de manufactura que permite obtener piezas funcionales a partir de los polvos. Las etapas básicas de este proceso incluyen la producción de los polvos, su compactación y posterior sinterización. El proceso utiliza operaciones unitarias con un consumo relativamente bajo de energía, alto uso de materiales y bajos costos capitales. Este proceso de manufactura es flexible, capaz de producir un amplio rango de materiales, entre los que encontramos: compuestos resistentes al desgaste, filamentos de tungsteno para ampolletas, restauraciones dentales, rodamientos auto-lubricantes, engranes de transmisión de automóviles, contactos eléctricos, elementos de combustible para plantas nucleares, implantes ortopédicos, filtros de alta temperatura, pilas recargables, componentes para aeronaves, entre otros (Schulz , 2003).

### **2.4.1 Producción de polvos metálicos**

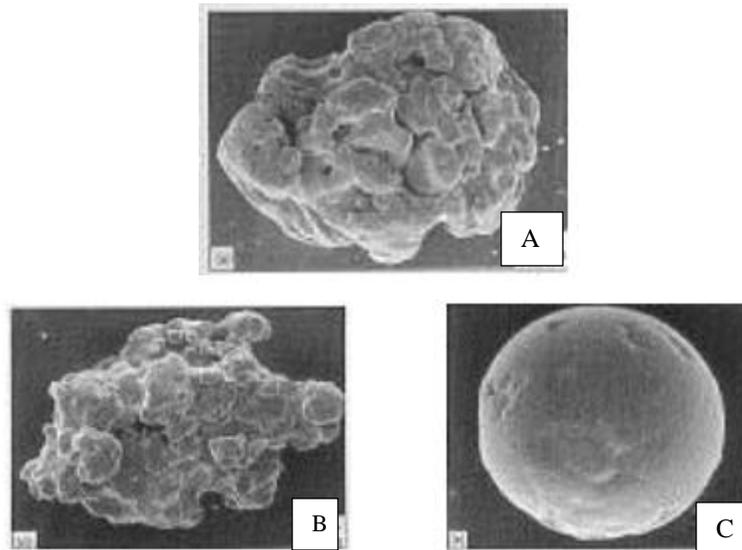
La pulvimetalurgia comienza con la fabricación de los polvos metálicos; y aunque todos los metales pueden producirse en forma de polvo, no todos cumplen con las características necesarias para poder conformar una pieza. Los dos metales más utilizados para la producción de polvo son el Cu y el Fe. La selección y aplicación de un polvo dependen del tipo de material y los objetivos que se quieran alcanzar, por esto, en la industria se eligen los polvos según su forma, y distribución de tamaño, además de su pureza, densidad, velocidad de flujo y compresibilidad, ya que estas características determinan las propiedades finales de las piezas (Villar, 2013).

Los polvos se pueden producir por tres métodos, los cuales se pueden clasificar en físicos, químicos y electrolíticos. Dentro de los métodos físicos, los más comunes son la molienda y la atomización desde fase líquida. Entre los métodos químicos, encontramos la precipitación, descomposición térmica de carbonilo metálico y reducción en estado

sólido. Finalmente, están los métodos electroquímicos, como la electroobtención y cementación (Schulz , 2003).

La elección del método de fabricación del polvo depende del metal o la aleación que se requiera producir, la aplicación final, y las propiedades específicas del polvo necesarias para el proceso de compactación y sinterización (Marven Panalytical, Polvos metalicos, 2022). A continuación, se puede observar que el método de fabricación de material en polvo influye en el tamaño y forma de las partículas, por ejemplo, en la figura 2.2 se aprecia la diferencia de las partículas de Fe según el método empleado para ser obtenidas. Si se utiliza la atomización de gas las partículas tienden a ser más esféricas que al utilizar otros métodos como la reducción o atomización en agua donde se obtiene partículas más irregulares (Altuzarra, 2022).

Figura 2.2 Representación de las partículas obtenidas por diferentes métodos. A) Partícula de polvo de hierro obtenido por reducción. B) Partícula obtenida por atomización con agua. C) Partícula obtenida por atomización con gas.



(Altuzarra, 2022)

#### 2.4.2 Compactación

En esta etapa se pretende producir una pieza a partir de los polvos para que pueda ser manipulada. A este compacto se le conoce como “compacto en verde”. Las principales

técnicas para la consolidación de polvos y producción de formas sin aplicación de temperaturas elevadas son: prensado (unidireccional e isostático) y conformado plástico (extrusión, moldeo por inyección) (Schulz , 2003).

### **2.4.3 Sinterización**

En esta etapa, el compacto en verde, adquiere la resistencia y fuerza definitiva. Las piezas se introducen en un horno con temperatura controlada que no excede el punto de fusión del metal base (entre el 60 y 90 % antes de la fusión), con esto se logra la difusión atómica del material y la unión entre los diferentes polvos, formando una pieza uniforme con propiedades homogéneas (Villar, 2013).

Existen varias formas de sinterización, entre ella está la sinterización convencional, el prensado y el prensado isostático en caliente (HIP, por sus siglas en ingles). La manera de sinterización depende de la pieza a formar. Si se necesita una densidad cercana al 100% o se requiere compactar los polvos de forma homogénea en piezas complejas, se recomienda el prensado isostático en caliente, el cual consiste en mezclar los polvos e introducirlos en un molde metálico flexible, el que posteriormente se introduce en una cámara de gas (normalmente argón) a alta temperatura y presión (Altuzarra, 2022).

## **2.5 MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA**

El proceso de molienda mecánica de alta energía se desarrolló en los años 60 por John Benjamín y sus colaboradores en la Compañía Internacional de Níquel (INCO), con el objetivo de producir aleaciones complejas reforzadas con dispersión de óxido (ODS) para aplicaciones estructurales de alta temperatura, como turbinas de gas para la industria aeroespacial.

El proceso de molienda mecánica consiste en continuos impactos de alta energía a las que son sometidas las partículas por parte de los cuerpos molidores, causando repetidas micro forjas y fracturas. Entre los principales procesos de molienda de alta energía encontramos la activación mecánica, molienda reactiva y aleado mecánico (Vaquero, 2011).

### **2.5.1 Activación mecánica**

La activación mecánica es un proceso que implica el aumento de capacidad de reacción de una sustancia sin alterar su composición química. Este aumento de reactividad se produce por un incremento del área superficial específica y densidad de defectos cristalinos del material. La activación mecánica es un método eficaz para mejorar el contacto y la interacción de los reactivos mediante el proceso de molienda (Hernández, López, & Farías, 2017).

### **2.5.2 Molienda reactiva**

La molienda reactiva es una técnica ampliamente usada para la síntesis de materiales. Este método de fabricación es especialmente apropiado para la obtención de compuestos cuyos elementos constituyentes tienen diferencias marcadas de temperaturas de fusión. A diferencia de los métodos de fusión en equilibrio, la molienda reactiva se lleva a cabo a temperaturas cercanas al ambiente. De esta manera, no hay pérdida de masa debido a la evaporación del componente de mayor presión de vapor, no se necesita una reposición constante del mismo y la estequiometría final de los productos es más simple de controlar. La energía suministrada al material durante la molienda es utilizada en fracturar y disminuir el tamaño de las partículas. El proceso produce superficies reactivas y altamente distorsionadas, que favorecen la reacción sólido-sólido, sólido-gas y sólido-líquido (Cerón & Esquivel, 2009).

### **2.5.3 Aleado mecánico**

El proceso de aleado mecánico fue desarrollado en los años 60's buscando producir una dispersión de óxidos en superaleaciones base Fe y Ni con el fin de aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas. En este proceso se produce una interdifusión de los elementos constituyentes de los polvos, debido a la disminución de las distancias difusivas y al aumento de la energía interna del material, producto de la severa deformación plástica a que son sometidos durante el proceso de molienda. Como resultado

de este proceso, se produce la formación de una aleación o un compuesto intermetálico (Martin Del Campo, 2022).

## **2.6 Equipos de molienda de alta energía**

La selección del molino es un factor importante en los resultados que se obtendrán y para ello se necesita comprobar su capacidad, el costo de procesamiento, el tiempo de molienda, el tipo de material a tratar y la distribución de tamaño de partículas que se quiere alcanzar (Martin Del Campo, 2022). Entre los equipos más utilizados en la molienda de alta energía encontramos los molinos atritor, planetario, vibratorios y E-Max.

### **2.6.1 Molino Atritor**

El molino fue inventado por Szegvari 1922 para aplicaciones en la industria química y desde la década de los 70, ha sido desarrollada como un exitoso equipo para la fabricación, mediante aleado mecánico y molienda de alta energía, de nuevas aleaciones, intermetálicos, cerámicos, amorfos y materiales compuestos.

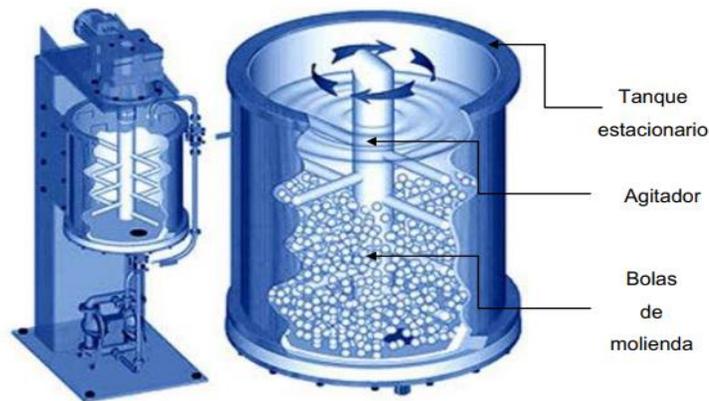
El molino Atritor se compone de un tambor vertical que contiene una serie de impulsores que actúan como medios moledores al igual que las bolas, estos brazos giran alrededor de 250 rpm. En este tipo de molinos se puede procesar desde pequeñas cantidades en gramos, hasta alrededor de unos 45 kg, como se puede apreciar en la figura 2.3.

La velocidad que alcanzan los medios de molienda es inferior, aproximadamente 0,50 m/s, comparada con las que se obtienen en los molinos planetarios o SPEX, y por consiguiente su energía de molienda es menor.

Los recipientes de molienda pueden estar fabricados, ya sea, de acero inoxidable o de acero inoxidable recubierto con alúmina, carburo de silicio, nitruro de silicio, óxido de circonio, caucho o poliuretano.

El tamaño máximo de alimentación de material puede ser de hasta 10 mm, siempre que el material sea relativamente quebradizo. De lo contrario, solo material más pequeño que 2 mm se puede procesar (Suryanarayana, 2004).

Figura 2.3 Elementos básicos de un molino atritor.



(Renteria, 2008)

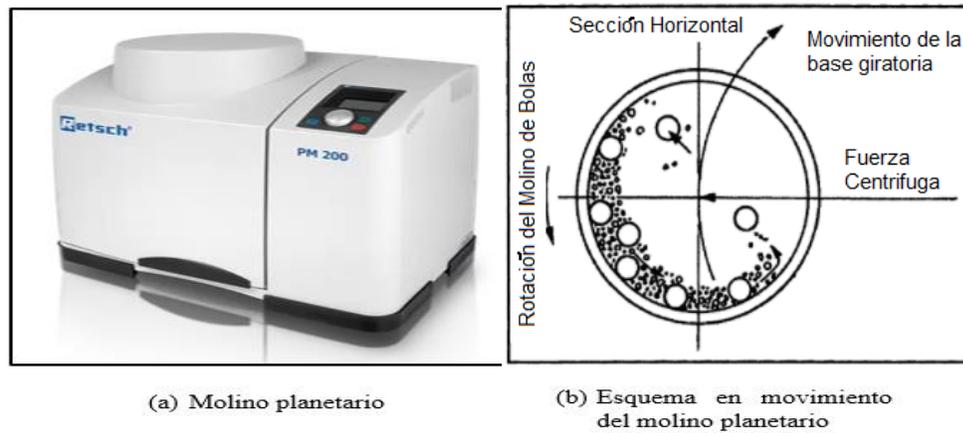
### 2.6.2 Molino planetario

El molino planetario consta de una plataforma rotatoria que soporta dos o cuatro recipientes de molienda de libre rotación. Durante su funcionamiento, la plataforma principal gira en el sentido de las manecillas del reloj, mientras los contenedores de molienda giran en sentido opuesto. La velocidad angular de la plataforma puede ser controlada, en tanto que la velocidad de los contenedores depende de esta, aunque recientemente se han desarrollado molinos con control de velocidad independiente para los contenedores y plataforma.

La aleación mecánica en este tipo de equipos se produce por dos tipos de fuerzas, de impacto y fricción, como consecuencia de la alternancia entre las fuerzas centrípeta y centrifuga (Renteria, 2008).

En la figura 2.4 (b) se observa un esquema del movimiento que tienen los cuerpos molidores al interior de los contenedores del molino planetario, se aprecia la alternativa de fuerzas centrifugas y centrípetas (Cabezas, 2017).

Figura 2.4 Molino planetario y su esquema de movimiento.

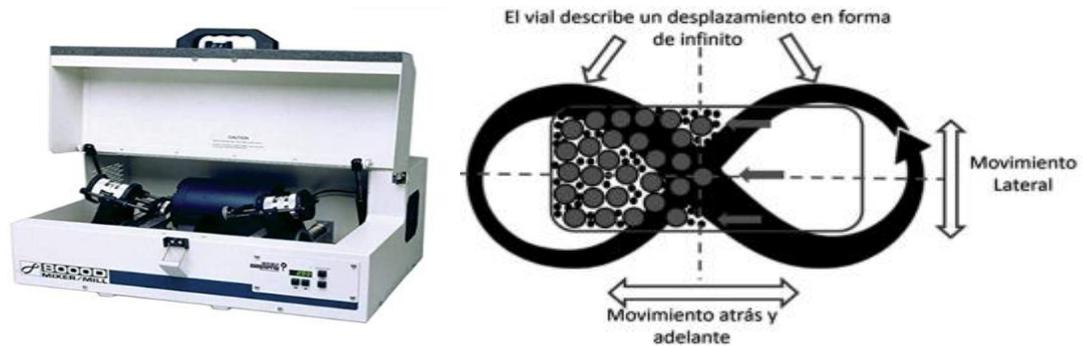


(Cabezas, 2017)

### 2.6.3 Molino vibratorio (SPEX)

El molino vibratorio se destaca principalmente por la rapidez de producción de partículas finas en pequeños lapsos de molienda. Este molino posee una potencia de 230 W, así como un motor de 1/3 HP y tiene una velocidad máxima de 1725 rpm. La rapidez del método se relaciona con el movimiento aleatorio de los contenedores. En la figura 2.5 se representa un esquema clásico de las oscilaciones del molino vibratorio. El contenedor con los polvos se desplaza hacia adelante y hacia atrás, oscilando de forma lateral al mismo tiempo, describiendo una lemniscata (Matínez, Flores, Reyes, Vigueras, & García, 2022).

Figura 2.5. Molino SPEX 8000D y su representación esquemática del movimiento interno del molino vibratorio.



(Martínez González, Flores Gil, Reyes Contreras, Viguera Santiago, & García Orozco, 2022)

#### 2.6.4 Molino E-Max

El molino E-Max, es un molino de laboratorio de bolas completamente nuevo, desarrollado por RETSCH para moliendas de máxima intensidad. En este molino se han combinado dos mecanismos de trituración: el impacto y la fricción, lo que hace posible obtener partículas ultrafinas en tiempos extremadamente cortos. Este molino tiene un consumo de potencia de 3100 W lo cual permite trabajar entre las 300-2000 rpm, utiliza contenedores con un volumen de 150 ml y posee un sistema de enfriamiento incorporado. Este sistema de refrigeración permite reducir considerablemente el tiempo de molienda en comparación con los molinos de bolas sin refrigeración que requieren realizar pausas durante el proceso de molienda. En la figura 2.6 se puede observar el molino E-Max desde una vista externa e interna (RESTCH, 2022).

Figura 2.6. Molino E-Max Parte exterior e interior.



(RESTCH, 2022)

## 2.7 Caracterización en microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto (Aguilar N. P., 2022).

Este equipo contiene diversos detectores, entre los cuales tenemos: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, el detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de contraste en masa y el detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos (Aguilar N. P., 2022). Finalmente, la información obtenida con los detectores es transformada para dar lugar a una imagen de alta definición (Atria innovation, 2020).

La preparación de las muestras es relativamente sencilla y muy útil en la caracterización de los materiales ya que se necesita poca cantidad de muestra y no es una técnica destructiva (siempre que la muestra quepa en el portaobjetos) (Atria innovation, 2020). Sin embargo, estas deben poseer un cierto grado de conductividad eléctrica para ser observadas. Caso contrario, las muestras deben ser recubiertas con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras (Aguilar N. P., 2022).

Las aplicaciones del equipo son muy variadas, y van desde la industria petroquímica hasta la medicina forense. Algunos estudios que se pueden realizar son de morfología y análisis elemental (cualitativo y semicuantitativo) por espectroscopia de energía dispersiva (EDS), determinación de espesores de recubrimientos, identificación de contaminantes en dispositivos electrónicos, estudio microestructural de metales, entre otros (Aguilar N. P., 2022).

## 2.8 Difracción de rayos X (DRX)

Un material cristalino puede considerarse como una agrupación periódica y ordenada de átomos. Cuando es alcanzado por un haz de radiación cuya longitud de onda es de similar magnitud a la distancia interatómica, este se difracta dando lugar a diferentes tipos de interferencias que son constructivas en unas direcciones privilegiadas. Así la intensidad del haz difractado depende de la disposición geométrica de los átomos y de la clase de átomos presentes. Esto hace que cada sustancia cristalina presente su propio espectro de difracción y éste sea una auténtica “huella dactilar” del mismo, permitiendo su identificación en cualquier mezcla donde esté presente. Desde la investigación científica hasta ingeniería, la difracción de rayos X es un método indispensable para la caracterización de materiales y el control de calidad (Castroviejo, 2021).

La ley de Bragg es una de las piedras angulares para comprender la difracción de rayos X. En la ecuación 2.1,  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda característica de los rayos X que inciden en la muestra cristalizada,  $d$  es el espacio interplanar entre filas de átomos y  $\theta$  es el ángulo del haz de rayos X. Cuando se satisface esta ecuación, los rayos X dispersos por los átomos en el plano de una estructura periódica están en fase y la difracción ocurre en la dirección definida por el ángulo  $\theta$ . En el caso más simple, un experimento de difracción de rayos X consiste en un conjunto de intensidades difractadas y los ángulos en los que se observan. Este patrón de difracción se puede considerar como una huella química, y la identificación de la sustancia se puede realizar comparando este patrón de difracción con una base de datos de patrones conocidos (Techcorp, 2022).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{(Ecuación 2.1)}$$

## 2.9 Difracción laser (DL)

La difracción láser es una técnica de medición de tamaño de partícula ampliamente utilizada para materiales que van desde cientos de nanómetros hasta varios milímetros en tamaño. Las principales razones de su éxito son: amplio rango dinámico (rango dinámico desde submicrométrico hasta milimétrico), mediciones rápidas en donde los resultados se generan en menos de un minuto, repetibilidad (en cada medición se muestrea un gran número de partículas), retroalimentación instantánea: monitoreo y control del proceso de dispersión de partículas, alto rendimiento de muestras debido a que se realizan cientos de mediciones por día, entre otras. Por estas razones, la difracción láser se está convirtiendo en la técnica estándar de medición de tamaño de partículas en muchos sectores de la industria, ya que es más rápida, sencilla y tiene una mejor resolución que las técnicas más tradicionales de medición, como el análisis mediante tamizaje.

La difracción láser mide las distribuciones de tamaño de partícula mediante la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas. Las partículas grandes dispersan la luz en ángulos pequeños en relación con el rayo láser, y las partículas pequeñas dispersan la luz en ángulos grandes. Luego se analizan los datos de la intensidad de dispersión angular para calcular el tamaño de las partículas responsables de crear el patrón de dispersión, utilizando la teoría Mie de la dispersión de luz. El tamaño de partícula se registra como un diámetro de esfera equivalente al volumen.

La teoría Mie requiere que se conozcan las propiedades ópticas (índice de refracción) de la muestra que se está midiendo, junto con el índice de refracción del dispersante. Por lo general, las propiedades ópticas del dispersante son relativamente fáciles de encontrar a partir de los datos publicados, y muchos instrumentos modernos cuentan con bases de datos integradas que incluyen dispersantes comunes. Para muestras en las que no se conocen las propiedades ópticas, el usuario puede medirlas o calcularlas utilizando un enfoque iterativo basado en la bondad de ajuste entre los datos modelados y los datos reales recolectados para la muestra (Marven Panalytical, Distribución láser (LD, por su sigla en inglés), 2022).

## 2.10 Calorimetría y termogravimetría

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC (por sus siglas en inglés, Differential Scanning Calorimetry), es una técnica que evalúa el efecto de la temperatura sobre la variación calorífica de una muestra. Esto permite detectar transiciones como puntos de fusión, transiciones vítreas, cambios de fase, inicio y término de reacciones, entre otras. Por su flexibilidad, y dado que la mayoría de los materiales presentan algún tipo de transición, la técnica DSC se emplea en muchas industrias como las farmacéuticas, poliméricas alimenticia, papelera, manufacturera, agrícola, electrónica, etc. (guíalab, 2018).

La termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura. La termogravimetría se usa ampliamente acoplada a otras técnicas de análisis térmico, como por ejemplo DTA (Differential Thermal Analysis) o DSC. Asimismo, en los últimos años se viene hablando de la termogravimetría de alta resolución (HRTG), en la cual, y mediante software, es posible modificar la velocidad de variación de la temperatura en función de que se produzcan o no variaciones de masa de la muestra, lo cual facilita el estudio cinético de las reacciones (Blasco, 2022).

## 2.11 Estado del arte

Hasta lo que se tiene en conocimiento, existen solo dos trabajos en literatura donde se ha estudiado la síntesis de  $Zn_2SnO_4$  mediante activación mecánica y molienda reactiva.

Nikolić, Serćković & Ristić (2000), investigaron el efecto de la molienda sobre la formación de  $Zn_2SnO_4$  a partir de  $ZnO$  y  $SnO_2$ . En esta investigación se utilizó un molino vibratorio KHD Humboldt Wedag AG modelo MH954/3. Los polvos precursores de  $ZnO$  y  $SnO_2$  fueron molidos entre 10 y 160 min. Posteriormente, los polvos activados fueron tratados térmicamente en aire a  $1200^\circ C$ . Los resultados obtenidos revelaron que la temperatura de formación de  $Zn_2SnO_4$  disminuye con el aumento del tiempo de molienda. A este respecto, se demostró que es factible producir  $Zn_2SnO_4$  sin presencia de

contaminantes mediante la combinación de 160 min de activación mecánica seguida de un tratamiento térmico por 2 h a 1200°C.

Este mismo grupo de investigación (Nikolić, Mrinkovic & Sreckovic (2004)), estudio la factibilidad de producir  $Zn_2SnO_4$  mediante molienda reactiva a partir de los polvos de ZnO y  $SnO_2$  utilizando un molino planetario Fristsch Pulverisette 5 y una razón de bolas material de 40:1. Los polvos fueron molidos durante 10, 40, 80 y 160 min. En base a los resultados obtenidos, se concluyó que bajo las condiciones ensayadas no fue posible verificar la reacción completa de los polvos precursores, ZnO y  $SnO_2$ , a  $Zn_2SnO_4$ . En este sentido, los autores recomendaron a futuras investigaciones ensayar mayores tiempos de proceso, o en su defecto, incrementar la potencia del molino utilizado.

Por lo mencionado anteriormente, se constata que aún existen muchas interrogantes por resolver respecto a la formación de  $Zn_2SnO_4$  mediante el uso de activación mecánica y molienda reactiva, por lo que es imprescindible continuar con las investigaciones tendientes a optimizar la obtención del  $Zn_2SnO_4$  mediante estas rutas de fabricación, de modo de convertirlas en alternativas competitivas desde el punto de vista técnico/económico.

### 3. CAPÍTULO III METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para comprender la metodología experimental, está se detallará en función de cada uno de los objetivos específicos que se aborda en el trabajo.

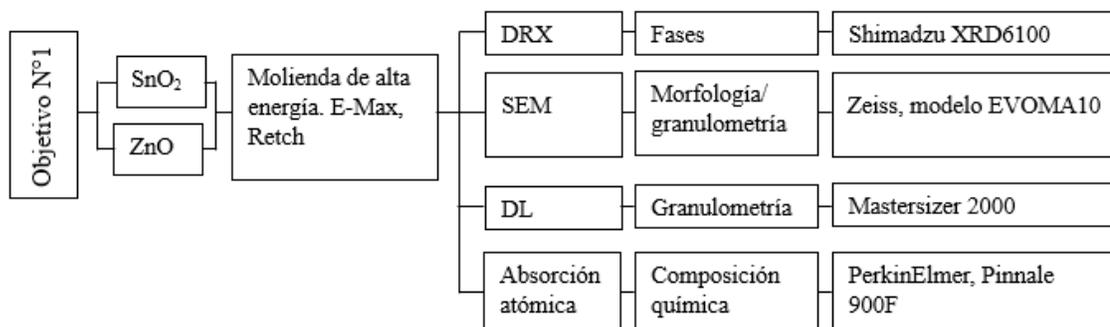
3.1 **Objetivo específico N°1:** “Determinar el efecto del tiempo activación mecánica de los polvos ZnO y SnO<sub>2</sub> sobre su evolución microestructural”.

Variable: tiempo de molienda 30, 60, 90 y 180 min.

Respuestas: evolución microestructural y morfológica de los polvos.

En la figura 3.1 se puede observar una esquematización del procedimiento experimental realizado para llevar a cabo el objetivo N°1.

Figura 3.1 Esquematización procedimiento experimental objetivo N°1



#### 3.1.1 Activación mecánica

El proceso de activación mecánica de los polvos ZnO y SnO<sub>2</sub> se llevó a cabo en un molino Emax marca Retsch bajo atmósfera de aire, a una velocidad de 1500 rpm y empleando una razón bola: polvos de 20:1. Se ensayaron tiempos de 30, 60, 90 y 180 min. Con el objetivo de evitar el sobrecalentamiento excesivo de los contenedores, el proceso de molienda se realizó en forma discontinua. Cada ciclo de trabajo comprendió 30 min de molienda seguido por 30 min de descanso. La carga al molino estuvo compuesta por 30 bolas de acero endurecido de diámetro de 9,50 mm, 2,746 g de ZnO (Sigma Aldrich,

99,90% pureza,  $<5\mu\text{m}$ ) y 2,543 g de  $\text{SnO}_2$  (Sigma Aldrich, 99,90% pureza, -#325). No se utilizó agente de control de proceso.

### 3.1.2 Caracterización microestructura y morfológica

La caracterización microestructura y morfológica de los polvos activados mecánicamente fueron obtenidas mediante pruebas combinadas de difracción de rayos X (Shimadzu, modelo XRD 6100) y microscopia electrónica de barrido (Zeiss, modelo EVO MA10). Los ensayos de difracción de rayos X se realizaron utilizando radiación  $K\alpha$  de Cu, un paso de  $0,02^\circ$  y un tiempo por paso de 4 s. Complementariamente, se determinó la distribución granulométrica de los polvos mediante difracción laser en un equipo Mastersizer 2000 y mediante análisis de imágenes (aproximadamente 20 partículas). Adicionalmente, el contenido de Fe en los polvos producto del desgaste de las bolas y el contenedor, se determinó a través de absorción atómica en un espectómetro de absorción atómica marca PerkinElmer, modelo PINAALE 900F.

### 3.1.3 Análisis químico elemental

La composición atómica de los polvos activados mecánicamente se obtuvo mediante MEB-EDS (Zeiss, modelo EVOMA10), empleando espectroscopia de energía dispersiva de rayos X. Por otro lado, el contenido de Fe presente en los polvos producto del desgaste de las bolas y el contenedor se determinó a través de absorción atómica en un equipo PerkinElmer, Pinnale 900F, previo a un proceso de digestión ácida.

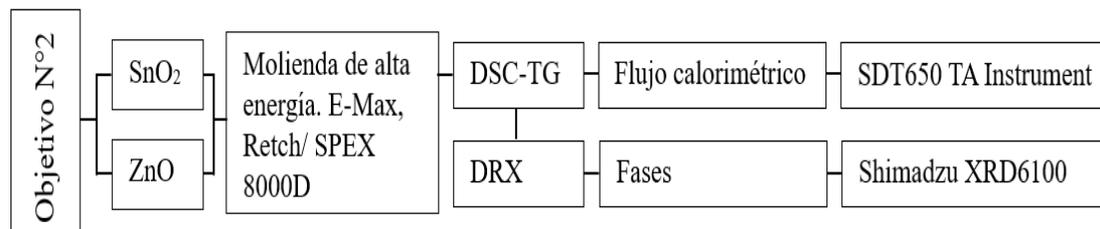
3.2 **Objetivo específico n°2:** “Analizar el efecto del tiempo de activación mecánica sobre la cinética de reacción de formación de  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ”.

Variable: tiempo de molienda 30, 60 90 y 180 min.

Respuestas: flujo de calor y fases presentes en los polvos.

En la figura 3.2 se puede observar una esquematización del procedimiento experimental realizado para llevar a cabo con el objetivo N°2.

Figura 3.2 Esquematación procedimiento experimental objetivo N°2



### 3.2.1 Análisis calorimétricos

La estabilidad térmica de los polvos activados mecánicamente fue estudiada mediante calorimetría diferencial de barrido en un equipo SDT 650 marca TA instrument. Se realizaron ensayos de calentamiento continuo a una velocidad de 20°C/min, desde temperatura ambiente hasta 1400°C. En todas las pruebas, se empleó un flujo de aire de 50 mL/min. Posterior al tratamiento térmico, los polvos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X según el procedimiento detallado en el apartado anterior.

### 3.3 Objetivo específico n°3: “Estimar los costos de producción a nivel laboratorio de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> mediante la ruta de síntesis propuesta”

#### 3.3.1 Estimación de costos

La estimación de costos para la producción del estannato de zinc a nivel laboratorio a través de activación mecánica, se realizó tomando en cuenta el costo de los materiales y el tiempo de uso de los equipos involucrados en el proceso.

## 4. CAPÍTULO IV ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos según los objetivos planteados.

4.1 **Objetivo específico N°1:** “Determinar el efecto del tiempo activación mecánica de los polvos ZnO y SnO<sub>2</sub> sobre su evolución microestructural”.

### 4.1.1 Caracterización de los polvos iniciales SnO<sub>2</sub> y ZnO.

En las figuras 4.1 y 4.2 se puede observar la morfología de los polvos iniciales de SnO<sub>2</sub> y ZnO, los cuales se utilizaron como materia prima para la formación del Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. Estas imágenes fueron obtenidas mediante MEB empleando el modo de electrones secundarios (ES).

Figura 4.1 Morfología de los polvos de SnO<sub>2</sub> obtenidas con imágenes ES mediante MEB con magnificaciones de a) 1000x y b) 2000x.

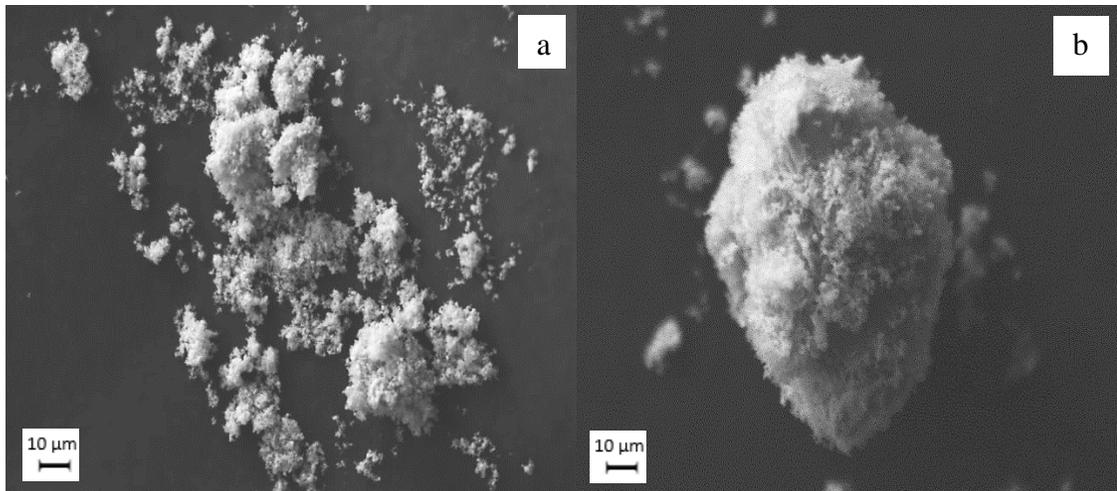
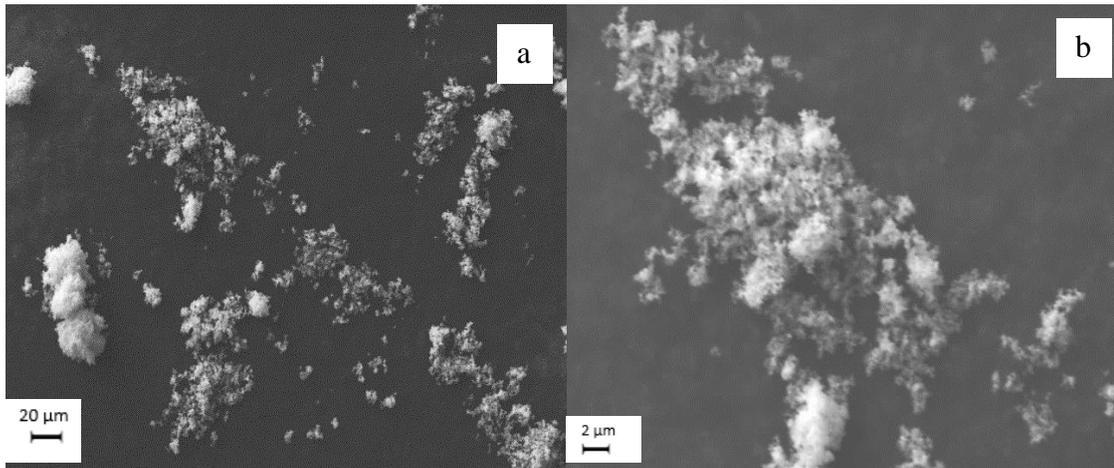


Figura 4.2 Morfología de los polvos de ZnO obtenidas con imágenes ES mediante MEB con magnificaciones de a) 1000x y b) 3000x.



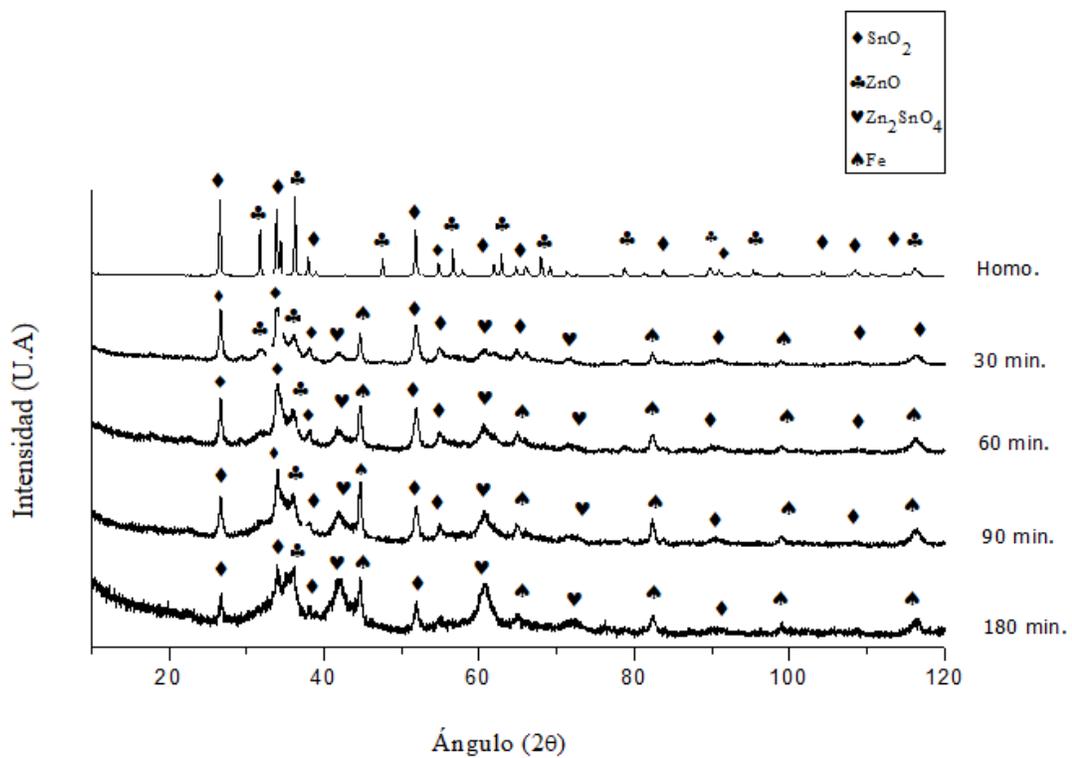
Se puede apreciar que tanto los polvos de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  están constituidos por aglomerados redondeados, con tamaños inferiores de 44 y 5  $\mu\text{m}$  respectivamente. La morfología de estos polvos revela que fueron presumiblemente fabricados utilizando el método de precipitación controlada, ya que este método permite la formación de partículas con morfologías y tamaños similares al presentado en las figuras 4.1 y 4.2 (Fernández, y otros, 2004).

#### 4.1.2 Evolución de las fases durante la molienda (molino E-Max)

En la figura 4.3 presenta la evolución de las fases durante el proceso de molienda de los polvos  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  obtenida mediante difracción de rayos X. Los difractogramas fueron normalizados de modo de apreciar en mejor forma las fases presentes. Se observa que posterior a los 30 min de molienda, ya es posible detectar líneas de difracción de  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , principalmente en los  $2\theta \approx 42^\circ$  (plano (400)),  $2\theta \approx 60^\circ$  (plano (440)) y  $2\theta \approx 71^\circ$  (plano (533)). Estas líneas de difracción se hacen más intensas a medida que el tiempo de molienda se incrementa, lo que va de la mano de la reducción de las señales de difracción del  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , evidenciando una reacción química entre estos componentes, promovida por la energía mecánica transferida a los polvos durante la molienda. Adicionalmente, se aprecia contaminación por Fe, la cual crece a medida que el tiempo de proceso aumenta. Esta contaminación proviene del desgaste de los medios de molienda y contenedor debido a la alta energía suministrada por el molino E-Max. Posterior a los 90 min de molienda, casi no fue posible detectar presencia de  $\text{ZnO}$  mediante difracción de rayos X. Se

aprecia en mayor cantidad  $Zn_2SnO_4$ , trazas de  $SnO_2$  y Fe. Estos resultados están de acuerdo con los reportados por Nikolić, Marinkovic & Sreckovic (2004), quienes encontraron remanencia de  $SnO_2$  en los polvos sometidos a 160 min de molienda planetaria. La menor presencia detectada del  $ZnO$  podría deberse a que este óxido es seis veces más blando que el  $SnO_2$ , ya que poseen una microdureza de 1,50 GPa, mientras que el  $SnO_2$  presenta una microdureza de 10 GPa (Ivetić, 2018), lo cual acelera su reducción de tamaño.

Figura 4.3 Evolución de las fases obtenidas mediante DRX activación mecánica en un molino E-Max (Homo=muestra sin molienda, solo homogenizada).



### 4.1.3 Evolución morfológica de los polvos

En las figuras 4.4 y 4.5 se presenta la evolución morfológica de los polvos  $SnO_2$  y  $ZnO$ , después de la activación mecánica durante 30 y 180 min, en el molino E-Max. Estas imágenes fueron obtenidas mediante MEB empleando electrones secundarios (ES).

Figura 4.4 Morfología de los polvos luego de 30 min de activación mecánica en un molino E-Max, con magnificaciones: a) 1000x, b) 5000x.

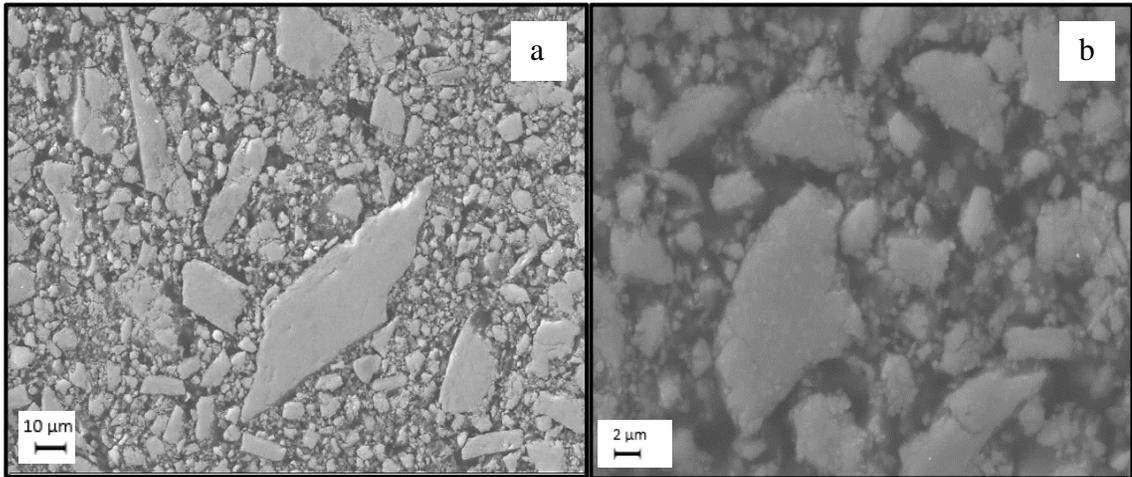
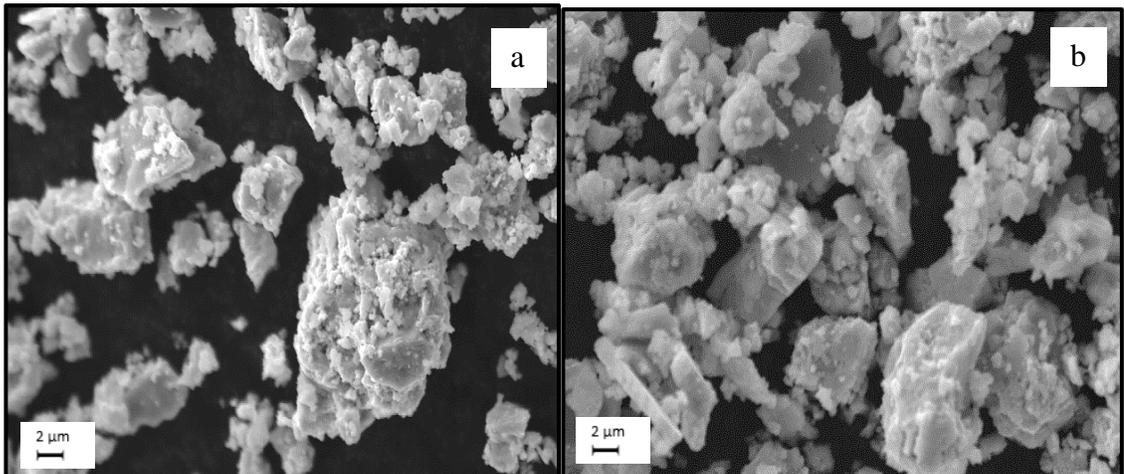


Figura 4.5 Morfología de los polvos luego de 180 min de activación mecánica en un molino E-Max con magnificaciones: a) 3000x, b) 5000x.



Si realizamos una comparación entre la figura 4.4 y 4.5, se puede concluir que durante los primeros tiempos de molienda se produce una aglomeración de partículas, generando conglomerados de morfología poliédrica, con un tamaño promedio de  $3,29 \pm 1,41 \mu\text{m}$ , con un intervalo de confianza del 95%. Mientras va avanzando el tiempo, la fractura empieza a prevalecer hasta llegar a un equilibrio con los procesos de aglomeración, obteniendo un tamaño de conglomerado más pequeño y uniforme (promedio  $1,95 \pm 1,17 \mu\text{m}$ , con un intervalo de confianza del 95%). (el tamaño de partículas se realizó mediante un medidor de tamaño de partículas).

#### **4.1.4 Granulometría de los polvos después de la activación mecánica en el tiempo**

En las figuras 4.6 y 4.7 se presentan la evolución de la distribución de tamaño de los aglomerados durante el proceso de molienda. Estas curvas fueron obtenidas mediante difracción laser empleando Mastersizer 2000. Se aprecia que producto de la alta energía transferida a los polvos, estos tienden a aglomerarse, tal como fue establecido en el apartado anterior. El  $D_{50}$  aumentó desde  $3,68 \mu\text{m}$  a  $19,01 \mu\text{m}$  durante los primeros 30 min de molienda. Posterior a este tiempo, este tamaño no sufrió modificaciones apreciables.

Para efectuar un análisis con mayor detalle sobre el efecto del tiempo de molienda sobre el tamaño de los aglomerados de mayores dimensiones, se graficó  $D_{90}$  en función del tiempo de molienda (figura 4.7). Se observa que el  $D_{90}$  crece hasta los 60 min. Luego de este tiempo, se detectó una disminución de este tamaño, hasta alcanzar un valor de  $173 \mu\text{m}$  para los 180 min de activación. Este comportamiento se condice a lo discutido en el apartado anterior, y guarda relación con la prevalencia de los mecanismos de fractura por sobre los procesos de aglomeración en esta etapa del proceso.

Figura 4.6 Distribuciones de tamaño de partícula de los polvos obtenidas mediante DL.

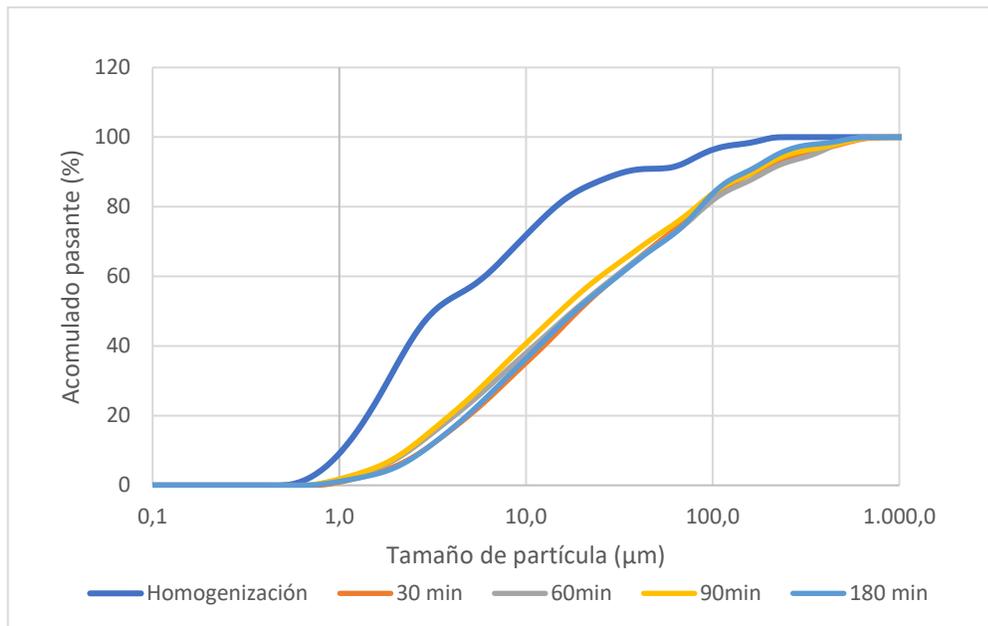
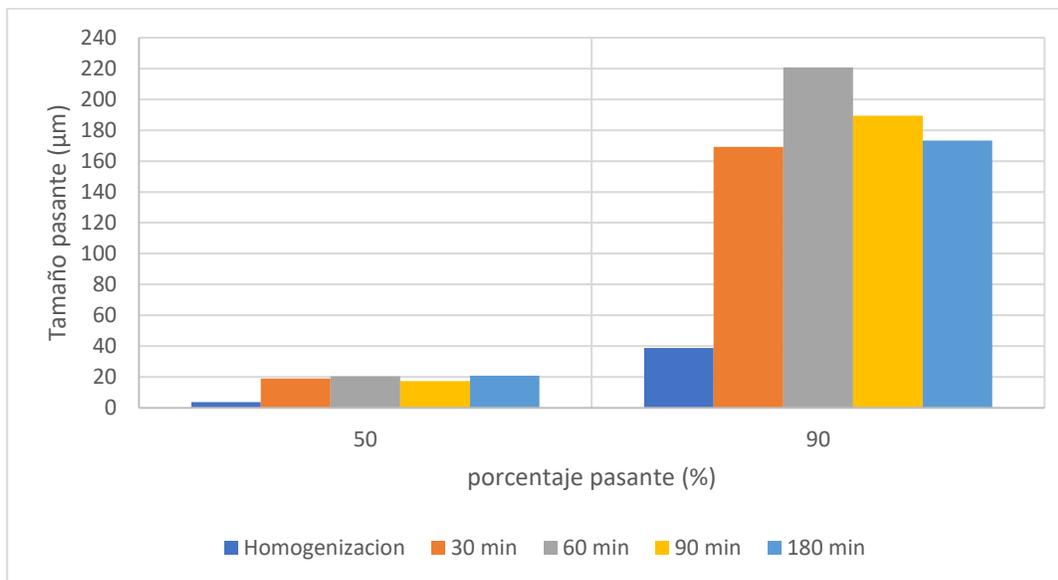


Figura 4.7 Tamaño pasante D<sub>50</sub> y D<sub>90</sub> de los polvos obtenidas mediante DL



#### 4.1.5 Distribución y cantidad de elementos al activar mecánicamente los polvos durante 30 min en un molino E-Max.

Con la finalidad de observar cómo se distribuyen las fases en los polvos sometidos a molienda de alta energía, se estudiaron probetas mediante MEB-EDS empleando electrones retrodispersados, preparadas metalográficamente. La muestra estudiada se observa en la figura 4.8 y los resultados obtenidos en la figura 4.9.

Figura 4.8 Muestra de los polvos sometidos a 30 min de activación mecánica en un molino E-Max.

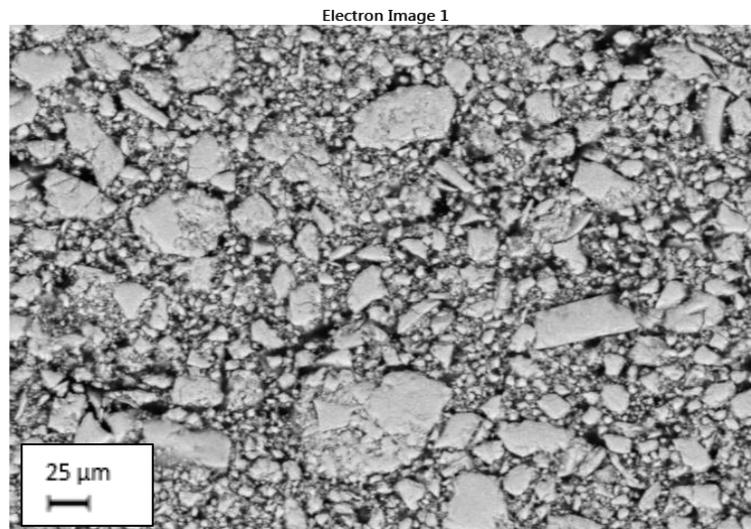
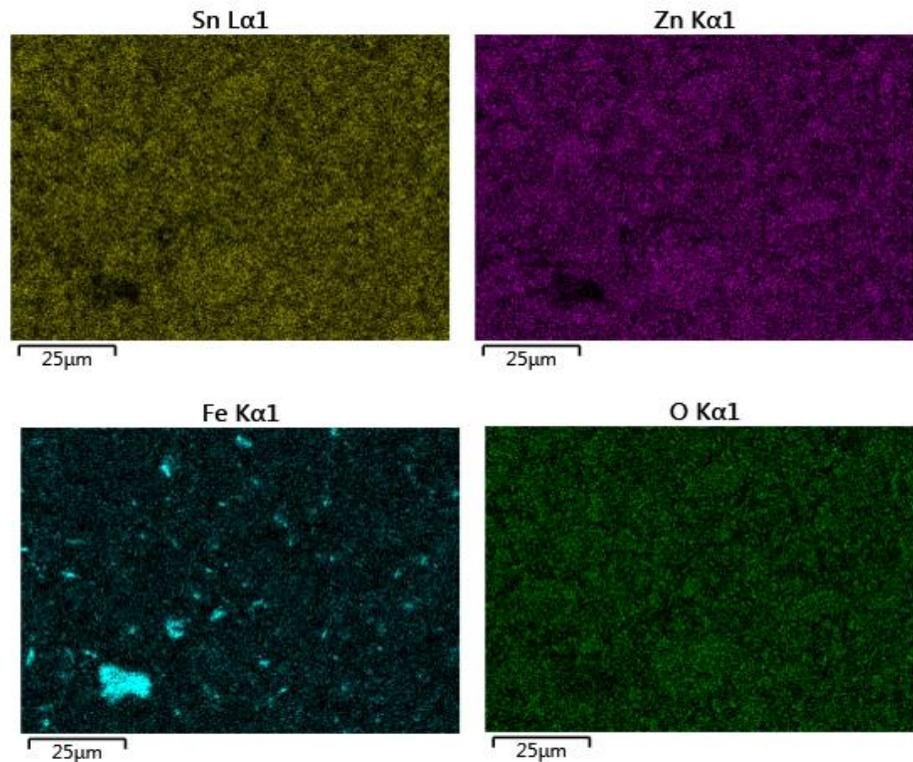


Figura 4.9 Mapeo elemental por EDS (1000x) de los polvos sometidos a 30 min de activación mecánica en un molino E-Max.



En el mapeo elemental de la figura 4.9, se aprecia una distribución homogénea de Zn, Sn y O. Adicionalmente, se detectaron sectores con alto contenido de Fe, lo cual denota presencia de partículas de acero originadas producto del desgaste de los medios de molienda y el contenedor durante el proceso de activación mecánica.

Cabe mencionar que no se pudo distinguir zonas puntuales ricas en Zn y Sn, que pudieran dar luces de la distribución individual de ZnO y SnO<sub>2</sub> en los aglomerados, debido a que el tamaño de las partículas iniciales es muy pequeño, quedando bajo de la resolución del equipo utilizando.

#### 4.1.6 Análisis de hierro

Debido a la considerable contaminación de Fe detectada en los difractogramas y en los análisis de mapeo elemental, los polvos sometidos a 30 y 180 min de molienda fueron analizados por Fe mediante absorción atómica, previo a un proceso de digestión ácida. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.1.

Se aprecia una gran contaminación por Fe producto del desgaste de los cuerpos molidores y contenedor durante la molienda de alta energía. Entre los 30 y 180 min se produjo un incremento de más de un 225% en la contaminación por Fe.

Esta contaminación podría afectar el proceso de formación del  $Zn_2SnO_4$ , ya que podría sustituir al Zn o al Sn durante la síntesis de este compuesto.

Tabla 4.1 Cantidad de Fe en las muestras después de la actividad mecánica en el molino E-Max.

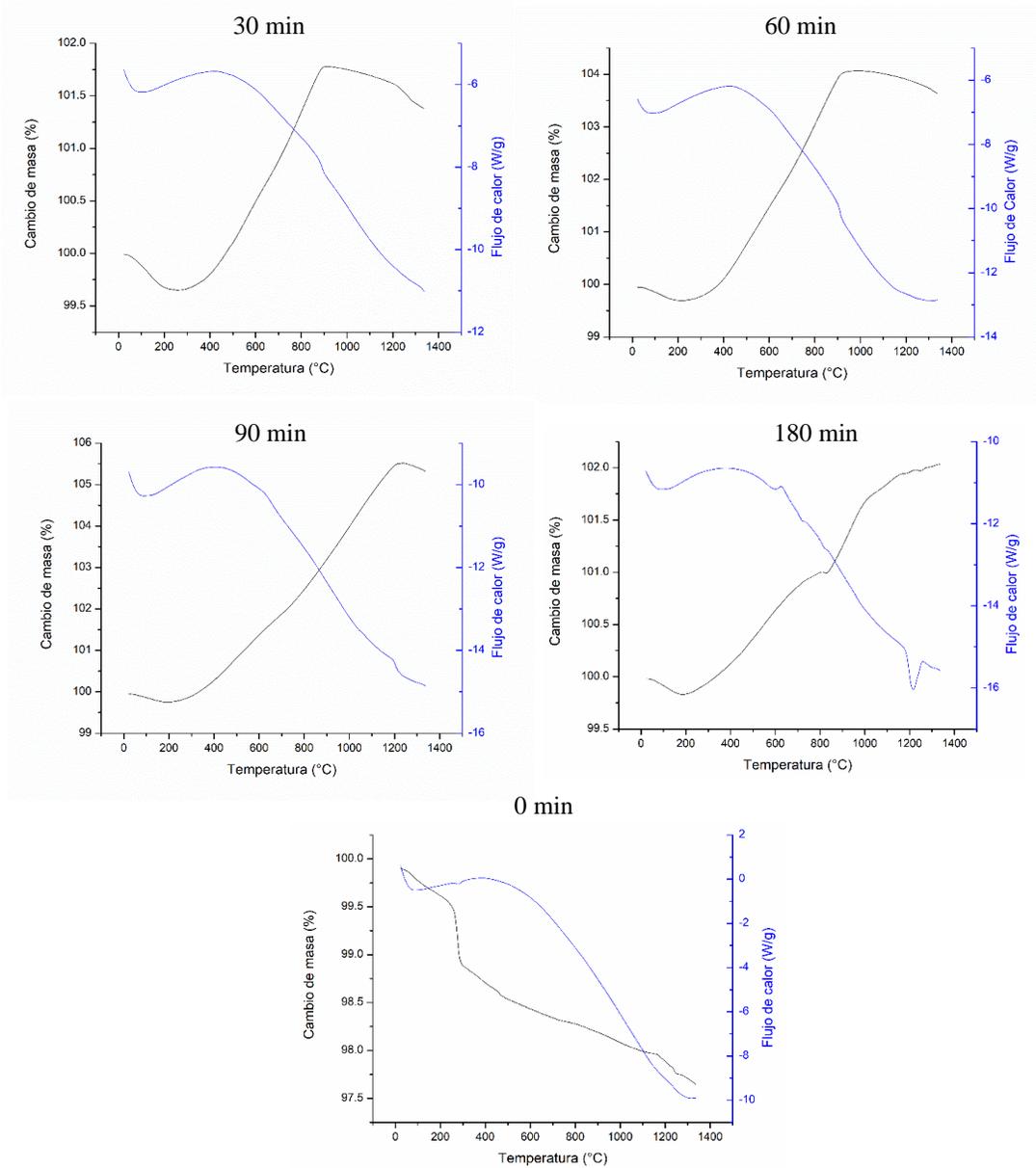
| Cantidad de Fe |          |
|----------------|----------|
| 30 min.        | 180 min. |
| 5,46%          | 17,80%   |

**4.2 Objetivo específico n°2:** “Analizar el efecto del tiempo de activación mecánica sobre la cinética de reacción de formación de  $Zn_2SnO_4$ ”.

#### 4.2.1 Efectos del flujo calorimétrico

La figura 4.10 presenta los flujos de calor y cambios de masa obtenidos cuando los polvos de ZnO y  $SnO_2$  activados mecánicamente son calentados hasta 1350°C en un equipo de análisis simultáneo SDT 6500 TA Instruments. Para efecto de comparación, se incluye el flujo de calor y variación de masa para la mezcla de polvos sin activación mecánica (figura 4.11).

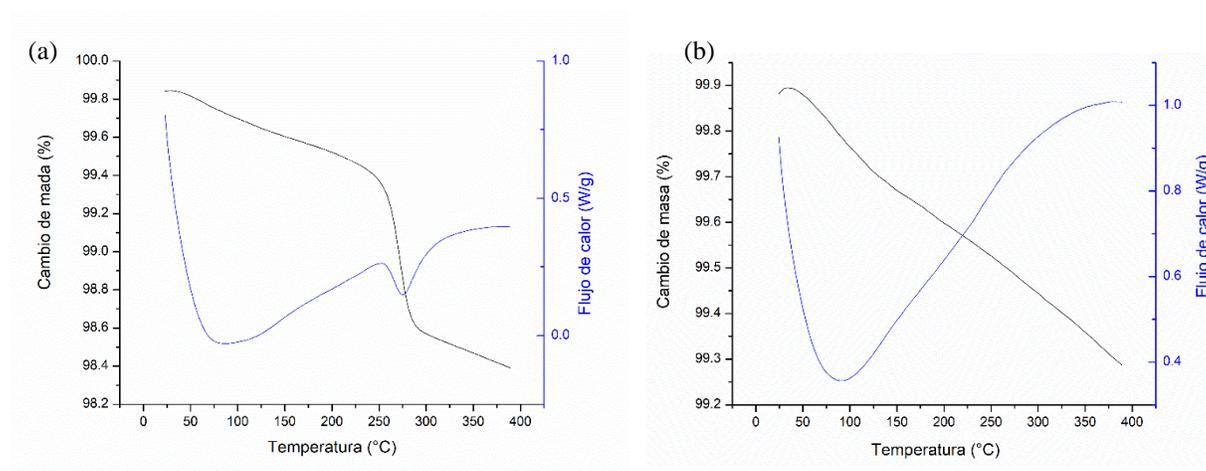
Figura 4.10 Flujo de calor y cambio de masa para muestras con diferentes tiempos de activación mecánica.



Se observa que durante la primera etapa de calentamiento ( $T < 400^{\circ}\text{C}$ ), todas las muestras bajo estudio experimentan una reducción en su masa. Esta disminución es más intensa en los polvos sin activación mecánica ( $\approx 1,50\%$ ). Adicionalmente, en el análisis realizado a estos polvos se aprecia que la reducción de masa está asociada a una reacción endotérmica situada aproximadamente a los  $300^{\circ}\text{C}$ . Para determinar si esta reducción de masa está vinculada a una pérdida de agua molecular presente en los polvos iniciales,

muestras de ZnO y SnO<sub>2</sub> fueron analizadas térmicamente. Los resultados obtenidos pueden ser apreciados en la figura 4.11. Se observa que los polvos de ZnO puros presentan una disminución de aproximadamente de 1,60% en masa entre los 250 y 300°C. Esta reducción de masa está asociada a una reacción endotérmica y estaría relacionada a una pérdida de agua que este compuesto absorbió durante su almacenamiento, debido a su fuerte carácter higroscópico (Muhammad Arif Rizaa, 2021). En cuanto al SnO<sub>2</sub> no se detectaron transiciones térmicas y pérdidas de masa importantes. En base a los resultados obtenidos se puede concluir que la disminución de masa inicial (aproximadamente 300°C) estaría relacionada a una pérdida de agua absorbida por el ZnO.

Figura 4.11 Flujo de calor y cambio de masa para muestras iniciales de (a) ZnO y (b) SnO<sub>2</sub>



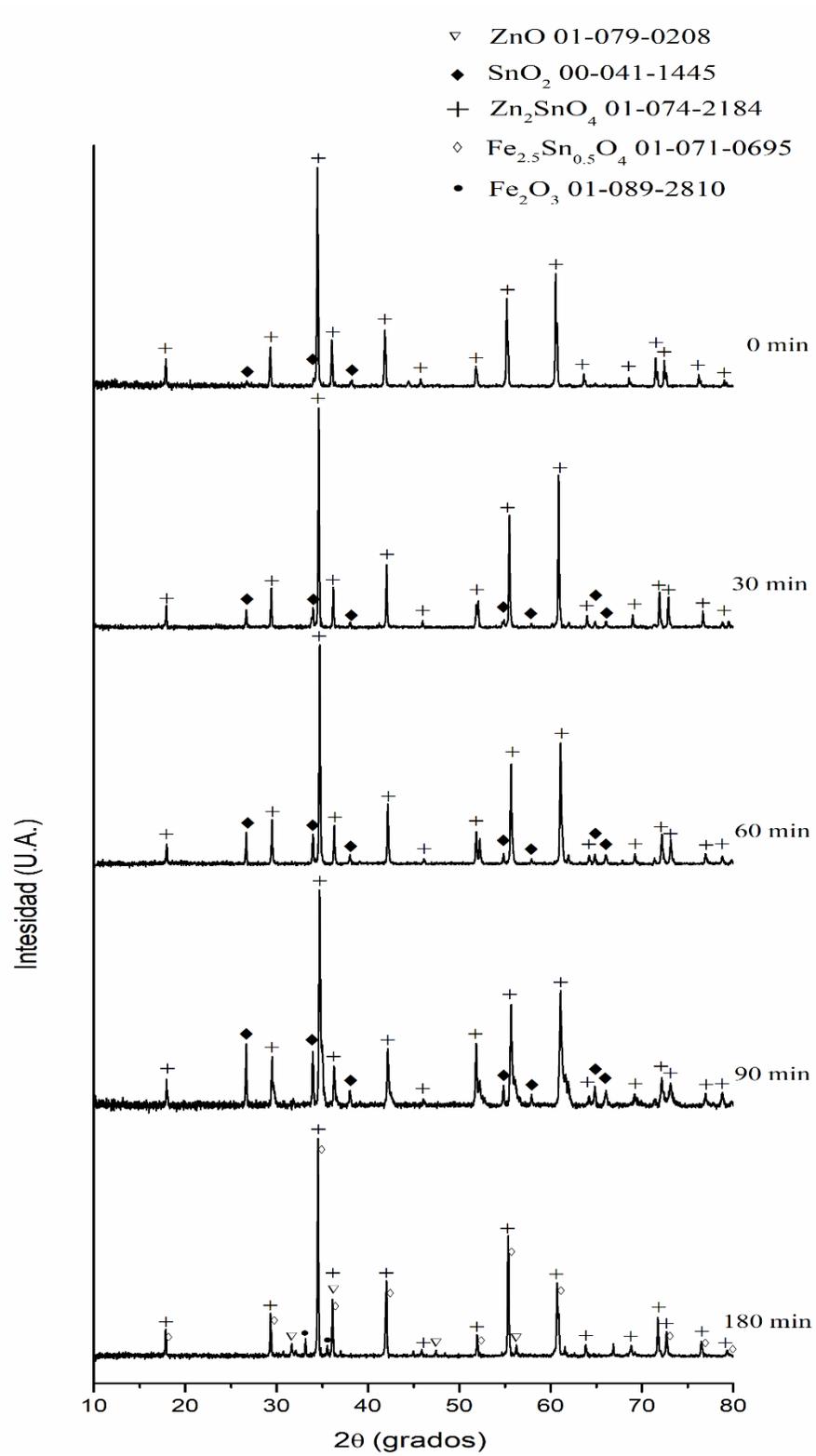
La figura 4.12 presenta los difractogramas de rayos X de las muestras posterior al tratamiento térmico. Se observa en los polvos sin activación mecánica presencia de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> trazas de SnO<sub>2</sub>. Lo anterior se debería a que no se cumplió la relación estequiométrica entre el ZnO y el SnO<sub>2</sub> indicadas en la reacción 1.1, debido al contenido de agua presente en los polvos iniciales de ZnO, la cual no fue considerada.

Adicionalmente, se aprecia que a medida que aumenta el tiempo de activación mecánica, la intensidad relativa de difracción de rayos X de los planos de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> disminuye, mientras que la intensidad relativa de difracción del SnO<sub>2</sub> se incrementa. Esto sucede hasta los 90 min de molienda. Al aumentar el tiempo de molienda a 180 min, se aprecia la aparición de Fe<sub>2.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> y de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Adicionalmente, se detecta presencia de

ZnO en los polvos. Lo anterior se debería a la alta contaminación de Fe presente en la muestra (tabla 4.1). De esta forma, el Fe presente en los polvos activados mecánicamente durante 180 min se oxidaría durante el calentamiento (aumentando masa apreciado en la figura 4.10) para luego reaccionar con el SnO<sub>2</sub> formando Fe<sub>2.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>, explicando de esta manera la presencia de ZnO sin reaccionar.

Claramente, la activación mecánica no estaría promoviendo la formación de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> bajo las condiciones ensayadas. Lo anterior se debería principalmente a la presencia de Fe debido al desgaste de los medios de molienda. Se plantea que el Fe presente en los polvos activados mecánicamente con menos de 90 min de molienda, se oxida en una primera etapa del tratamiento térmico, para luego reaccionar e incorporarse en la estructura del Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. De lo mencionado se verifica considerando la variación de parámetros de celda unitaria del Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, el cual cambia de 8,6560 Å sin tratamiento térmico a 8,6332 Å posterior al tratamiento térmico.

Figura 4.12 Difractograma de rayos X de muestras activadas mecánicamente y luego de un tratamiento de calorimetría.



#### 4.2.2 Evolución de las fases durante la molienda en el molino E-Max y SPEX

Con el objeto de determinar el verdadero efecto de la activación mecánica sobre la formación  $Zn_2SnO_4$  y reducir la contaminación por Fe, se decidió realizar algunas pruebas en un molino SPEX 8000D, el cual posee un contenedor de Carburo de tungsteno (WC). En las figuras 4.13 y 4.14 presentan los difractogramas de rayos X comparativos para los polvos activados durante 30 y 180 min en molino E-Max y un molino SPEX.

Figura 4.13 Comparación de las fases presentes del estannato de zinc con un tiempo de 30 min en un molino E-Max y un molino SPEX, obtenidas en un DRX.

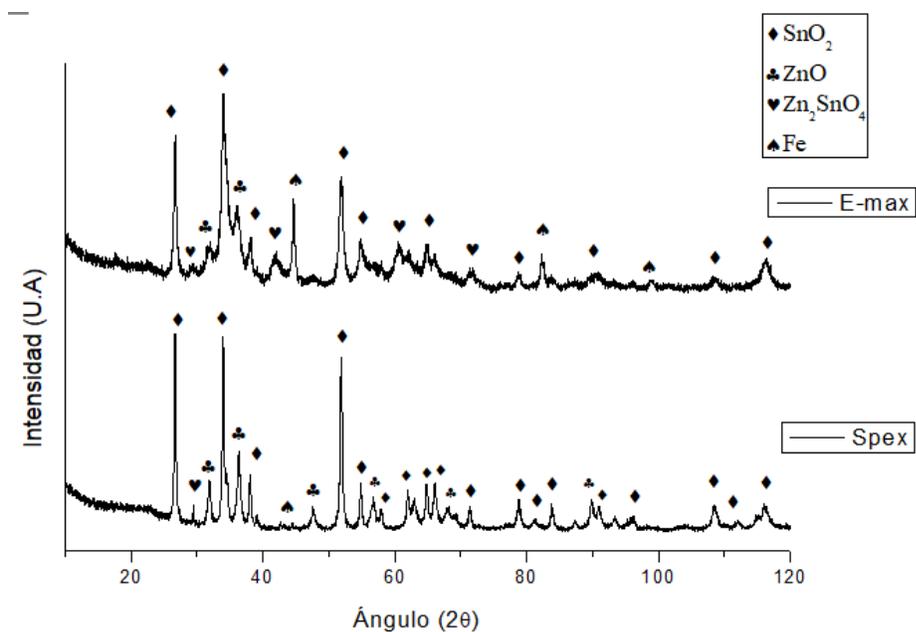
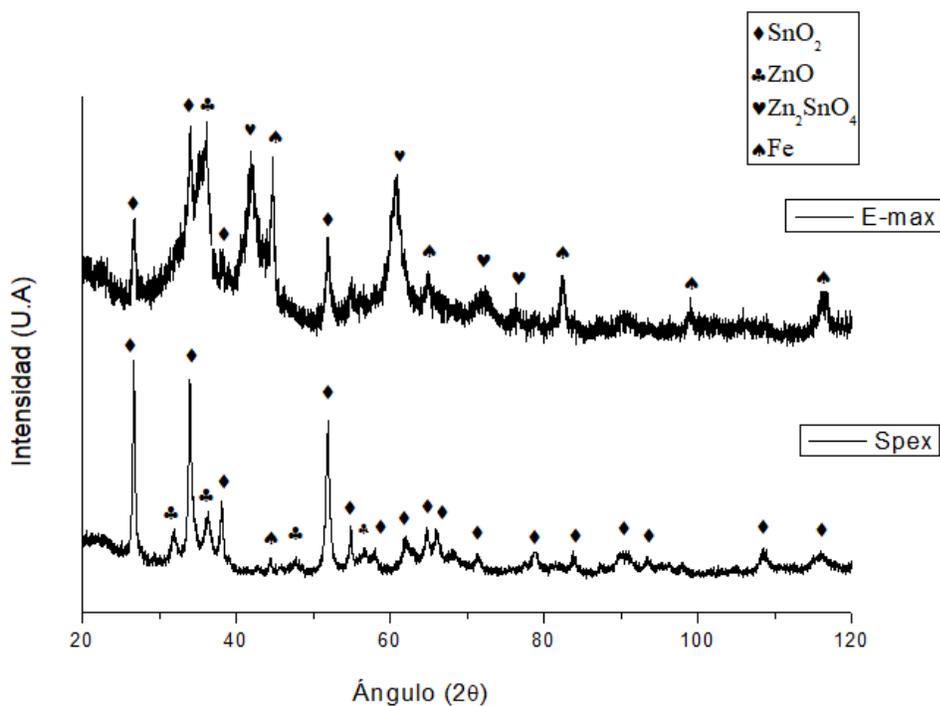


Figura 4.14 Comparación de las fases presentes del estanato de zinc con un tiempo de 180 min, en un molino E-Max y molino SPEX, obtenidas en un DRX.



Se aprecia que los polvos activados en el molino SPEX no presentan señales de difracción de Fe. Lo anterior se corrobora analizando los resultados de las pruebas de absorción atómica realizadas a los polvos procesados en el molino SPEX (Tabla 4.2).

Por otro lado, se observa que a diferencia de la activación efectuada en el molino E-Max, la energía suministrada a los polvos durante la molienda realizada en el molino SPEX, no fue suficientemente alta para promover la formación masiva de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>.

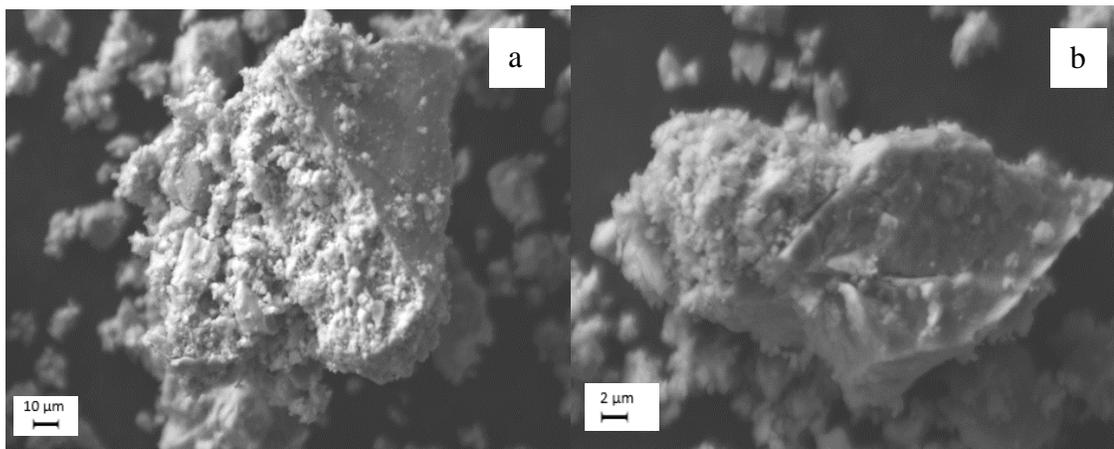
Tabla 4.2 Cantidad de Fe en las muestras después de la actividad mecánica en el molino SPEX.

| Contenido de Fe |          |
|-----------------|----------|
| 30 min.         | 180 min. |
| 0,07%           | 0,08%    |

En las figuras 4.15 y 4.16 se observa la evolución morfología de los polvos SnO<sub>2</sub> y ZnO, después de la activación mecánica durante 30 y 180 min, en el molino SPEX. Estas

imágenes fueron obtenidas mediante análisis MEB empleando electrones secundarios (ES).

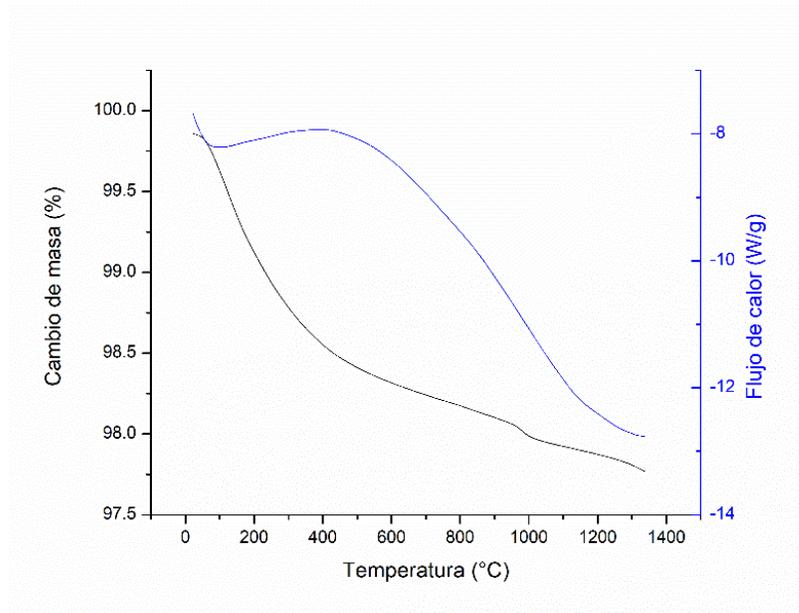
Figura 4.15 Morfología de los polvos luego de 30 y 180 min de activación mecánica en un molino SPEX.



En la figura 4.15 se puede apreciar claramente partículas pequeñas en forma de esfera y partículas con forma de polígonos, esto se debe a que la microestructura de la mezcla de partida de ZnO y SnO<sub>2</sub> se caracteriza por partículas homogéneamente distribuidas de dos clases, las más pequeñas con forma esférica que pertenece al ZnO y las más largas con forma poligonal, que pertenece al SnO<sub>2</sub>. Esta morfología inicial cambia completamente al someter a los polvos a 180 min de molienda (figura 4.15b). Se verifica una reducción de tamaño de los aglomerados producto de la fractura de los polvos.

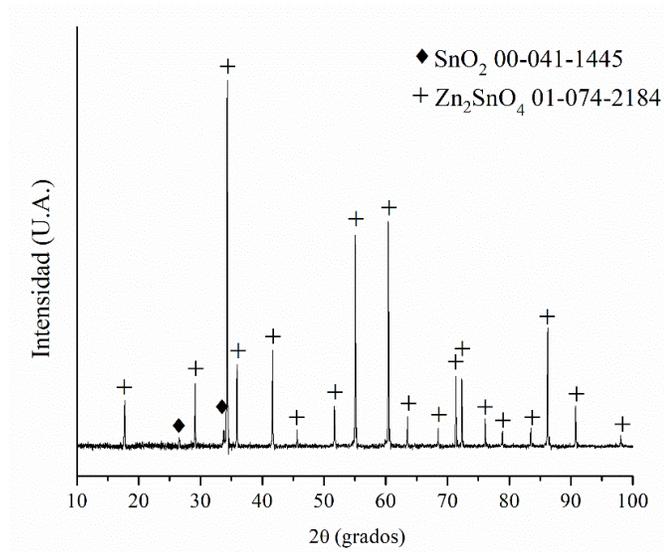
Los polvos activados mecánicamente durante 180 min fueron analizados en un equipo simultaneo SDT 650 TA Instruments. Los resultados pueden ser apreciados en la figura 4.16. Se observa que la muestra pierde alrededor de 1,50% en masa antes de los 300°C. Esta reducción de masa, como fue discutido anteriormente, estaría vinculada con la pérdida de agua molecular del ZnO. Adicionalmente, se aprecia una reacción endotérmica localizada entre 1000 y 1350°C.

Figura 4.16 Flujo de calor y cambio de masa de la muestra activada mecánicamente durante 180 min.



Para establecer la naturaleza de estos eventos, la muestra activada mecánicamente fue analizada mediante difracción de rayos X. Los resultados pueden ser apreciados en la figura 4.17. Se observa una gran formación de  $Zn_2SnO_4$  y una mínima contaminación de  $SnO_2$ . Lo anterior se debe a la reducción de la contaminación por Fe y a la pérdida de estequiometría de la reacción mencionada en la hipótesis debido a la presencia de agua en la estructura del ZnO. Al comparar los difractogramas de rayos X de la muestra sin activación mecánica y la muestra activada durante 180 min en un molino SPEX, se aprecia una menor intensidad relativa de la fase  $SnO_2$  en la muestra sometida a molienda, lo cual nos entrega un indicio del efecto positivo de la activación mecánica sobre la formación del  $Zn_2SnO_4$ . En este sentido se recomienda en trabajos futuros realizar tratamientos a menor temperatura, de modo de determinar si es factible disminuir la temperatura de formación del  $Zn_2SnO_4$ .

Figura 4.17 Fases presentes del estanato de zinc en un tiempo de 180 min de activación mecánica en un molino Spex y luego de un tratamiento de calorimetría.



### 4.3 Objetivo específico n°3: “Estimar los costos de producción a nivel laboratorio de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> mediante la ruta de síntesis propuesta”

#### 4.3.1 Costos aproximados para la producción del Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>

A continuación, se aprecia los valores aproximados para obtener 100g de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> a través de activación mecánica y tratamiento térmico, utilizando un molino E-Max y un molino SPEX. Para mayor detalle de los cálculos vea Anexo I.

Tabla 4.3 Costo aproximado en CLP para obtener 100g de  $Zn_2SnO_4$  con distintos tiempos de activación mecánica en un molino E-Max.

| Tiempo (min)                           | 30      | 60      | 90      | 180     |
|--|---------|---------|---------|---------|
| 30 bolas de 9,0 mm (CLP.)              | 5.400   | 5.400   | 5.400   | 5.400   |
| Polvos de ZnO (CLP)                    | 25.012  | 25.012  | 25.012  | 25.012  |
| Polvos de $SnO_2$ (CLP)                | 26.784  | 26.784  | 26.784  | 26.784  |
| Electricidad molienda (CLP)            | 75.170  | 150.340 | 225.510 | 451.030 |
| Electricidad tratamiento térmico (CLP) | 6.809   | 6.809   | 6.809   | 6.809   |
| Total (CLP)                            | 139.175 | 214.345 | 289.515 | 515.035 |

Tabla 4.4 Costo aproximado en CLP para obtener 100g de  $Zn_2SnO_4$  con distintos tiempos de activación mecánica en un molino SPEX.

| Tiempo (min)                           | 30     | 60     | 90     | 180     |
|--|--------|--------|--------|---------|
| 30 bolas de 9,0 mm (CLP)               | 5.400  | 5.400  | 5.400  | 5.400   |
| Polvos de ZnO (CLP)                    | 25.012 | 25.012 | 25.012 | 25.012  |
| Polvos de $SnO_2$ (CLP)                | 26.784 | 26.784 | 26.784 | 26.784  |
| Electricidad molienda (CLP)            | 11.160 | 22.300 | 33.460 | 66.920  |
| Electricidad tratamiento térmico (CLP) | 6.809  | 6.809  | 6.809  | 6.809   |
| Total (CLP)                            | 75.165 | 86.305 | 97.465 | 130.925 |

En la tabla 4.3 y 4.4 se puede observar que a medida que el tiempo de activación mecánica va aumenta su costo de producción igual lo va haciendo, debido al incremento del consumo de energía. Si realizamos una comparación entre los costos al utilizar el molino E-Max y el SPEX podemos apreciar que el costo producción es mayor en el E-Max, por lo que en el punto de vista económico es más conveniente el molino Spex debido a que tiene un menor consumo de energía.

En relación con los costos de producción del  $Zn_2SnO_4$ , no fue posible realizar una comparación con valores de mercado, debido a que no se encontraron antecedentes de producción de este compuesto químico a nivel industrial para su comercialización.

## 5. CAPITULO V CONCLUSIÓN

En este presente trabajo se estudió el efecto de la activación mecánica sobre la obtención del  $Zn_2SnO_4$ , obteniendo las siguientes conclusiones:

En relación con el efecto del tiempo de activación mecánica sobre la evolución microestructural de los polvos, se determinó que la energía suministrada durante la molienda realizada en el molino E-Max, fue lo suficientemente alta para propiciar la aparición del  $Zn_2SnO_4$  a temperatura ambiente. En este sentido, la cantidad relativa del  $Zn_2SnO_4$  en los polvos aumentó con el incremento del tiempo de molienda. Adicionalmente, se observó una mayor velocidad conminución del ZnO respecto del  $SnO_2$ , lo cual podría estar asociado a la menor dureza del ZnO. Finalmente se detectó una alta contaminación por Fe (17,8% Fe en los polvos molidos 180 min) producto del desgaste del contenedor y los medios de molienda.

A diferencia de lo acontecido en el molino E-Max, la activación mecánica realizada en el molino SPEX, no propicio la aparición del  $Zn_2SnO_4$ . Sin embargo, la contaminación por Fe se redujo (0,08% Fe en los polvos molidos 180 min) ostensiblemente debido a que el contenedor que utiliza este molino está constituido por WC.

En relación con la evolución morfológica de los polvos durante el proceso de activación mecánica realizada en un molino E-Max, se determinó que durante los primeros tiempos de molienda se produce una aglomeración de los polvos. En este sentido, el  $D_{50}$  aumento desde 3,68  $\mu m$  a 19,01  $\mu m$  durante los primeros 30 min de molienda. Posterior a este tiempo, el  $D_{50}$  no sufrió modificaciones apreciables. En este proceso, los polvos pasan de una morfología poliédrica a una morfología más redondeada producto de los diversos procesos de fractura a que están expuestos.

Con relación a la cinética de formación térmica del  $Zn_2SnO_4$ , se determinó que la activación mecánica realizada en el molino E-Max, no promueve la formación de  $Zn_2SnO_4$  bajo condiciones ensayadas. Lo anterior se debería principalmente a la presencia de Fe debido al desgaste de los medios de molienda. Se plantea que el Fe presente en los polvos activados mecánicamente, se oxida en una primera etapa del tratamiento térmico, para luego reaccionar e incorporarse en la estructura del  $Zn_2SnO_4$ , formando  $Fe_{2,5}Sn_{0,5}O_4$ .

Se determino que ZnO inicial contiene en su estructura aproximadamente 1,5% de H<sub>2</sub>O. Lo anterior debe ser considerado, de modo de asegurar la estequiometria de formación del Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>.

En este sentido, se recomienda en trabajos futuros realizar la activación mecánica en un molino SPEX de modo de reducir la contaminación por Fe y efectuar los tratamientos térmicos a menor temperatura, de modo de determinar si es factible disminuir la temperatura de formación del Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. Adicionalmente, se recomienda estudiar las propiedades fotocatalíticas del compuesto Fe<sub>2,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub>.

En cuanto a la evolución de los costos de producción, se estimó que a nivel de laboratorio producir 100 g de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> mediante 30 min de activación mecánica y tratamiento térmico tiene un costo de 139.175 CLP si se utiliza un molino E-Max y de 75.165 CLP si se utiliza un molino SPEX. La diferencia de costos radica principalmente en mayor potencia eléctrica del molino E-Max.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar, C. J., Ochoa, Y. H., & Rodríguez, J. E. (2012). Obtención de óxido de estaño en el sistema  $\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ : *LatinAm.Metal.Mat*, 11.
- Aguilar, N. P. (2022). *Microscopía Electrónica de Barrido*. Obtenido de Cimav unidad Monterrey: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
- Altuzarra, O. (2022). *Sinterización*. Obtenido de Universidad del país vasco: [https://www.ehu.eus/manufacturing/docencia/993\\_ca.pdf](https://www.ehu.eus/manufacturing/docencia/993_ca.pdf)
- Atria innovation. (24 de Agosto de 2020). *Microscopía electrónica de barrido (SEM), ¿para qué me sirve?* Obtenido de Atria innovation: <https://www.atriainnovation.com/microscopia-electronica-de-barrido-sem-utilidades/>
- Baláz, P. (1996). Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated gale. *Hydrometallurgy* 40, 359-368.
- Baláz, P. (2003). Mechanical activation in hydrometallurgy. *Int. J. Miner. Process.* 72, 341-354.
- Baruah, S., & Dutta, J. (2011). *Nanoestructuras de estanato de zin: cultivo de un semiconductor de gran utilidad*. Obtenido de Science: <http://es.scienceaq.com/nanotechnology/1003092434.html>
- Blasco, P. (2022). *Termogravimetría/TG-ATD/TG-Espectrometría de masas/TG-DSC*. Obtenido de Universidad de alicante: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis-termico/termogravimetria-tg-dsc-y-tecnicas-acopladas-de-analisis-de-gases-ega.html>
- Boldyrev, V. (1986). Mechanical activation of solid and its application to technology. *J. Chim.Phys* 83, 821-829.
- Brida, D., Fortunato, E., Ferreira, I., Aguas, H., & Martins, R. (2002). No-Cryst. Sólidos.
- Cabezas, E. A. (2017). *“Diseño y construcción de un molino de bolas para aplicaciones de pulvimetalurgia en los laboratorios de ingeniería mecánica de la facultad de ingeniería civil y mecánica de la universidad técnica de Ambato”*. Ambato. Ecuador.
- Castroviejo, M. (17 de mayo de 2021). *Difracción de Rayos X de polvos (DRX-P)*. Obtenido de Universidad de Burgos: <https://www.ubu.es/parque-cientifico->

tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/rayos-x/difraccion-de-rayos-x-de-polvo-drx-p

- Cerón , N. M., & Esquivel, M. R. (2009). Etapas de molienda reactiva en la síntesis de intermetálicos aplicados a compresión térmica de hidrógeno. *Segundo Congreso Iberoamericano Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía*. Bariloche, Argentina.: Hyfunsen.
- Díaz Dlegado, R. (2002). *tin oxide gas sensors: An electrochemical approach*. Obtenido de Tesis doctorales en Xarxa: <https://tdx.cat/handle/10803/2743#page=1>
- Fernández, J., Rodríguez, J., Caballero, A., Villegas, M., Durán, P., & Moure, C. (16 de 01 de 2004). *Consejo superior de investigaciones científicas Serrano, España*. Obtenido de [https://Procedimiento para la obtencion de oxido de cinc con aditivos para la fabricacion de ceramicas no ohmicas: https://www.researchgate.net/publication/39389359\\_Procedimiento\\_para\\_la\\_obtencion\\_de\\_oxido\\_de\\_cinc\\_con\\_aditivos\\_para\\_la\\_fabricacion\\_de\\_ceramicas\\_no\\_ohmicas](https://Procedimiento para la obtencion de oxido de cinc con aditivos para la fabricacion de ceramicas no ohmicas: https://www.researchgate.net/publication/39389359_Procedimiento_para_la_obtencion_de_oxido_de_cinc_con_aditivos_para_la_fabricacion_de_ceramicas_no_ohmicas)
- guíalab. (16 de junio de 2018). *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*. Obtenido de guíalab: <https://www.guialab.com.ar/notas-tecnicas/calorimetria-diferencial-de-barrido-dsc/>
- Guzmán, D., Ordoñez, S., Aguilar, C., Rojas, P., Serafini, D., Silva, W., & Diaz, C. (2010). Sulphuric acid leaching of mechanically activated chalcopyrite. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia 5G.*, 32-39.
- Hernández, P. E., López, C. M., & Farías, L. (2017). *Factors of influence in the Mechanical Activation of Materials*. México: Journal bioprocess and chemical technology.
- Ibrahim, S., & El-boulos, A. (2010). Effect of intensive mechanical stress on phosphate chemistry as a way to increase its solubility for fertilizer application. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 44, 79-92.
- Ivetić, T. (2018). Zinc-Tin-Oxide-based porous ceramics: structure, preparation and properties. *Recent advances in porous ceramics*.
- kumar seth, P. (2015). *Síntesis de Polvo de Estannato de Zinc por Ruta de Estado Sólido y Método de síntesis de sales fundidas y su caracterización*. Rourkela.

- Laboratoriumdiscounter. (2022). *Laboratoriumdiscounter*. Obtenido de  
Laboratoriumdiscounter: <https://www.laboratoriumdiscounter.nl/es/quimicos/a-z/t/oxido-de-estano-iv/>
- Martin Del Campo, A. M. (2022). *Aleado mecánico*. Obtenido de Monografias:  
<https://www.monografias.com/trabajos11/alme/alme>
- Marven Panalytical. (2022). *Distribución láser (LD, por su sigla en inglés)*. Obtenido de  
Malvern Panalytical:  
<https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/laser-diffraction#:~:text=La%20difracci%C3%B3n%20l%C3%A1ser%20es%20una,di%C3%A1mico%20desde%20submicrom%C3%A9trico%20hasta%20milim%C3%A9trico.>
- Marven Panalytical. (2022). *Polvos metálicos*. Obtenido de Marven Panalytical:  
<https://www.malvernpanalytical.com/es/industries/metals/metal-powders>
- Matínez, J., Flores, A., Reyes, D., Vigueras, E., & García, I. (2022). Síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica. En G. M. Enrique Vigueras Santiago, *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (págs. 201-238). Barcelona, España.: OmniaScience.
- mercado libre. (octubre de 2022). *mercado libre*. Obtenido de  
[https://articulo.mercadolibre.cl/MLC-540599463-bolas-de-acero-reemplazo-de-bolas-de-rodamiento-de-9mm-\\_JM](https://articulo.mercadolibre.cl/MLC-540599463-bolas-de-acero-reemplazo-de-bolas-de-rodamiento-de-9mm-_JM)
- Mereu, R. A., Donne, L. A., Trabattoni, S., Acciarri, M., & Binnetti, S. (2015). Comparative study on structural, morphological and optical properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin films prepared by r.f. sputtering using Zn and Sn metal targets and ZnO–SnO<sub>2</sub> ceramic target. *ELSERVIER*, 112-117.
- Muhammad Arif Rizaa, Y. I. (2021). Hygroscopicity Enhancement of Low Temperature Hydrothermally Synthesized Zinc Oxide Nanostructure with Heterocyclic Organic Compound for Humidity Sensitization. En Y. I. Muhammad Arif Rizaa, *sensors and actuators B: Chemical* (pág. volumen 345). Board.

- Naupa, A. R., Gómez, M. M., & Solís, J. L. (2010). Síntesis hidrotérmica del estannato de cinc ( $Zn_2SnO_4$ ). *Per. Quím. Ing. Quím.*, 21-25.
- Nikolic', N., Srec'kovic, T., & Ristic', M. M. (2000). The influence of mechanical activation on zinc stannate. *ELSEVIER*, 1-2.
- Pérez Tobarda, J., Gallego, J., Stiven Roman, W., & Riascos Landázuri, H. (septiembre de 2008). *Películas nanoestructuradas de óxido de zinc (ZnO)*. Obtenido de Universidad tecnologica de Pereira: <https://www.redalyc.org/pdf/849/84920503076.pdf>
- Pourghahramani, P., & Forssberg, E. (2007). Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate. *Int. J. Miner. Process*, 82, 96-105.
- Ramírez, A. S. (febrero de 2020). "*Depósito de películas delgadas de ZTO (estannato de zinc) para su aplicación en el proceso fotocatalítico de producción de hidrógeno*". México: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN. Obtenido de <http://eprints.uanl.mx/20026/1/1080313955.pdf>
- Ren, R., Yang, Z., & Shaw, L. (2002). Synthesis of nanostructured silicon carbide through an integrated mechanical and thermal activation process. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 819-827.
- Rentería, J. J. (2008). *Rediseño y construcción de un molino tipo atritor*. Obtenido de Universidad autonoma de occidente: <https://www.yumpu.com/es/document/read/14685090/redisenoy-construccion-de-un-molino-atritor-cenm>
- RESTCH. (2022). *RESTCH*. Obtenido de <https://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-de-bolas/emax/funcionamiento-caracteristicas/>
- Schulz , B. (2003). *Universidad de Santiago de Chile*. Obtenido de Capítulo 22: Pulvimetalurgia: <https://metalurgia.usach.cl/sites/metalurgia/files/documentos/capitulo22.pdf>
- Sigma-aldrich. (2022). *Óxido de estaño*. Obtenido de Sigma-aldrich: <https://www.sigmaaldrich.com/CL/es/product/aldrich/244651>
- Suryanarayana, C. (2004). Mechanical alloying and milling. *New York: Marcel Dekker*.

- Techcorp. (2022). *Difracción de rayos X (XRD)*. Obtenido de TECHCORP: <https://www.techcorp.cl/products-category/xrd/difraccion-de-rayos-x-xrd/>
- Vaquero, B. C. (2011). *Síntesis y carecterización de los sistemas  $Eu_2O_3$  y  $Gd_2O_3$  por molienda mecánica* . Obtenido de Universidad Carlos III de Madrid: [https://e-archivo.uc3m.es/bitstream/handle/10016/13051/PFC\\_Beatriz\\_Campos\\_Vaquero.pdf?sequence=1&isAllowed=y#:~:text=La%20molienda%20mec%C3%A1nica%20es%20un,y%20se%20vuelve%20a%20soldar.](https://e-archivo.uc3m.es/bitstream/handle/10016/13051/PFC_Beatriz_Campos_Vaquero.pdf?sequence=1&isAllowed=y#:~:text=La%20molienda%20mec%C3%A1nica%20es%20un,y%20se%20vuelve%20a%20soldar.)
- Villar, C. M. (2013). Pulvimetalurgia, en busca de nuevos materiales. *Metal Actual*, 4-9.

## 7. ANEXO

### 7.1 ANEXO I

#### 7.1.1 Cálculos para obtener costos de producción para obtener 100g de $Zn_2SnO_4$

Para calcular el costo de la energía consumida se utilizara el valor de 4.849 CLP/KWh empleado por CGE (emelat) en Copiapó, octubre del 2022.

#### 7.1.2 Cálculos para obtener costos del molino E-Max

El molino E-Max tiene una potencia de 3,1 KW (RESTCH, 2022).

Tabla 7.1 Costo de energía consumida de un molino E-Max en distintos tiempos de uso

|                         |       |        |        |        |
|-------------------------|-------|--------|--------|--------|
| Tiempo (min)            | 30    | 60     | 90     | 180    |
| Tiempo (horas)          | 0,5   | 1      | 1,5    | 3      |
| Potencia (KW)           | 3,1   | 3,1    | 3,1    | 3,1    |
| Energía consumida (KWh) | 1,55  | 3,10   | 4,65   | 9,30   |
| Costo total (CLP/KWh)   | 7.517 | 15.034 | 22.551 | 45.103 |

#### 7.1.3 Cálculos para obtener costos del molino SPEX

El molino SPEX tiene una potencia de 230 W (Matínez, Flores, Reyes, Viguera, & García, 2022)

Tabla 7.2 Costo de energía consumida de un molino SPEX en distintos tiempos de uso

|                         |      |       |       |       |
|-------------------------|------|-------|-------|-------|
| Tiempo (min)            | 30   | 60    | 90    | 180   |
| Tiempo (horas)          | 0,5  | 1     | 1,5   | 3     |
| Potencia (KW)           | 0,23 | 0,23  | 0,23  | 0,23  |
| Energía consumida (KWh) | 0,11 | 0,23  | 0,34  | 0,69  |
| Costo total (CLP/KWh)   | 558  | 1.115 | 1.673 | 3.346 |

#### 7.1.4 Cálculos para obtener costos del horno SDT650 TA Instruments

El horno SDT650 TA Instruments posee una potencia de 1200 W, según especificaciones del equipo en laboratorio.

Tabla 7.3 Costo de energía consumida del horno SDT650 marca TA Instruments

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| Tiempo (min)            | 70    |
| Tiempo (horas)          | 1,17  |
| Potencia (KW)           | 1,2   |
| Energía consumida (KWh) | 1,404 |
| Costo total (CLP/KWh)   | 6.809 |

#### 7.1.5 Cálculos de costos de bolas

El valor de 100 bolas es de 18.000 CLP (mercado libre, 2022)

Tabla 7.4 Costo de bolas para obtener 100 g de  $Zn_2SnO_4$

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| Masa de 30 bolas experimental (g) | 105   |
| Masa muestra con 30 bolas (g)     | 5,25  |
| Costo para 100 g de muestra (CLP) | 5.400 |

### 7.1.6 Costo de la materia prima

Como materia prima se utilizó ZnO con un valor de 48.100 CLP y  $SnO_2$  con un valor de 55.800 CLP (Sigma-aldrich, 2022).

Tabla 7.5 Peso molecular de los elementos de la materia prima

| Elementos              | Zn    | Sn     | O     |
|------------------------|-------|--------|-------|
| Peso molecular (g/mol) | 65.38 | 118,71 | 15,99 |

Tabla 7.6 Costo total materia prima ZnO y  $SnO_2$

| Compuesto                                     | ZnO   | 2ZnO   | $SnO_2$ | $Zn_2SnO_4$ |
|---|-------|--------|---------|-------------|
| Peso molecular (g/mol)                        | 81,37 | 162,74 | 150,69  | 313,43      |
|   | -     | 0,5192 | 0,4808  | -           |
| Masa materia prima para 5.25 g de muestra (g) | -     | 2,7259 | 2,5241  | -           |
| Masa materia prima para 100 g de muestra (g)  | -     | 52     | 48      | -           |
| Costo total (CLP)                             | -     | 25.012 | 26.784  | -           |