



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO-CuO OBTENIDAS A PARTIR DE LA
RECUPERACIÓN DE CHATARRA DE Zn Y Cu.**

TESIS

para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

presenta
FERNANDO DAMIÁN BARAJAS GODOY
Ingeniero Químico

Asesora de Tesis:
María Ilya Espitia Cabrera
Doctora en Ciencia Químicas

Co-asesora
María Eugenia Contreras García
Doctora en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Morelia, Michoacán, Septiembre del 2015

AGRADECIMIENTOS

Agradezco todo el apoyo y las facilidades con que conté a largo de la realización de esta tesis a mi asesora: la Dra. María Ilya Espitia Cabrera y mi coa-asesora: la Dra. María Eugenia Contreras.

Al CONACYT por otorgarme la beca que fue fundamental para continuar con mi preparación académica y realizar este importante logro en mi vida.

Le agradezco a mi Madre J. María Godoy Cervantes† y a la vez aprovecho para dedicarle esta tesis porque gracias a sus consejos me orientó y me motivó a no conformarme y luchar por mis metas. A mi Esposa Mine y mis hijos Fer y Dieguin, a mis hermanos: Edith, Norma, Hugo y Paty por su apoyo, paciencia y tolerancia.

Agradezco al Dr. Pascual Bartolo Pérez que me recibió en el CINVESTAV-IPN para realizar parte de la caracterización de este trabajo.

Agradezco al Dr. Mauricio Martínez por haberme dado las facilidades en el laboratorio de óptica para la caracterización en el espectrofotómetro.

RESUMEN

PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO-CuO OBTENIDAS A PARTIR DE LA RECUPERACIÓN DE CHATARRA DE Zn Y Cu.

El reciclaje es una estrategia empleada para coadyuvar a la prevención de la contaminación, que desde hace tres décadas logró mayor importancia en la incorporación a las actividades cotidianas y productivas del ser humano. En el presente trabajo se investigó y se desarrolló una ruta de síntesis para reciclar el zinc y el cobre a partir de chatarra y convertirlo en un material de mayor valor agregado, previniendo los impactos ambientales que implica el uso de materias primas vírgenes desde su obtención hasta su transformación en la obtención de películas de ZnO. A partir del zinc y cobre recuperados se aplicó la técnica de inmersión y se obtuvieron películas delgadas de nanopartículas de ZnO-CuO con propiedades ópticas tales que permitan su aplicación en la región del espectro electromagnético del ultravioleta cercano al visible. Se realizó un diseño experimental 2^k de acuerdo al cual se investigó el efecto de tres factores: T (tiempo de inmersión), n (el número de inmersiones) y C (concentración del baño) sobre la variable de salida E_g (ancho de banda de energía prohibida). El metal residual se caracterizó por la técnica de microscopía electrónica de barrido, los resultados obtenidos indican que en su mayoría se tiene cobre y zinc, siendo la composición promedio 63% y 33% respectivamente. La recuperación del zinc y cobre se realizó por digestión ácida, luego por tratamiento alcalino se obtuvo un precipitado que se empleó en una solución alcohol-agua en una cuba de inmersión en la que se sumergió el sustrato sobre el cual se depositó el recubrimiento, finalmente se aplicó un tratamiento térmico para obtener las películas delgadas de nanopartículas de ZnO-CuO, estas películas se caracterizaron por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos-x de bajo ángulo (DRXBA), microscopía electrónica de fuerza atómica (MFA), espectroscopía de foto electrones de rayos-x (EFE) y espectrofotometría UV-vis (EUV-vis). Los resultados de DRXBA y EFE demostraron que se obtuvieron películas cristalinas constituidas por el compuesto ZnO-CuO en las cuales están presentes las fases Zincita y Tenorita cuyas energías de enlace corresponden a los estados de oxidación del zinc en el ZnO y el cobre en el CuO. Los análisis por MEB revelaron que se tiene un material nano estructurado de aglomerados de partículas con una morfología esférica cuyo tamaño se encuentra en el rango de los 38nm a 44nm, un valor ligeramente menor al valor típico para este tipo de materiales sintetizado por la técnica sol-gel. Se demostró por la técnica de MFA que la película es homogénea, no presenta fracturas y de baja rugosidad con una topografía de pocas crestas segregadas entre si, estas características son particularmente importantes si se desea obtener absorción en el rango donde se manifiesta el paso del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción ya que cuando la película presenta una elevada densidad de fronteras de grano ocurre la dispersión de la luz impidiendo la absorción de fotones necesarios para alcanzar la energía mínima requerida del ancho de banda de energía prohibida. Los resultados del ancho de banda de energía prohibida se calcularon a partir de los datos del espectro de absorbancia, encontrándose que las películas obtenidas del baño de inmersión con la mayor concentración presentaron un valor de E_g menor al de aquellas donde se empleó un baño con la menor concentración de acuerdo al diseño experimental. El análisis de varianza reveló que la interacción de los factores n y C tienen un efecto significativo sobre E_g y que individualmente el factor C tiene un efecto significativo mayor que T y n por si solos. Los valores de E_g se encuentran en el rango de los 2.99eV a 3.36eV por lo que estas películas podrían ser aplicadas potencialmente en pruebas de fotocatalisis.

Palabras clave: Reciclaje, Zinc/Cobre, Película delgada, ZnO-CuO, Bandgap.

ABSTRACT

ZnO-CuO THIN FILMS OBTAINED FROM THE RECOVERY OF Zn AND Cu SCRAP

The recycling is a strategy used to contribute to the prevention of the pollution, which for three decades achieved major importance in the incorporation to the daily and productive activities of the human being. In the present work it was investigated a route of synthesis developed to recycle zinc and copper from scrap and to turn it into a material of major added value, preventing negative environmental impacts that the use of virgin raw materials involves from its obtaining up to its transformation into ZnO thin films. From the zinc and copper recovered, the dip coating technique was applied and there were obtained ZnO-CuO's thin films nanoparticles by such optical properties that allow its application in the region of the electromagnetic spectrum of the ultraviolet near to the visible. An experimental design fulfilled 2^k in agreement to which there was investigated the effect of three factors: T (time of dip coating), n (the number of dips) and C (concentration of the bath) on the out put variable E_g (band gap). The residual metal was characterized by the scanning electron microscopy, the obtained results indicate that mainly copper and zinc is it had, being the average composition 63 % and 31 % respectively. The recovery of the zinc and copper was realized by digestion acid, then by alkaline treatment there was obtained a precipitate that used in a solution alcohol-water in a bath of dipping in which there were submerged the substratum on which will coated, finally it was annealed to obtain the ZnO-CuO thin films nanoparticles, these thin films were characterized for the electro microscopy scanning (SEM), small angle X-ray diffraction (SAXS), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-vis spectrophotometry (UV-vis). The results of SAXS and XPS demonstrated that there were obtained crystalline thin films constituted by the composite ZnO-CuO in which there are present the phases Zincita and Tenorita whose binding energies correspond to the oxidation states of zinc in the ZnO and copper in the CuO. The analyses from SEM revealed that this material is it nanostructured of agglomerates of particles by a spherical morphology which size is in the range of 38nm to 44nm, a value lightly minor to the typical value for this type of materials synthesized by the sol-gel technique. There was demonstrated for by AFM that the thin films are homogeneous, it does not present fractures and of low ruggedness with a topography of few combs segregated among, these characteristics are particularly important if one wants to obtain absorption in the range where demonstrates the step of the electron of the valence band to conduction band since when the thin film presents a high density of grain edges the dispersion of the light happens preventing the absorption of necessary photons to reach the band gap energy. The band gap results were calculated from the spectrum of absorbance, thinking that the thin films obtained of the dipping bath with the major concentration presented a value of E_g minor to of those where the dipping bath was used by the minor concentration of agreement to the experimental design. The analysis of variance revealed that the interaction of the factors n and C have a significant effect on E_g and that individually the factor C has a significant major effect that T and n for if alone. The values of E_g they are in the range of them 2.99eV to 3.36eV by what these thin films might be applied potentially in tests of photocatalysis.

ÍNDICE

	Pag.
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	v
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 OBTENCION DEL ZnO.	1
1.1.1 FUENTES DE OBTENCIÓN DE Zn	1
1.1.2 OBTENCIÓN DEL Zn A PARTIR DE WURTZITA	3
1.1.3 OBTENCIÓN DE ZnO A PARTIR DE SALES ORGANOMETÁLICAS	5
1.1.4 OBTENCIÓN DE ZnO A PARTIR DE METAL RESIDUAL	5
1.1.5 EL USO DEL ZnO Y OTROS SEMICONDUCTORES EN EL APROVECHAMIENTO DE LA ENERGÍA SOLAR.	7
1.1.6 OTRAS APLICACIONES DEL ZnO	8
II. MARCO TEÓRICO	9
2.1 PROPIEDADES DEL ZnO	9
2.1.1 BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA.	10
2.2 PELÍCULAS DE ZnO	10
2.2.1 MÉTODOS POR LOS QUE SE HAN OBTENIDO PELÍCULAS DE ZnO	10
2.2.2 PROCESAMIENTO SOL-GEL	11
2.2.3 RECUBRIMIENTO POR INMERSIÓN (DIP-COATING)	11
III. ANTECEDENTES	14
IV. JUSTIFICACIÓN	19
V. HIPÓTESIS	20
VI. OBJETIVO	21
VII. METODOLOGÍA	22
7.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	22
7.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL I	22
7.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL II	26
7.4. EQUIPO PARA ANÁLISIS INSTRUMENTAL	28

	Pag.
VIII. RESULTADOS	30
8.1 CARACTERIZACIÓN DEL METAL RESIDUAL	30
8.2 CARACTERIZACIÓN DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	32
8.3 CARACTERIZACIÓN MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	36
8.4 CARACTERIZACIÓN MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA	39
8.5 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS-X	41
8.6 DETERMINACIÓN DEL ANCHO DE BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA	43
IX. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	47
X. CONCLUSIONES	52
XI. BIBLIOGRAFÍA	54
XII. ANEXOS	59
Participación en el 11°. Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales.	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.		Pag.
1	Etapas de reciclaje del Zn y obtención de ZnO a partir de chatarra fundida a escala industrial [15]	2
2	La estructura wurtzita consiste de dos estructura hcp compenetradas, cada una con átomos diferentes[42]	3
3	Vistas de la estructura del ZnO. A la izquierda vista en perspectiva, a la derecha vista a lo largo del eje c.[2]	9
4	Etapas en la aplicación de un recubrimiento por inmersión [22]	12
5	a) ZnO, 896.73nm, b) ZnO-TiO ₂ , 890.49nm [4]	14
6	Polvo de ZnO: arriba SGS y abajo SGC [6]	15
7	Partículas de ZnO: a) SGS y b) SGC [6]	16
8	Patrón de difracción del nanocompósito ZnO-CuO, precursores: AcZn y AcCu, por sol-gel. [41]	17
9	Micrografía MEB del nanocompósito de ZnO-CuO, precursores AcZn y AcCu, por sol-gel. [41]	18
10	Espectros de absorbancia del nanocompósito ZnO-CuO a) 350°C, b) 450°C, c) 550°C. [41]	18
11	a) Chatarra de carburador, b) Despiece del carburador, c) Limpieza con carda, d) Esquirlas de las láminas, e) Piezas limpiadas en sonicador, f) Limadura de chatarra.	23
12	a) Digestión del metal en medio ácido, b) Solución resultante de la digestión.	24
13	Diagrama de flujo: recuperación de Zn/Cu y síntesis de películas delgadas de ZnO-CuO.	25
14	Secuencia en la síntesis de películas delgadas del ZnO	27

Fig.	Pag.
15 Micrografías EDS: muestra de chatarra de Zn y Cu.	30
16 Mapeo general por MEB de la muestra de chatarra de Zn y Cu.	31
17 Micrografía del metal residual, mapeo de: a) Zinc y b) Cobre.	32
18 Micrografías de limadura de metal residual: a) muestra empleada en el mapeo y b) limadura de 82 μm .	31
19 En la parte superior: FZnO/CuO180/4xca, en la parte inferior difractograma del sustrato.	33
20 Patrón de difracción del ZnO, las líneas rojas corresponden a las señales de la Zincita.	35
21 Micrografías de a) FZnO40/1xcb y b) FZnO180/4xca.	36
22 Espectro EDS: a) FZnO40/1Xcb y b) FZnO180/4Xca	37
23 Tamaño de partícula y espesor de: a) y b): FZnO180/4xca; c) y d) FZnO/CuO180/4xca.	38
24 Imágenes de MFA. FZnO/CuO40/1xcb	39
25 Perfiles de rugosidad de FZnO/CuO40/1xcb.	40
26 Imágenes de MFA. FZnO40/1xcb.	40
27 Perfiles de rugosidad de FZnO40/1xcb	41
28 Espectro XPS a) FZnO180/4xca y b) FZnO/CuO180/4xca.	42
29 Espectros de alta resolución: a) capa 2p del Zn para FZnO180/4xca, b) capa 2p del Zn y c) capa 2p del Cu para FZnO/CuO180/4xca.	43
30 Espectros de Transmitancia de películas de: a) y b) de ZnO; c) y d) de ZnO/CuO.	44
31 Espectros de Absorbancia de películas de a) y b) ZnO; c) y d) ZnO/CuO.	45

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Pag.
1	Matriz conceptual 2^k con tres tratamientos: T, n, C, y una variable de respuesta: E_g .	22
2	Relación de muestras sintetizadas a partir de chatarra de Zn y Cu.	26
3	Relación de muestras sintetizadas a partir de AcZn.	28
4	Composición porcentual del metal residual.	30
5	Identificación de los picos más intensos de las fases Tenorita y Zincita.	33
6	Resumen de los ángulos 2θ cotejados con los datos de la carta cristalográfica de la Zincita y sus planos.	36
7	Resumen de cálculos del ancho de banda de energía prohibida.	46
8	Interacción de los factores A= t, B= n y C= C	47
9	Matriz general 2^k	48
10	Resultados de la variable de salida E_g	48
11	Tabla ANOVA para la interacción de los factores: T, n, C. $F(1,8,0.05)=5.32$	49

I.-INTRODUCCIÓN

1.1 OBTENCIÓN DE ZnO

1.1.1 FUENTES DE OBTENCIÓN DE Zn

La producción minera de Zn en el mundo llego a 4.371×10^6 TM en el primer cuatrimestre del año 2012, en Latinoamérica fue de 0.897×10^6 TM y en México de 0.223×10^6 TM. Para el año 2011 México registro un consumo de 0.211×10^6 TM lo cual representa el 33% del consumo en la región de Latinoamérica [13,14]. El zinc se puede reciclar completamente sin perder ninguna de sus propiedades físicas y químicas actualmente el 30% del zinc consumido se obtiene del reciclado y el 70 % restante es extraído de minas. El reciclaje del Zn a partir de la chatarra a nivel industrial se lleva a cabo en hornos de fundición donde el Zn se separa de los metales fundidos en una corriente gaseosa en forma de ZnO. El nivel de reciclaje esta aumentado a la par con el progreso en la tecnología de producción de zinc. Actualmente se recicla más del 90% del zinc disponible para reciclaje. Se obtienen 600,000 TM de zinc solo de latón reciclado y se espera que los desechos de acero protegidos con zinc destinados al reciclaje aumenten en un 50%. En la Figura 1 se presenta el diagrama esquemático de las diferentes etapas asociadas en el reciclaje del zinc básicamente se siguen dos rutas que dependen de la calidad de la chatarra por un lado se tiene el reciclaje a partir de la recuperación de chatarra de latón y por el otro el reciclaje a partir de la recuperación de la chatarra galvanizada. En la actualidad, los desechos pueden considerarse como una fuente de metales lo que hace más de tres décadas se planteaba sólo en términos de su disposición (almacenamiento definitivo de modo de no dañar el medio ambiente) actualmente se considera como una fuente de explotación de diversos materiales. Una gran cantidad de productos comerciales e industriales se fabrican a partir de materias recicladas, lo que reduce la utilización de los recursos naturales y el consecuente impacto ambiental para el planeta [15].

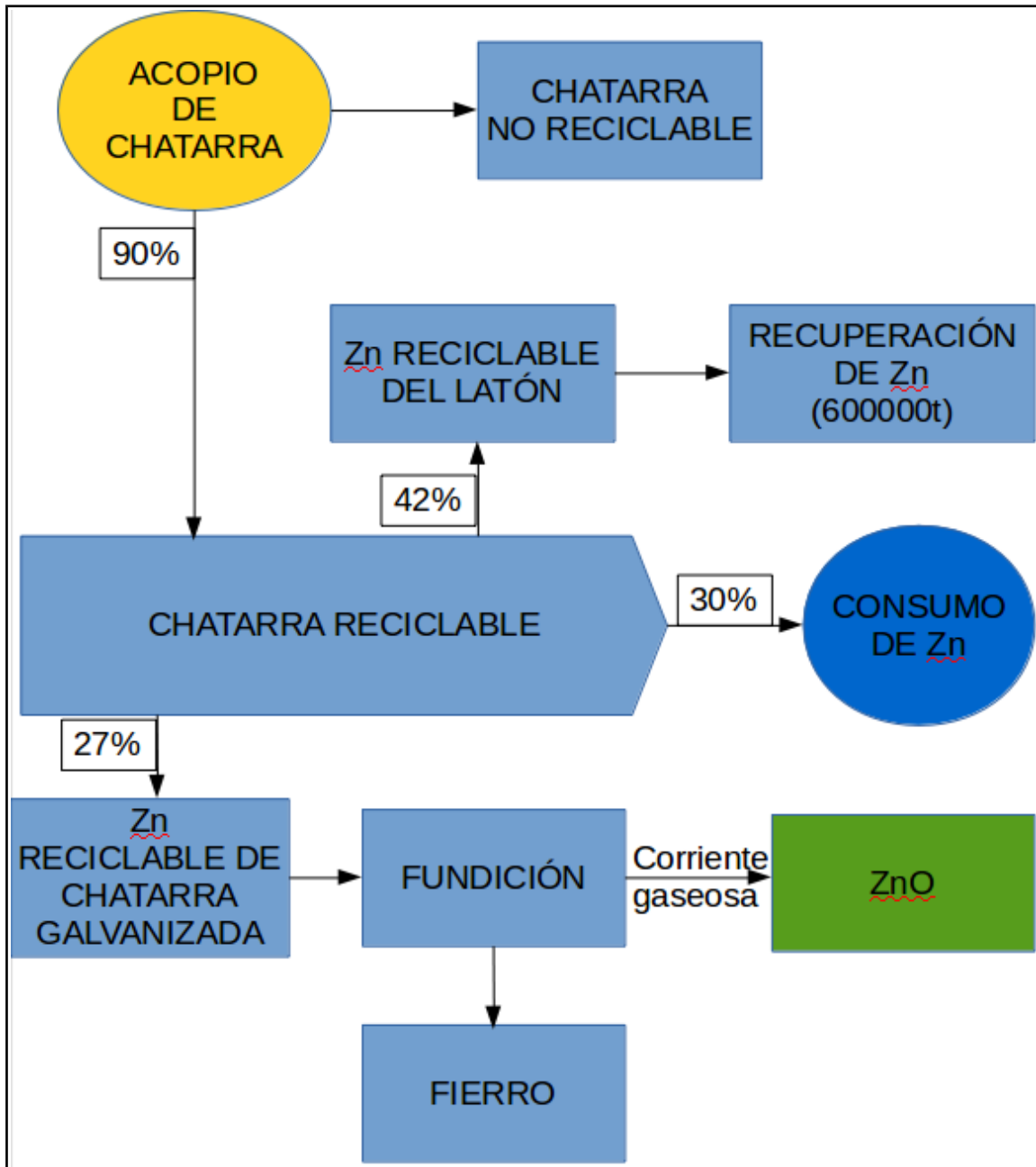


Figura.1.- Etapas de reciclaje del Zn y obtención de ZnO a partir de chatarra fundida a escala industrial [15]

Los desechos provenientes de productos de latón son los más usados para reciclar zinc, representando un 42% del total de zinc reciclado. Los residuos provenientes del galvanizado representan el 27% del total de zinc reciclado, luego con un 16% se encuentra los desechos de las piezas de zinc fundidas a presión, el polvo de zinc filtrado por los hornos de las acerías representa un 6% al igual que las chapas de acero y por último se encuentran los compuestos de zinc [15].

Los centros de acopio ubicados en la ciudad de Morelia, Mich. No cuentan con información acerca de la cantidad de metales galvanizados que ingresan a su negocio ya que para ellos tiene el mismo valor económico que el denominado “fierro viejo”. Señalan que son enviados a la ciudad de León o Celaya, Gto. Pero no precisan si en aquellos lugares son separados.

1.1.2 OBTENCIÓN DE ZnO A PARTIR DE WURTZITA

La wurtzita es un mineral que se encuentra en la naturaleza formando principalmente por ZnS aunque también se puede encontrar Fe y en menor proporción Cd y Pb en su composición. El nombre de este mineral se debe a su descubridor el químico francés Charles Adolphe Wurtz (1817–1884). La mayoría de semiconductores sólidos cristalizan en alguno de los tipos de las estructuras siguientes: diamante, zinc blenda, cloruro de sodio, cloruro de cesio, hexagonal estrechamente empaçado y wurtzita. En el caso del óxido de zinc éste cristaliza en una estructura del tipo wurtzita mostrada en la Figura 2.

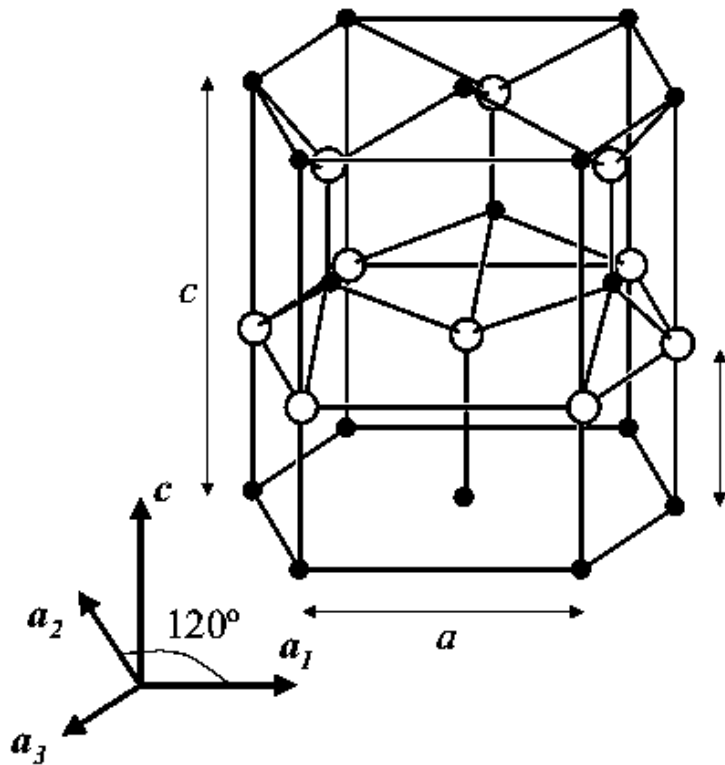


Figura 2.-La estructura wurtzita consiste de dos estructura hcp compenetradas, cada una con átomos diferentes[42].

Otros ejemplos de semiconductores que cristalizan en este mismo tipo de estructura son: CdS, ZnSe, ZnS y CdSe. Un compuesto con esta estructura cristalina consiste de dos celdas unitarias hexagonales estrechamente empacadas compenetradas, cada una con átomos diferentes, desplazada una de la otra a lo largo del eje z por $3/8c$ [42]. A escala industrial el ZnO es obtenido a partir de Zn refinado de la wurtzita, se produce por tres diferentes métodos: a) Método Francés (o indirecto), b) Método Americano (o directo) y c) Proceso por vía húmeda.

a) En el método Francés la materia prima es el Zn metálico con una pureza del 92 al 99.995 %, metal refinado, residuos metálicos y chatarra. Se funde, se vaporiza por ebullición y se oxida con exceso de aire, en estado vapor a óxido de zinc.

b) El método Americano consiste en partir de un material constituido por residuos que contienen ZnO el mineral se mezcla con un agente reductor (coque pulverizado) y se alimenta a un horno el Zn se reduce a una temperatura elevada (1000 °C, aprox.) a la vez que lo vaporiza, se inyecta aire sobre la superficie que oxida al Zn en fase vapor produciéndose óxido de zinc que es arrastrado por la corriente de aire saliente. El calentamiento se efectúa de forma directa en hornos rotatorios y hornos verticales, el óxido de zinc se enfría con un exceso de aire, y se separa de la mezcla de ZnO/aire en cámaras de sedimentación, en las que la distribución fraccionada de las partículas tiene lugar según su tamaño.

c) En el proceso por vía húmeda el material de partida es una disolución purificada de una sal de zinc (predominantemente ditionato, sulfato o cloruro), el hidróxido o carbonato se precipitan por la adición de álcalis y se separan de la disolución por filtración, finalmente el óxido de zinc se genera por la calcinación de tales hidróxidos o carbonatos de zinc.

En cualquiera de los 3 procesos el ZnO es captado en filtros de mangas después de enfriar el aire que lo arrastra, el producto se envasa como tal en forma pulverizada, en sacos o súper sacos, o se granula antes de ser envasado [2].

1.1.3 OBTENCION DE ZnO A PARTIR DE SALES ORGANOMETÁLICAS

A escala de laboratorio el ZnO se ha obtenido por la técnica sol-gel y en numerosos trabajos de investigación científica [4,6,8,11,41] se ha reportado la síntesis partiendo de sales organometálicas grado reactivo comercializadas por marcas como BAKER o Sigma Aldrich. Convenientemente por la vía de síntesis mencionada se tiene un amplio control desde la selección de los compuestos de partida, el tipo de solvente, además del tiempo de agitación, la relación molar de hidrólisis, el tiempo de envejecimiento y hasta las etapas de tratamiento térmico como lo es el secado y la calcinación para obtener propiedades particulares del producto deseado como polvo o película, pues no solo facilita la aplicación en un sustrato sino desde la síntesis se puede conseguir un dopaje o un compósito [22]. El acetato de zinc di-hidratado $((\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ es utilizado como sal precursora debido al hecho de que la hidrólisis de los grupos acetato son solubles en etanol y se descomponen fácilmente en compuestos volátiles durante el tratamiento térmico, la evaporación del solvente viene acompañada de reacciones de condensación resultando en la depositación de una película sólida sobre el sustrato [11]. La calcinación posterior conduce a la obtención del ZnO conformando una celda unitaria de empaquetamiento hexagonal cuya estructura es del tipo wurtzita [5].

1.1.4 OBTENCIÓN DE ZnO A PARTIR DE METAL RESIDUAL

En este trabajo se presenta la síntesis de ZnO para la preparación de una película delgada de ZnO-CuO a partir de la recuperación de chatarra de Zn y Cu fundamentado en los beneficios ambientales que representa el reuso y/o reciclado de la chatarra [15], de este modo en la sección V se plantea la hipótesis de valorar y caracterizar una muestra de chatarra de Zn y Cu a partir de la cual se llegue a obtener una película delgada con propiedades ópticas como las de aquellas películas obtenidas a partir de compuestos grado reactivo [4,6,8,11,41]. Así mismo en la sección de resultados se presenta la caracterización de las películas obtenidas tanto por la ruta Sol-Gel como por el tratamiento con álcali de una disolución ácida de zinc y cobre recuperado del metal residual. Hoy día la incorporación de una cultura orientada al reuso y el reciclaje de materiales está más integrada a la vida cotidiana

del ser humano en virtud de que, al reciclar materiales, se obtienen beneficios como:

- Prevención de la contaminación creada por la fabricación de productos nuevos o de materiales vírgenes.
- Ahorro de energía en la fabricación, transporte y desecho de productos.
- Reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, que contribuyen al cambio climático global.
- Conservación de recursos naturales como madera, agua, metales y combustible fósil.
- Reducir la necesidad de poner desechos en vertederos e incineradores, los cuales son caros de operar y mantener.
- Proteger y expandir los trabajos de fabricación y aumentar la ventaja competitiva.
- Ayudar a mantener el ambiente a las generaciones futuras.

Como lo señala la Agencia de Protección Ambiental (EPA : Environmental Protection Agency por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos de Norteamérica [40], sin embargo desde tiempos remotos en la historia del ser humano el reuso de materiales se ha practicado, los primeros hallazgos indican que el reciclaje inicio al rededor del año 400 a.c., el nivel de importancia que se le ha dado varía de acuerdo a las circunstancias de diversos acontecimientos históricos en la vida del ser humano, antes de la Revolución Industrial resultaba más atractivo reusar materiales que fabricarlos debido a que la producción en masa no se dominaba, no fue sino hasta después de 1800 que resulto más barato y conveniente comprar productos nuevos que reutilizar los viejos. Antes de la segunda guerra mundial durante la gran depresión el reciclaje aparece como un factor principal para hacerle frente a las dificultades económicas que enfrentaba la sociedad por la pobreza y falta de empleo, durante la segunda guerra mundial el reciclaje adquiere mayor importancia, mientras las tropas luchaban en altamar muchos hogares se las arreglaban para hacer poco con menos. Después de la segunda guerra mundial se tuvo un crecimiento económico drástico dando lugar al consumo de productos nuevos y pocos artículos se reciclaban, la prosperidad que alcanzaba la nación norteamericana y otros países

trajeron entre otras consecuencias menos atención a la conservación y preservación. Entre la década de los 60's y 70's ocurrieron movimientos ambientales debido al crecimiento de industrias y la incorrecta eliminación de desperdicios, en 1970 se desarrolló el símbolo del reciclaje y se promovió el primer día de la Tierra gracias al interés logrado por los aspectos ambientales. A partir de la década de los 80's la cultura por reciclar se fue incorporando a la vida cotidiana dando lugar a la separación y recuperación de material reciclable en la recolección de basura [39].

1.1.5 EL USO DEL ZnO Y OTROS SEMICONDUCTORES EN EL APROVECHAMIENTO DE LA ENERGÍA SOLAR.

Un semiconductor puede ser un óxido metálico, un óxido conductor transparente (TCO por sus siglas en inglés), o una combinación de óxidos depositados en una matriz, los cuales poseen la capacidad de transferir electrones de su banda de valencia a la banda de conducción, esta interacción está asociada a una energía de banda prohibida que opera en el espectro de la luz UV al visible, los fotones en este rango al incidir sobre un material semiconductor cuentan con energía suficiente para excitar los electrones de la capa de valencia del óxido metálico e inducir el movimiento de electrones en la capa de conducción [18]. Debido a sus propiedades ópticas, se han empleado semiconductores en película para la conversión de energía solar en energía eléctrica; por otro lado, el objetivo final de una economía sustentable es la obtención de hidrógeno limpio y renovable a partir de la incidencia de la luz solar para la división fotoelectroquímica directa de la molécula de agua [1]. Es deseable que los semiconductores para aplicaciones fotocatalíticas cuenten con un espectro de absorción en la región del espectro electromagnético de la luz solar, en cuyo caso, su valor de banda de energía prohibida sea menor a 3.5eV el cual es comparable a la energía de los fotones de la luz solar, ejemplo de ello son el TiO_2 y el ZnO [18]. Este mismo fenómeno tiene lugar en los semiconductores empleados en los paneles fotovoltaicos y ha sido aplicado a la síntesis de celdas fotoelectroquímicas, una celda fotoelectroquímica básica (PEC por sus siglas en inglés) es un sistema que cuenta con un arreglo provisto de un ánodo y un cátodo

presentes en una solución electrolítica dentro de un recipiente transparente o provisto de una ventana que permita la exposición a la luz para que incida en el foto electrodo (PE), donde un electrodo o ambos pueden ser el agente fotoactivo [1]. El ZnO en una heterounión con Cu_2O o CuO ha sido empleado en celdas solares como alternativa a las celdas solares basadas en silicio debido a que posee una absorción óptica más alta y se compone de un material de bajo costo [40].

1.1.6 OTRAS APLICACIONES DEL ZnO

El óxido de ZnO ofrece un enorme potencial en aplicaciones futuras en electrónica, optoelectrónica y dispositivos magnetoelectrónicos, se ha propuesto como uno de los principales materiales en estado sólido como sensores de gas: CO , NH_3 , H_2 y alcohol a temperatura elevada ($400\text{ }^\circ\text{C}$) [27]. En años recientes se ha llevado a cabo una extensa investigación sobre películas delgadas del ZnO para su aplicación en dispositivos de onda acústica de superficie (SAW por sus siglas en inglés) que a su vez se usan como osciladores, filtros electrónicos y transformadores. También se aplican en dispositivos o sistemas de resonancia de onda acústica en bulto (BAW por sus siglas en inglés), los cuales presentan un comportamiento resonante o sea oscilan de forma natural a ciertas frecuencias, la resonancia en estos dispositivos puede ser electromagnética o mecánica. Las películas del ZnO han sido usadas en recubrimientos conductores transparentes, diodos emisores de luz, foto electrodos, dispositivos electro luminiscentes [53] y desde luego ha sido aplicado ampliamente como fotocatalizador [8]. Actualmente la mayor parte de la producción mundial de ZnO en polvo no se usa en aplicaciones electrónicas, se usa en la producción de plásticos, químicos, pinturas, en la agricultura y cerámicos [2].

II MARCO TEÓRICO

2.1 PROPIEDADES DEL ZnO

Es un óxido altamente soluble en ácidos y bases, es insoluble en agua, presenta alta conductividad cuando es dopado. Como ya se mencionó en la sección 1.1.2 el óxido de zinc cristaliza en una estructura del tipo wurtzita; en 1914 Bragg elucidó esta estructura por difracción de Rayos-x, los valores de los parámetros de red son $a=0.325\text{nm}$ y $c=0.52066\text{nm}$. En la Figura 3 a la izquierda se representa la estructura en perspectiva y la derecha la vista a lo largo del eje c . En la vista en perspectiva se observan las terminaciones del plano por átomos de oxígeno en la parte inferior y en la parte superior el plano con terminaciones de átomos de zinc [2].

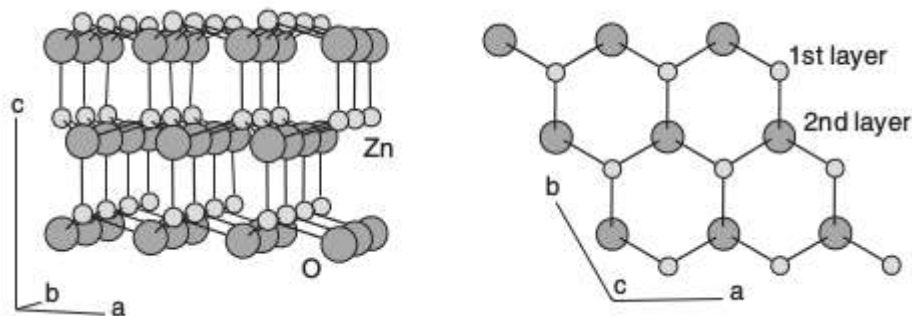


Figura 3.- Vistas de la estructura del ZnO. A la izquierda vista en perspectiva, a la derecha vista a lo largo del eje c . [2]

El ZnO presenta la más amplia variedad en morfologías posibles para un material y sus propiedades ópticas y eléctricas dependen sensiblemente de la morfología y del tamaño del grano, Por su elevado punto de fusión ($1972 \pm 0^\circ\text{C}$) lo hace un material termodinámicamente estable [2]. El ZnO es un semiconductor no tóxico tipo "n", cuyo valor de banda de energía prohibida (3.2eV) le permite operar en el rango de la longitud de onda desde el UV hasta el visible en aplicaciones fotoquímicas. Ha sido aplicado exitosamente en transistores de película, diodos emisores de luz, sensores ópticos, celdas solares, películas fotocatalíticas y celdas fotoelectroquímicas. Por dicho valor de energía de banda prohibida las nanopartículas de ZnO cuentan con una elevada energía excitónica intrínseca (60 meV) que le permite mayor movilidad a los electrones en la banda de valencia en comparación al SiO_2 . Fue elegido como uno de los materiales más promisorios en la fabricación de celdas solares híbridas orgánicas-inorgánicas. El ZnO cuenta con una energía excitónica intrínseca elevada lo

que le permite una estabilidad extrema de excitones a temperaturas elevadas [16].

2.1.1 BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA DEL ZnO

Una propiedad que presentan los semiconductores en estado sólido en la red cristalina que forman es el solapamiento de los orbitales atómicos que va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *gap*. Para propósitos de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, *highest occupied molecular orbital, HOMO*, y *lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*) [18]

Por tal razón resulta tan atractivo el uso del ZnO como semiconductor en diferentes aplicaciones donde se pretende exponer a la luz solar, ya que el ZnO posee una elevada movilidad de electrón de 60 meV a temperatura de 25°C, y contar con una amplia banda de energía 3.37 eV. Una elevada movilidad en películas delgadas de ZnO reduce la velocidad de recombinación al realizar una fácil inyección del electrón fotoexcitado a la banda de conducción.

2.2 PELICULAS DE ZnO

2.2.1 MÉTODOS POR LOS QUE SE HAN OBTENIDO PELÍCULAS DE ZnO.

Los métodos convencionales para la obtención de películas delgadas son por inmersión (Dip Coating), por rotación (Spinning) y/o esprayado (Spraying) en los que resulta ideal emplear la solución o sol fluido durante el procesamiento sol-gel antes

de la gelación [22].

2.2.2 PROCESAMIENTO SOL-GEL

J.J. Ebelmet en 1846, sintetizó el primer alcoxido a partir de SiCl_4 y alcohol y encontró que al exponerlo al ambiente el producto gela, a pesar del hecho no fue sino hasta casi un siglo después en los años 1930's que la síntesis de estos compuestos cobraron interés para obtener una película de óxido. El método se popularizó y mejoró, al aplicar un secado supercrítico se demostró la existencia de la estructura sólida; los mineralogos se interesaron en este método para preparar polvos para el estudio de fases, luego se comenzó a usar en la preparación de cerámicos para obtener polvos homogéneos. A finales de los 60's comenzó a aplicarse para preparar vidrios multicomponente y fibras cerámicas. Desde entonces se han publicado una gran cantidad de trabajos y la tecnología Sol-Gel se ha aplicado en la preparación de películas delgadas, fibras, preformas, electrónicos y formas especializadas. El procesamiento sol gel consiste de las siguientes etapas:

1. Hidrólisis y Polimerización.
2. Condensación.
3. Gelación.
4. Envejecimiento.
5. Secado.
6. Calcinación.

Las ventajas de este método son: bajo costo, no requiere equipo especializado, se realiza a temperatura ambiente, es relativamente sencillo controlar las condiciones de síntesis para obtener propiedades particulares del producto deseado.[22]

2.2.3 RECUBRIMIENTO POR INMERSIÓN (DIP-COATING)

Esta técnica es empleada en la depositación de un recubrimiento en solución sobre un sustrato, consiste en sujetar un cuerpo (sustrato) que será sumergido en un medio líquido donde se encuentra el precipitado que se depositará en la superficie del sustrato, en esta etapa de la operación comienza la formación de la película, el tiempo de residencia y la concentración de la solución son variables que influyen en

el espesor de dicha película, el siguiente paso es retirar el sustrato a velocidad constante si se desea un recubrimiento uniforme en la superficie del sustrato, el método, como se muestra en la Figura 4 [22], se divide en 5 etapas:

1. Inmersión
2. Puesta en marcha
3. Deposición
4. Drenado
5. Evaporación

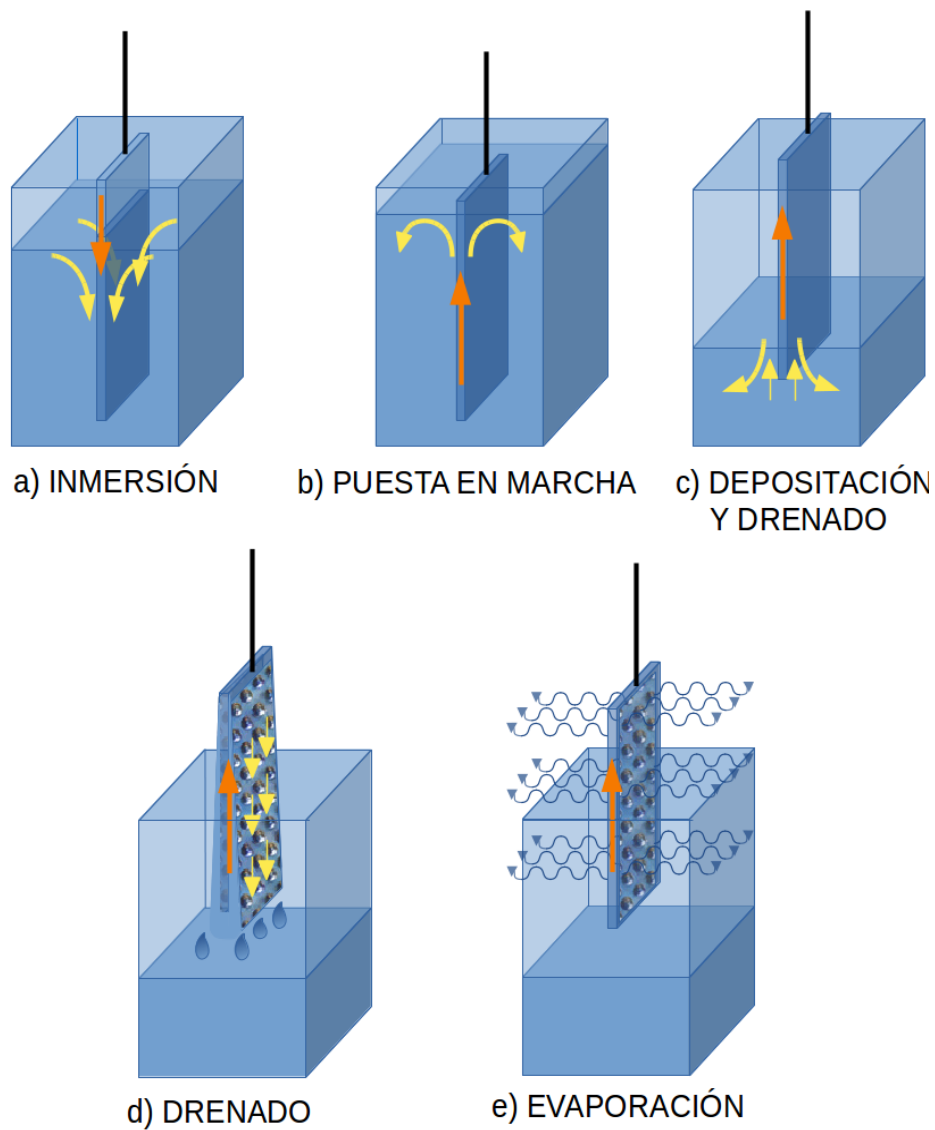


Figura. 4.- Etapas en la aplicación de un recubrimiento por inmersión[22].

En comparación con otros métodos para preparar películas como Sputtering, evaporación y CVD (Chemical Vapour Deposition, por sus siglas en inglés), el método por inmersión presenta ventajas como requerir menos equipo y potencialmente menor costo, pero la ventaja más importante es que la obtención de películas vía procesamiento sol-gel permite controlar las propiedades microestructurales del producto como: volumen de poro, tamaño de poro y área superficial [22].

III. ANTECEDENTES

Firdaus *et al* (2012) [4] emplearon como precursor al acetato de zinc dihidratado en solución de monoetanolamina, dietanolamina y dodecilsulfato de sodio en etanol para prepara películas delgadas de ZnO sobre vidrio, además sintetizaron películas del compuesto ZnO/TiO₂, el recubrimiento fue depositado en la superficie de vidrio por la técnica de spray-spin coating y calentada en dos etapas para conseguir las películas delgadas con espesores mayores a los 890nm y menores a 4900nm, consiguieron la fase cristalina de la Zincita a 500°C, reportaron valores de transmitancia, absorbancia y ancho de banda prohibida como una función del espesor de la película, encontraron que las películas con el compuesto ZnO/TiO₂ conforme se incrementaba el espesor el ancho de banda disminuía, en cambio en las películas del ZnO sucedió lo contrario, además conforme aumento el espesor de la película el tamaño de partícula no crecía en todos los casos. En la Figura 5a se puede observar la morfología superficial de una película de ZnO con un espesor de 896.73nm y en la Figura 5b se puede observar una película del compuesto ZnO-TiO₂ con un espesor de 890.49nm. La transmitancia se incremento con el aumento del espesor y la rugosidad superficial.

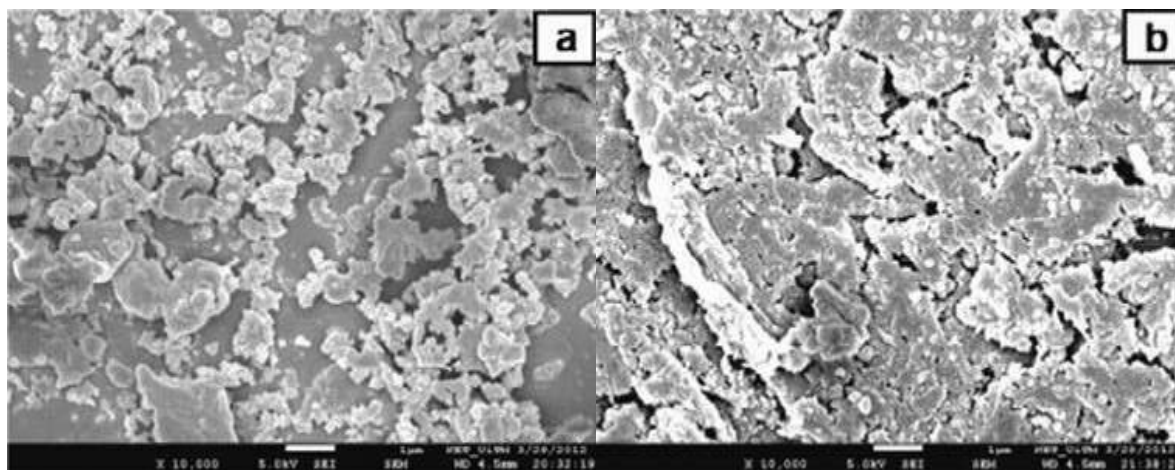


Figura 5.- a)ZnO, 896.73nm, b)ZnO-TiO₂, 890.49nm[4]

Tan *et al* (2012) [6] sintetizaron una celda fotoelectroquímica cuyo electrolito consistió de un gel polimérico ácido, la metodología que emplearon para la síntesis de la celda foto electroquímica fue la de sol-gel con el propósito de obtener un polvo. Emplearon como precursor acetato de zinc dihidratado ((CH₃COO)₂Zn·2H₂O, Sigma Aldrich). En

solución de metanol. En la caracterización del polvo para identificar las fases emplearon la técnica de Rayos-X, identificando las correspondientes con el patrón de difracción del ZnO: (100), (002) y (101), con un ángulo de difracción $2\theta = 32.0^\circ$, 34.5° y 36.3° , respectivamente. El análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) reveló un tamaño de partícula en el rango de 330 a 530 nm, para el polvo obtenido por SGS (Sol-Gel Storage, por sus siglas en inglés), y un tamaño de partícula en el rango de 50-80 nm por el método del SGC (Sol-Gel Centrifugation) más uniformes, este resultado lo atribuyen a un repetido lavado con metanol durante la centrifugación del precipitado obtenido por SGC que permitió eliminar continuamente las impurezas como $\text{Zn}(\text{OH})_2$. En la Figura 6 se presenta el patrón de difracción del ZnO reportado en la parte superior obtenido por el método SGS y en la parte inferior por el método SGC el tamaño de cristalita calculado es 56 y 58 nm respectivamente.

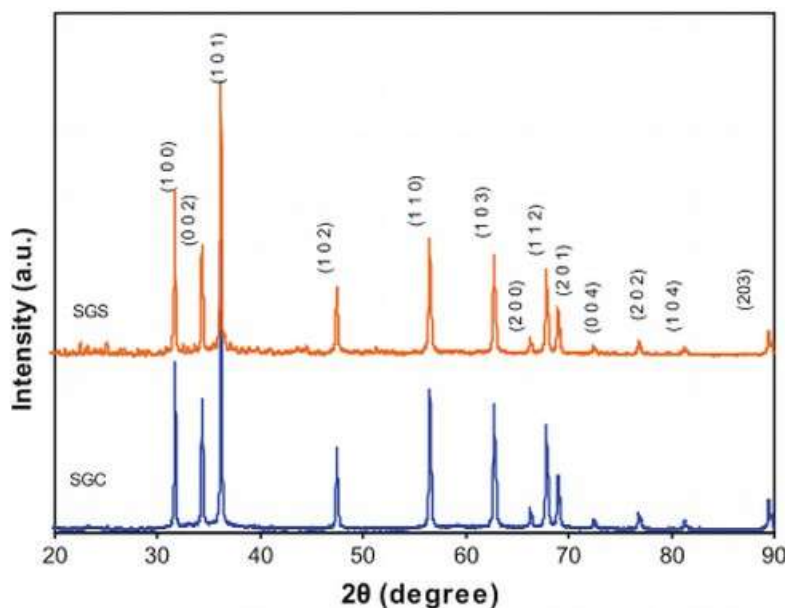


Figura 6.-Polvo de ZnO: arriba SGS y abajo SGC[6]

Reportaron las partículas que se presentan la micrografía de la Figura 7a, estas fueron obtenidas por SGS y las de la Figura 7b por SGC de menor tamaño debido al hecho de aplicar centrifugación y con ello a su vez eliminaron impurezas.

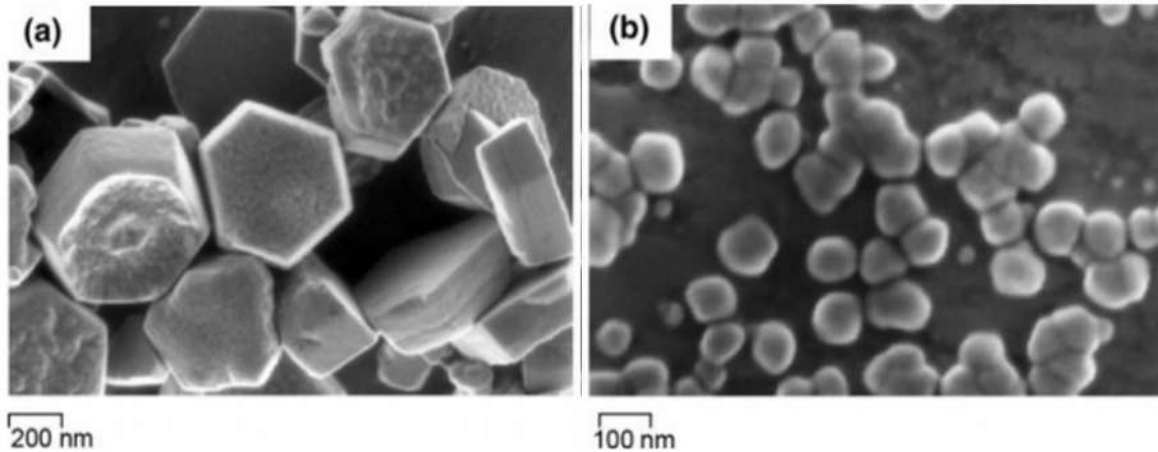


Figura 7.-Partículas de ZnO: a) SGS y b) SGC[6]

Observaron que el tamaño de los cristales determinados por la técnica MEB fueron mayores a los reportados en la carta cristalográfica y los calculados por XRD, esto debido a que en la referencia se indica el tamaño del monocristal, pero las partículas obtenidas son policristales, consecuentemente de tamaño mayor. Obtuvieron un material con estructura hexagonal del tipo wurtzita, reportaron que el material absorbe debajo de los 400nm en la región del espectro electromagnético del UV, el ancho de banda prohibida es 3.2eV, señalan que este valor obtenido es de un material adecuado con las características requeridas para aplicaciones en una celda fotoelectroquímica ya que este puede absorber radiación UV del sol.

Randeniya *et al* (2007) [7] sintetizaron el TiO_2 con SiO_2 dopado con azufre, para la generación fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua. Emplearon tres métodos para la obtención de TiO_2 . Uno de ellos fue por el método sol-gel empleando como precursor el butóxido de titanio y tiourea, la mezcla se mantuvo dos horas en agitación y se llevó a tratamiento térmico de 400 a 600°C. En todos los casos el polvo se depositó en un cristal transparente de óxido de Flúor dopado, para preparar el electrodo. Las muestras seleccionadas de los tres métodos fueron sometidas a espectroscopia UV confirmando absorción en toda la extensión de la región visible. Encontraron que en las muestras sometidas a tratamiento térmico con las temperaturas más elevadas (en el rango de 500-600°C), la absorción en la región visible se incrementa.

Hossein et al (2013) [41] partieron de acetato de cobre monohidratado y acetato de zinc dihidratado con relación molar de 2:1 ambos en grado reactivo para sintetizar una celda solar por la vía sol-gel el compuesto CuO-ZnO con una concentración porcentual en peso de 17% y 83% respectivamente, determinaron la fase cristalina y la composición, reportaron el patrón de difracción que se muestra en la Figura 8 de una muestra calcinada a 450°C donde aparecen en los ángulos 2θ : 31.77°, 34.42°, 36.25°, 47.53°, 56.60°, 62.86°, y 67.96° los picos de difracción correspondientes a la señal de la Wurtzita ZnO y los ángulos 2θ : 38.73°, 38.92°, y 68.14° debidos a los picos de difracción de la señal de la Tenorita CuO.

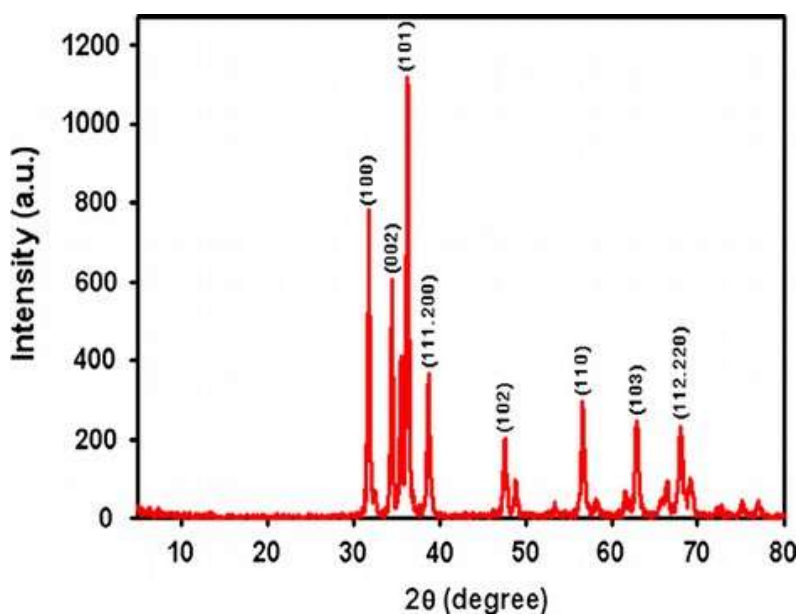


Figura 8.- Patrón de difracción del nanocompuesto ZnO-CuO, precursores: AcZn y AcCu, por sol-gel.[41]

Caracterizaron por microscopia electrónica de barrido y reportaron un tamaño de partícula de 68nm de largo y 56nm de ancho como se observa en la Figura 9, evaluaron por un estudio UV-vis el efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades ópticas en el rango de los 400 a 900nm como se ve en la Figura 10 obteniendo un comportamiento muy estrecho de absorbancia en relación a las diferentes temperaturas de calcinación, reportaron un valor de ancho de banda de energía prohibida de 1.43eV de una muestra calcinada a 550°C.

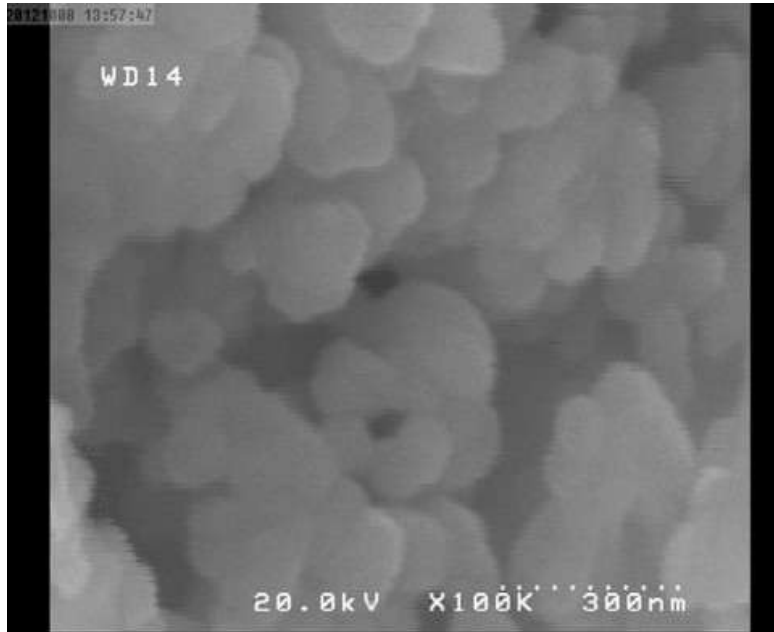


Figura 9.-Micrografía MEB del nanocompuesto ZnO-CuO, precursores AcZn y AcCu, por sol-gel.[41]

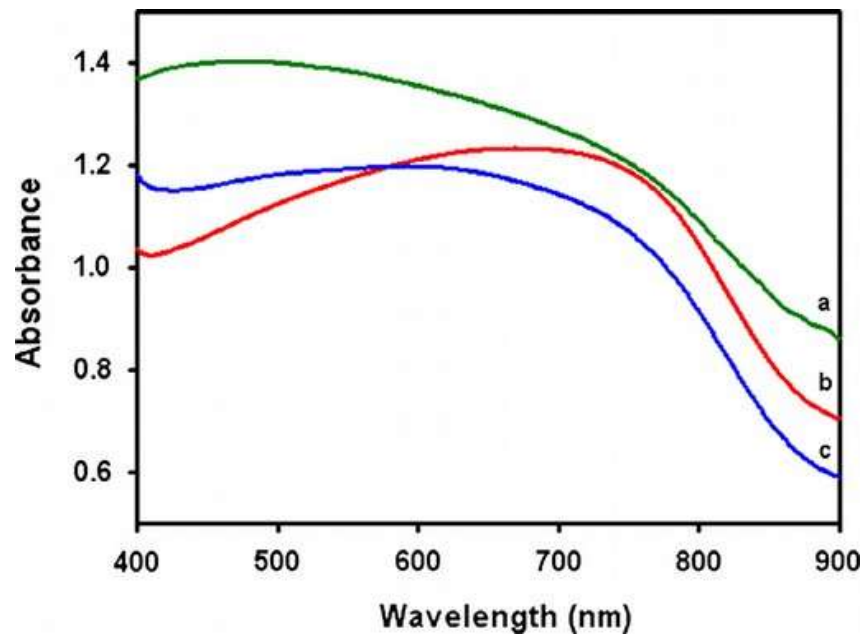


Figura 10.-Espectros de absorbancia del nanocompuesto ZnO-CuO a)350°C, b)450°C, c)550°C[41]

Minggu *et al* (2010) propusieron seis modelos de reactores para celdas fotoelectroquímicas para la obtención de hidrógeno a partir de la división de la molécula de agua, el estudio se centra en arreglos de celdas foto electroquímicas para lograr el máximo aprovechamiento de luz en el fotoelectrodo como principal requisito de una fotocelda o fotoreactor.

IV.-JUSTIFICACIÓN

En el caso particular de la ciudad de Morelia, Michoacán; los centros de acopio de metal residual (recuperadoras de metales), no tienen interés particular sobre materiales metálicos que contengan Zn de los cuales se puede tener un valor agregado si el Zn presente en tales residuos es aprovechado y convertido en una película delgada de nanopartículas de ZnO-CuO. Los óxidos metálicos como ZnO, TiO₂, y otros semiconductores son capaces de aprovechar la luz solar para la promoción de reacciones fotocatalíticas en diversas aplicaciones, como emplearlo en la conversión de la molécula del agua para aprovechar el hidrógeno en energía renovable coadyuvando a prevenir la contaminación atmosférica, además el reuso de materiales reciclados reducen la demanda de nuevos materiales, esto se traduce en un ahorro energético a lo largo de toda la cadena extractiva, productiva y de suministro por consecuencia una disminución en la emisión de contaminantes no solo de gases de efecto invernadero sino los asociados a cada etapa de producción. La quema de combustibles convencionales provoca el aumento en la concentración de gases de efecto invernadero, dichos gases no solo son los principales responsables en el calentamiento global sino también traen efectos adversos a la salud, intervienen en el ciclo del agua acidificandola y participan en la promoción de reacciones catalíticas interfiriendo en el ciclo del ozono tanto en la troposfera como en la estratosfera. El aprovechamiento de un recurso natural tan abundante como la energía solar para producir energía renovable de combustión limpia puede significar una alternativa amigable para el ambiente coadyuvando a prevenir la emisión de gases de efecto invernadero, la problemática en el aumento de la concentración de estos gases demanda soluciones desde diferentes campos de la ciencia que disminuyan el impacto causado al ambiente por el consumo de combustibles convencionales.

V.-HIPÓTESIS

El Zn y Cu podrían ser recuperados de un material de reuso por disolución ácida, el cual se emplearía como sal precursora para la obtención de geles de ZnO/CuO en medio básico por el método sol-gel y a su vez depositarlo en un sustrato de vidrio por inmersión para obtener una película delgada de nanopartículas de ZnO/CuO con las propiedades de banda de energía prohibida de una película sintetizada donde se utilizó un precursor grado analítico.

VI.- OBJETIVOS

6.1 OBJETIVO GENERAL.

Obtener películas delgadas de ZnO y ZnO/CuO a partir de una sal organometálica y de un metal de reuso rico en Zn.

6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

6.2.1.- Caracterizar el metal residual de Zn por microscopia electrónica de barrido.

6.2.2.-Caracterizar las películas de ZnO y ZnO/CuO por difracción de Rayos-X, Microscopia electrónica de barrido, Microscopia de fuerza atómica, Band-gap y Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos-X.

VII METODOLOGÍA

7.1.-DISEÑO EXPERIMENTAL 2^k

En el presente trabajo se estudia el efecto de 3 tratamientos con dos niveles sobre las propiedades ópticas de las películas, el diseño experimental esta basado en el tipo: 2^k cuyas variables de entrada son el tiempo de inmersión: T , el número de inmersiones: n y la concentración en el baño de inmersión: C , y la variable de salida es el ancho de banda de energía prohibida: E_g . En la tabla 1 se resumen la nomenclatura y la matriz conceptual basada en el diseño 2^k :

Tiempo (seg)	CONCENTRACIÓN (0.0125M)		CONCENTRACIÓN (0.2M)	
	1	4	1	4
n	1	4	1	4
40	F40/1xcb	F40/4xcb	F40/1xca	F40/4xca
180	F180/1xcb	F180/4xcb	F180/1xca	F180/4xca

Tabla 1.- Matriz conceptual 2^k con tres tratamientos: T , n , C , y una variable de respuesta: E_g .

Así el nivel alto de los tratamientos T , n y C toma los valores 180s, 4 y ca (ca=nivel alto de concentración) respectivamente en tanto el valor bajo toma los valores 40s, 1 y cb (cb=nivel bajo de concentración). De este modo se emplea la nomenclatura tomando como ejemplo el caso de F40/1xcb donde F: representa la película ya sea de ZnO obtenida de la sal de AcZn o el compuesto ZnO-CuO obtenido de la chatarra de Zn y Cu; 40: corresponde al tiempo durante la inmersión del sustrato en el baño con la suspensión; 1x: corresponde a las veces que la película se sumerge y se seca, cb: corresponde al nivel bajo de concentración en el baño de inmersión es decir 0.0125M.

7.2.-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL I: Disolución del metal residual de Zn/Cu y preparación de la película.

El metal residual se consiguió de un depósito de chatarra dedicado a la recolección de partes mecánicas de automóviles, en la Figura 11a se puede ver el carburador en

el estado original cuando se obtuvo del depósito de chatarra, las piezas que se seleccionaron constituían la parte interna del carburador. El cuerpo del carburador se seccionó y las partes se sometieron a limpieza física con carda hasta dejar el color característico metálico como se muestra en las Figuras 11b y 11c respectivamente.



Figura 11.- a) Chatarra de carburador, b) Despiece del carburador, c) Limpieza con carda, d) Esquirlas de las láminas, e) Piezas limpiadas en sonicador, f) Limadura de chatarra.

Posteriormente las piezas se lavaron en agua a 80°C durante 20min en un sonicador BRANSON 1510, se enjuagaron con agua destilada y se limaron obteniéndose finas limaduras de hasta 50 μ m éstas se lavaron en caliente por 20min en el sonicador, se enjuagó con agua destilada y se sometió a digestión con HCl durante 2 semanas, en

la Figura 12a se observan las limaduras inmersas en medio ácido al inicio de la digestión y en la Figura 12b se observa la solución al final de la digestión.



Figura 12.- a) Digestión del metal en medio ácido, b) Solución resultante de la digestión.

Posterior a la digestión la disolución se mantuvo en agitación continua a temperatura ambiente en medio básico hasta alcanzar un $\text{pH}=9$ dando lugar a la aparición de una suspensión azul-blancuecina, se filtró y el producto sólido se lavó con agua destilada, éste producto se incorporó a una solución de etanol-agua como medio de inmersión para la preparación de las películas delgadas de nanopartículas de ZnO-CuO depositadas sobre vidrio. Empleando la técnica por inmersión (dip-coating) el sustrato se sumergió a velocidad constante de 4.8cm/s , la preparación de las películas se realizó siguiendo el diseño experimental ya mencionado en la subsección anterior, la suspensión se mantuvo en agitación durante la inmersión del sustrato para conseguir una dispersión homogénea de las partículas sólidas en el líquido pero sin provocar un efecto de vórtice, después de cada inmersión las películas se secaron a 80°C durante 1h, posteriormente se sometieron a tratamiento térmico a 550°C por 2h. Se caracterizaron por: difracción de Rayos-X, microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica, determinación del ancho de banda de energía prohibida y espectroscopia de fotoelectrones de Rayos-X. En la Figura 13 se presenta el diagrama de flujo donde se resume la secuencia de los pasos de la experimentación descritos en este párrafo.

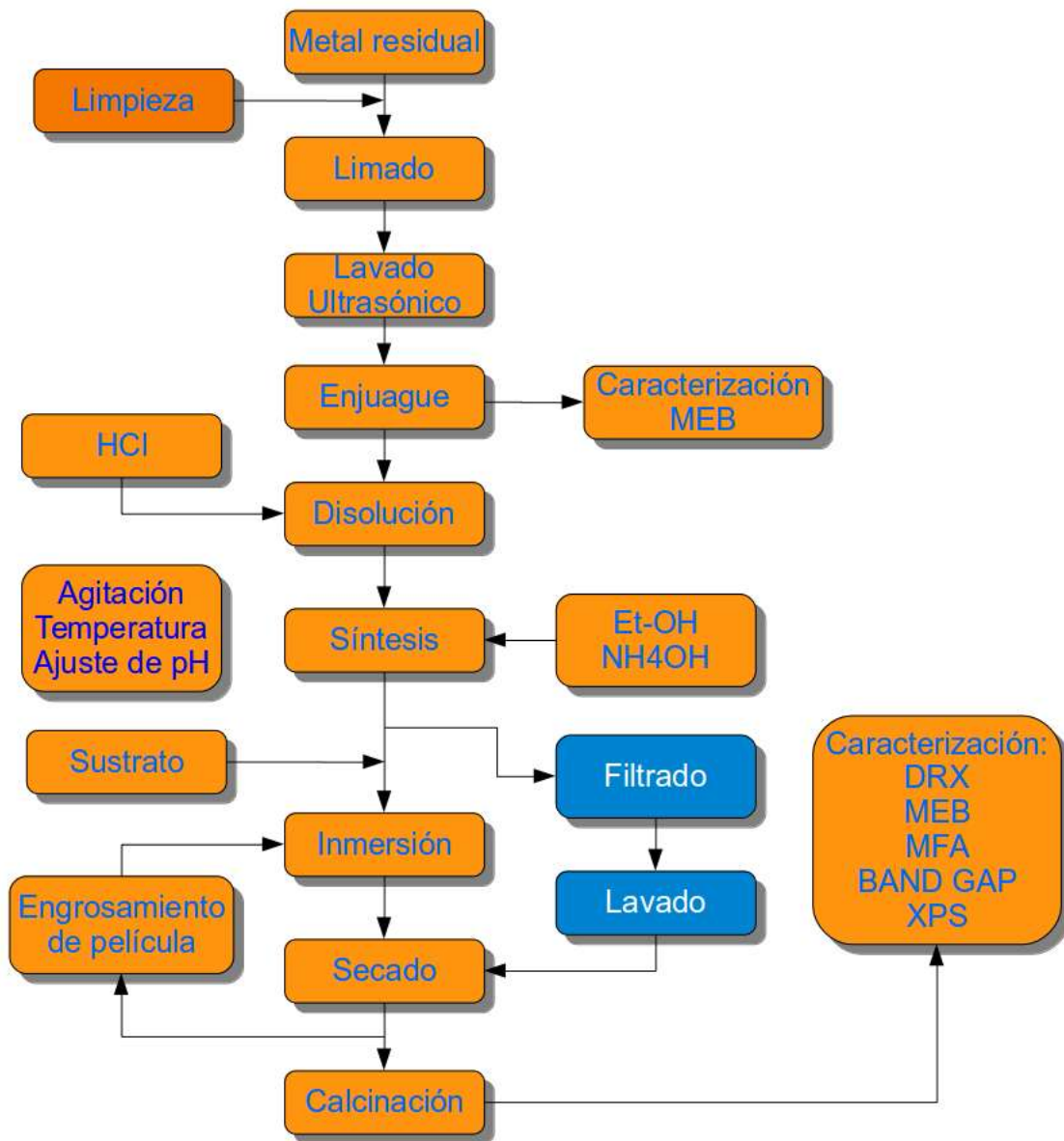


Figura 13.- Diagrama de flujo: recuperación de Zn/Cu y síntesis de películas delgadas de ZnO/CuO

Siguiendo esta metodología experimental se sintetizaron las muestras que se indican en la Tabla 2 conforme a las variables del diseño experimental ya señaladas.

MUESTRA	Tiempo de Inmersión(seg)	Número de Inmersiones (n)	Concentración(M)
FZnO/CuO40/1xcb	40	1	cb
FZnO/CuO40/4xcb	40	4	cb
FZnO/CuO40/1xca	40	1	ca
FZnO/CuO40/4xca	40	4	ca
FZnO/CuO180/1xcb	180	1	cb
FZnO/CuO180/4xcb	180	4	cb
FZnO/CuO180/1xca	180	1	ca
FZnO/CuO180/4xca	180	4	ca

Tabla 2.-Relación de muestras sintetizadas a partir de chatarra de Zn y Cu.

7.3.-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL II: Síntesis del ZnO y preparación de películas partiendo del reactivo químico.

Se partió de acetato de zinc dihidratado ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para la síntesis de películas delgadas de nanopartículas de ZnO depositadas sobre vidrio. Se empleó etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) como solvente en medio básico con dietanolamina ($(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{NH}$). La mezcla se mantuvo en agitación a 70°C hasta la aparición de una consistencia lechosa, esta se empleó como medio de inmersión para la preparación de las películas. La inmersión se realizó a una velocidad constante de 4.8cm/s , la preparación de las películas se llevó a cabo conforme al diseño experimental. Después de cada inmersión se sometió a secado por 1h a 80°C , y el tratamiento térmico final se realizó a 550°C durante 2h. Las películas obtenidas se caracterizaron por las técnicas de: difracción de Rayos-X, microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica, determinación del ancho de banda de energía prohibida y espectroscopia de fotoelectrones de Rayos-X. En la Figura 14 se resumen los pasos realizados en la síntesis de las películas por esta técnica.

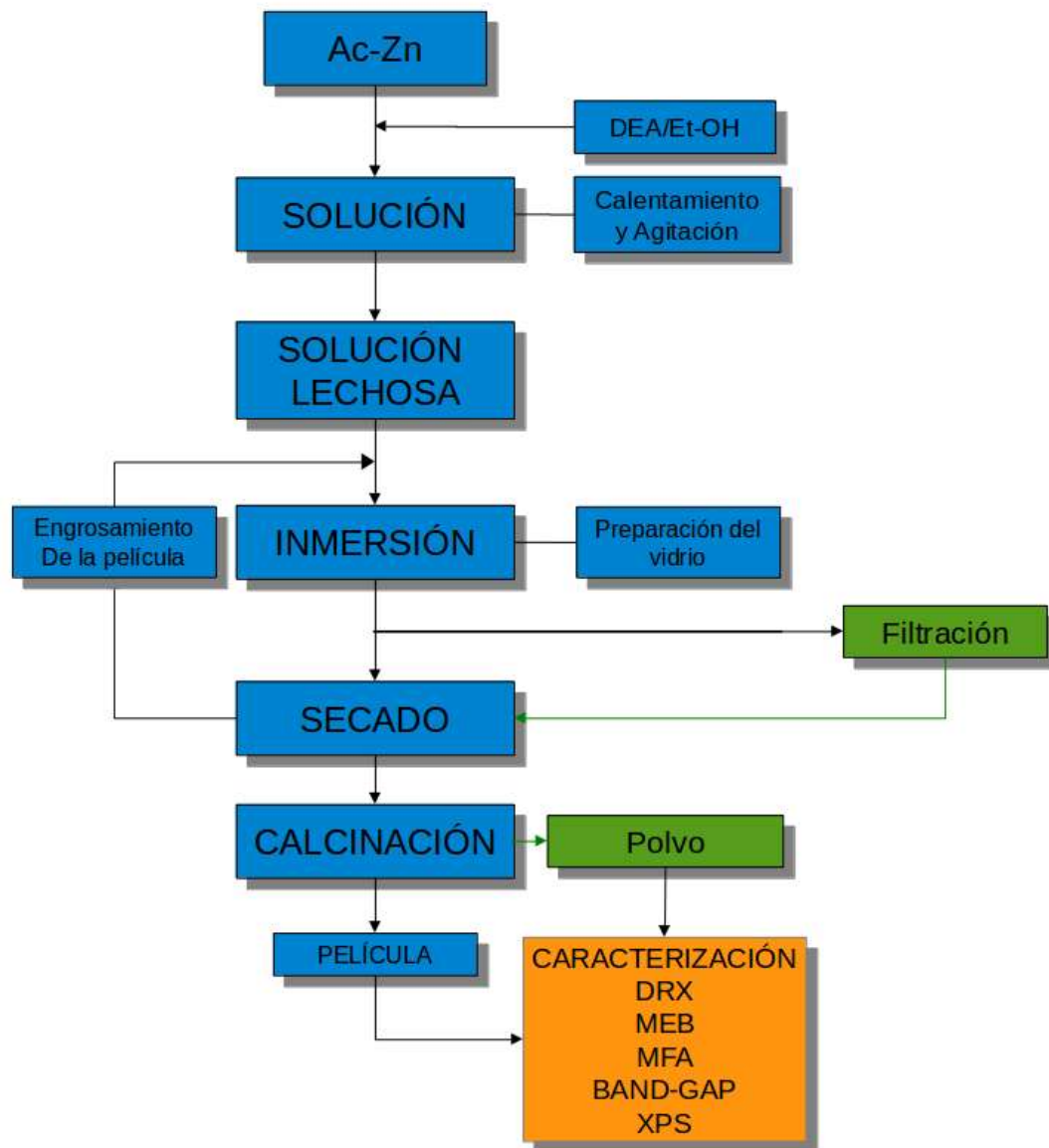


Figura 14.-Secuencia en la síntesis de películas delgadas del ZnO.

Análogamente al procedimiento experimental anterior se siguió el diseño experimental descrito en la sub-sección 7.1, se sintetizaron las muestras que se indican en la Tabla 3 conforme a las variables del diseño experimental que se señalan a continuación en el encabezado de la tabla.

MUESTRA	Tiempo de Inmersión(seg)	Número de Inmersiones (n)	Concentración(M)
FZnO40/1xcb	40	1	cb
FZnO40/4xcb	40	4	cb
FZnO40/1xca	40	1	ca
FZnO40/4xca	40	4	ca
FZnO180/1xcb	180	1	cb
FZnO180/4xcb	180	4	cb
FZnO180/1xca	180	1	ca
FZnO180/4xca	180	4	ca

Tabla 3.-Relación de muestras sintetizadas a partir de AcZn.

7.4.-EQUIPO PARA EL ANÁLISIS INSTRUMENTAL.

La caracterización de las películas por difracción de Rayos-X de bajo ángulo se realizó en un difractómetro modelo: D8 ADVENCE/BRUKER, ánodo de Cu radiación $K\alpha$, $\lambda=1.5818\text{\AA}$ con una energía aplicada de 40 kV a una intensidad de 40mA, las condiciones fueron: 0.0104° por segundo en el rango del ángulo 2θ desde 20° hasta 60° . Además se realizó la caracterización de películas y de bulto en un difractómetro SIMENS modelo D5000, tubo de Cu radiación $K\alpha$, $\lambda=1.5818\text{\AA}$, en el rango del ángulo 2θ desde 10° hasta 90° .

La caracterización por microscopía electrónica de barrido se realizó en un microscopio electrónico de emisión de campo marca: JEOL, modelo: JSM-7600F FEG-SEM.

La caracterización por microscopía de fuerza atómica se realizó en un microscopio marca: JEOL, modelo: JSPM-5200, se analizó una región de $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ por la técnica

de oscilación del cantiliver.

La caracterización de las películas por la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de Rayos-X (XPS) se realizó en un equipo: Thermo SCIENTIFIC K-ALPHA Surface Analysis, cuya fuente de fotoelectrones de Rayos-X es un ánodo de Aluminio que es excitado con una lámpara de alta potencia a vacío, opera a 12kV y 3mA, el monocromador permite el paso del haz de energía $K\alpha$ con una longitud de onda de 1486.6nm, el análisis se llevó a cabo a una presión de ultra alto vacío a 1.9×10^{-7} mBar, el portamuestras está provisto de un brazo sujetador que a su vez permite disminuir la carga electrostática evitando las interferencias de carga durante la caracterización, antes del análisis se someten a vacío durante 30min para eliminar principalmente sustancias volátiles y retirar humedad, las muestras fueron mantenidas 17hr en la cámara del equipo antes de correr la caracterización, la superficie analizada comprende una geometría elíptica con un radio mayor de $400 \mu\text{m}$ del haz incidente sobre dicha superficie, se llevaron a cabo dos barridos para obtener el espectro general de las muestras en el rango de energía de enlace de 0 a 1400eV, se realizó una erosión superficial con iones argón durante 15 segundos por la presencia del pico pronunciado de carbono el cual es común encontrar en esta caracterización, una vez hecha la erosión las señales de los picos de interés se mostraron más intensas y claras.

La caracterización en la región del espectro UV-vis para determinar el ancho de banda de energía prohibida, se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV/VIS Perkin-Elmer Lambda 40, el barrido comprendió un rango desde los 200nm hasta los 700nm con un paso de longitud de onda de 1nm,

VIII RESULTADOS

8.1 CARACTERIZACIÓN DEL METAL RESIDUAL.

La limadura de metal residual se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (MEB), se llevó a cabo un microanálisis por espectroscopia de electrones de energía dispersiva (EDS), como se observa en el espectro de la Figura 15 se identificó que está constituido por los elementos: Zn, Cu, Sn y Pb, siendo los picos de mayor intensidad el Cu y el Zn.

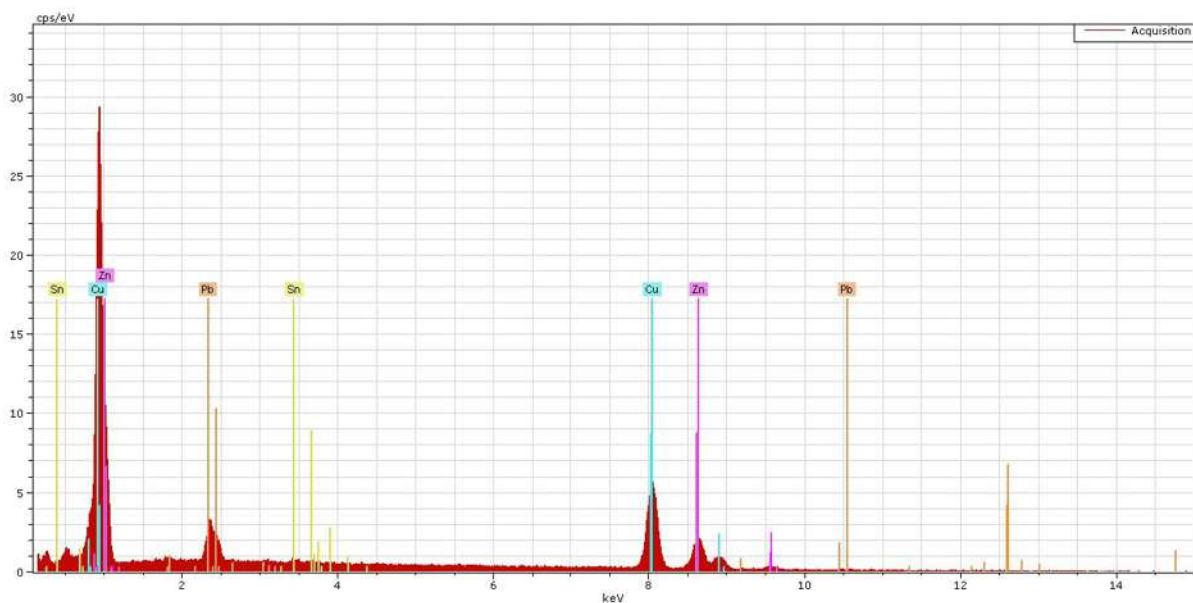


Figura 15.-Microanálisis EDS: muestra de chatarra de Zn y Cu.

Los resultados del microanálisis se presentan resumidos en la Tabla 4 donde se puede apreciar una proporción atractiva de Zn de 31.22% en promedio y en mayor proporción el Cu con un 63.06% en promedio.

Elemento	%Peso				MEDIA
	Z1	Z2	Z3	Z4	
Cu	64.1017	63.7300	61.3856	65.1879	63.6013
Zn	31.0912	31.3519	32.8365	29.6109	31.2226
Sn	0.3502	0.2883	0.1657	0.4757	0.3200
Pb	4.4570	4.6298	5.6122	4.7255	4.8561

Tabla 4.-Composición porcentual del metal residual

Además del microanálisis por EDS se realizó un mapeo general el cual se puede observar en la micrografía de la Figura 16 donde se nota el contraste de colores de los elementos químicos presentes en mayor proporción siendo el rojo representado por el cobre y verde representado por el zinc como se señala en la nomenclatura de la esquina inferior izquierda de la figura mencionada.

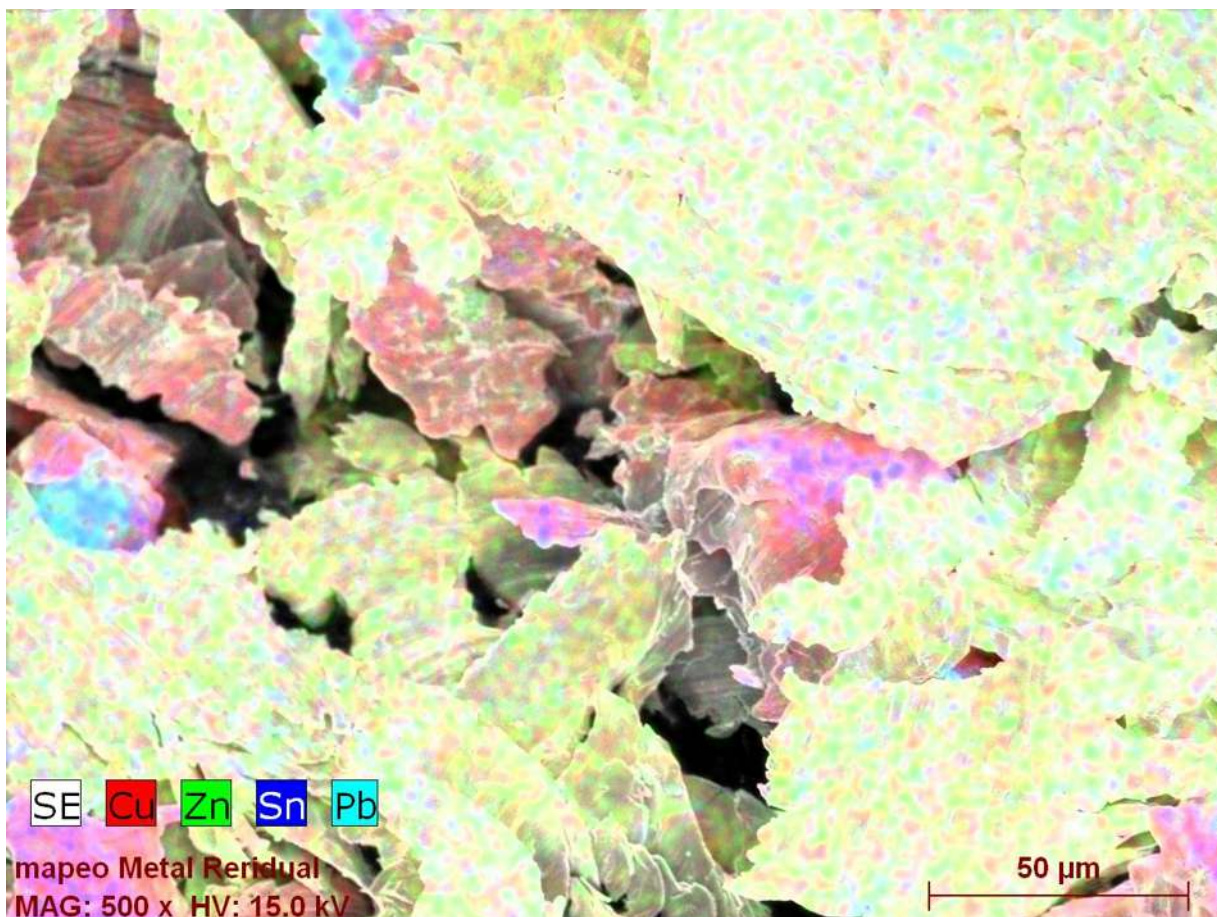


Figura16.- Mapeo general por MEB de la muestra de chatarra de Zn y Cu.

Se llevó a cabo el mapeo individual para el zinc y el cobre que se puede ver en las Figuras 17a y 17b con una magnificación de 500x se aprecia que el Zn se encuentra en toda la extensión de la muestra analizada, el cual es el metal de mayor interés para este trabajo. Como ya se mencionó en los resultados obtenidos en el microanálisis el cobre es el metal en mayor proporción porcentual en la muestra de limadura analizada, sin embargo como se podrá ver en los resultados de la caracterización de las películas por MEB los espectro EDS demuestran que el zinc esta presenten en mayor proporción que el cobre.

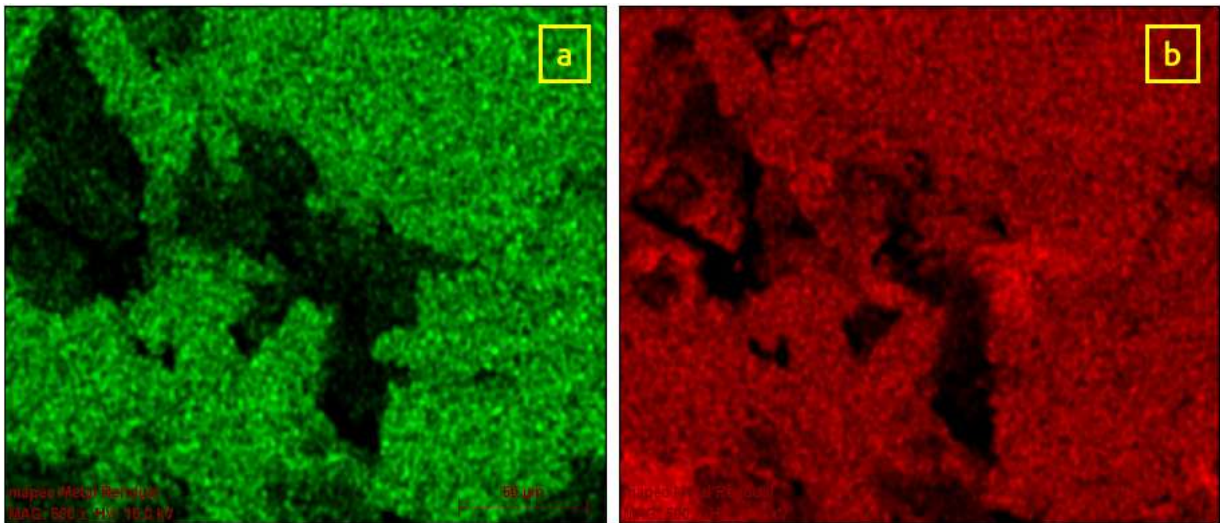


Figura 17.-Micrografías del metal residual, mapeo de: a) Zinc y b) Cobre.

El tamaño de la limadura obtenida es del orden de las 50 μ m como se puede observar en la micrografía de la Figura 18a con una magnificación de 500x y con mayor detalle se distingue su tamaño y morfología en la micrografía de la Figura 18b con una magnificación de 1500x a partir de la cual se aprecia que la limadura tiene una morfología de tipo escama y el tamaño de estas indica que se tiene una limadura fina adecuada para facilitar el contacto entre la superficie y el ataque con el medio ácido.

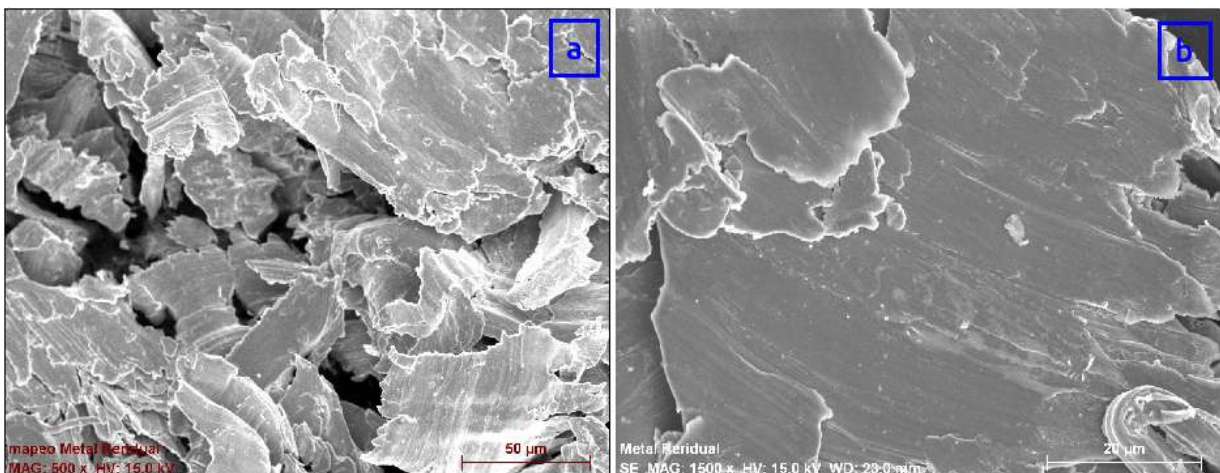


Figura 18.-Micrografías limadura de metal residual: a) muestra empleada en el mapeo y b) limadura de 82 μ m.

8.2 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

En la Figura 19 se presenta el patrón de difracción de bajo ángulo de FZnO/CuO180/4xca, las líneas marcadas en rojo corresponden a la señal de la Zincita (carta cristalográfica PDF00-036-1451), en tanto las líneas en verde

pertencen a la señal de la Tenorita, se observa que el pico en el ángulo $2\theta = 31.79^\circ$, corresponde con el plano cristalino (100) de la Zincita el mismo que se puede apreciar con mayor claridad en el patrón de difracción del ZnO en la Figura 20 que se muestra más adelante en líneas marcadas en rojo de la señal de la Zincita.

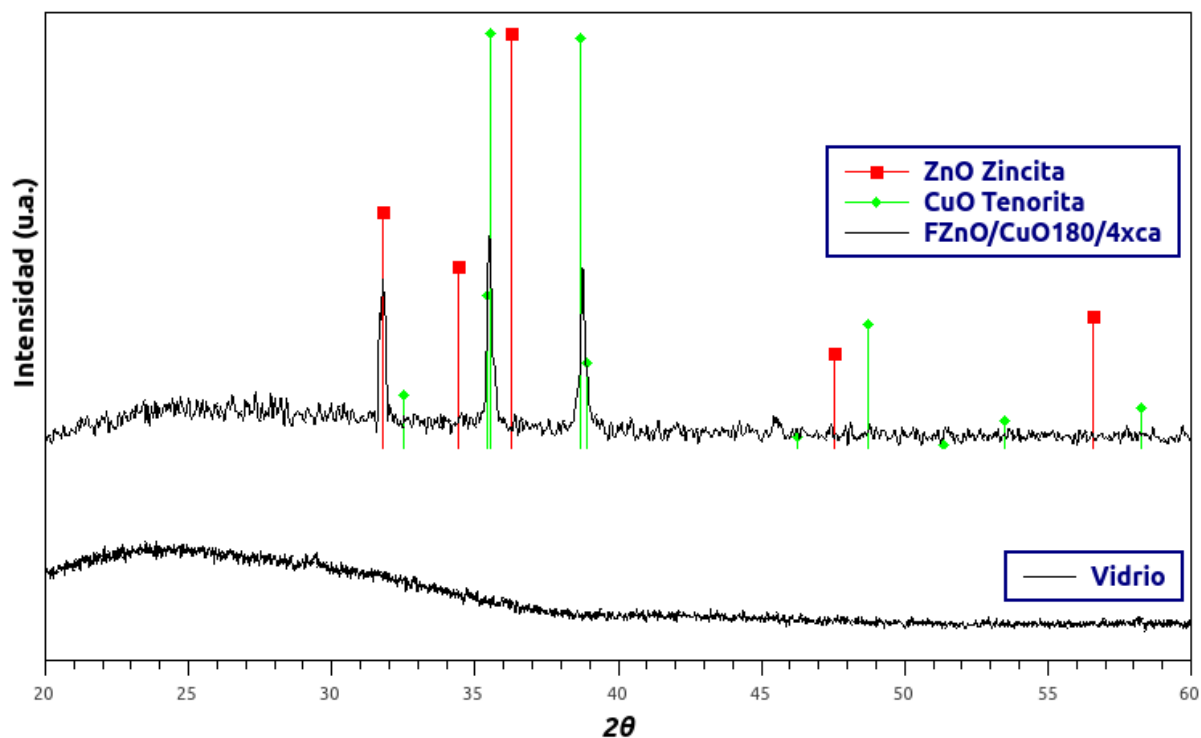


Figura 19.- En la parte superior: FZnO/CuO180/4xca, en la parte inferior difractograma del sustrato.

Los ángulos y sus respectivos planos cristalinos del patrón de difracción de FZnO/CuO180/4xca que se muestran en la Figura 19 se resumen en la Tabla 5.

Oxido	Ángulo 2θ (Patrón de difracción)	Ángulo 2θ (Carta cristalográfica)	Plano
CuO	35.5	35.54	(11-1)
	38.78	38.70	(111)
ZnO	31.8	31.77	(100)

Tabla 5.- Identificación de los picos más intensos de las fases Tenorita y Zincita

Se cotejan los ángulos de los picos de la Zincita y la Tenorita con los ángulos 2θ de sus correspondientes cartas cristalográficas, los dos picos que aparecen en la

posición de los ángulos $2\theta = 35.5^\circ$ y 38.78° cuyos planos cristalinos: (11-1) y (111) respectivamente corresponden a la señal de la Tenorita (CuO), en este caso se eligió el pico que aparece en el ángulo $2\theta = 35.5^\circ$ por su mayor intensidad de la Tenorita para determinar el tamaño de cristalita en este material, se empleó la expresión de Scherrer (ecuación 1):

$$\tau = \frac{n\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Donde:

τ = tamaño de cristalita

n = factor de empaquetamiento: 0.9

λ = longitud de onda de la fuente de Rayos-X (nm)

β = ancho en la altura media del pico (rad)

θ = 1/2 ángulo de difracción (grados)

y el cálculo resultó en: 33.36nm.

En el rango 2θ entre 20° y 30° aparece una pronunciación en forma de “joroba” la cual se atribuye al amorfismo del sustrato en este caso vidrio corning, el cual fue analizado por la misma técnica de difracción y se obtuvo el difractograma presentado en la parte inferior de la Figura 19 donde se puede observar dicha “joroba” en el rango 2θ ya mencionado. Cabe señalar que no se realizó la caracterización de todas las muestras sintetizadas por difracción de Rayos-X ya que durante la síntesis no se modificaron las condiciones ni parámetros que den lugar al crecimiento preferencial de un plano cristalino específico de los que aparecen en las Figuras 19 y 20 teniendo presente que en este trabajo se investiga una ruta para recuperar Zn y Cu a partir de metal residual y sintetizar películas con características ópticas como las obtenidas a partir de precursores grado reactivo las cuales a su vez exhiben propiedades fotocatalíticas.

Como se observa en la Figura 20 los picos del patrón de difracción del ZnO en polvo corresponden con los picos de la carta cristalográfica de la Zincita (PDF 00-036-1451), los cuales se indican en líneas rojas en los ángulos 2θ : 31.79, 36.27, 47.58, 56.61, 62.89, 67.99, 89.64. En el ángulo $2\theta = 36.27^\circ$ aparece el pico que se distingue

por su mayor intensidad a partir del cual se determinó el ancho de su altura media que corresponde al término β de la expresión de Scherrer (1) empleada para el cálculo del tamaño de cristalita, de este modo el cálculo arrojó un valor de 26,74nm:

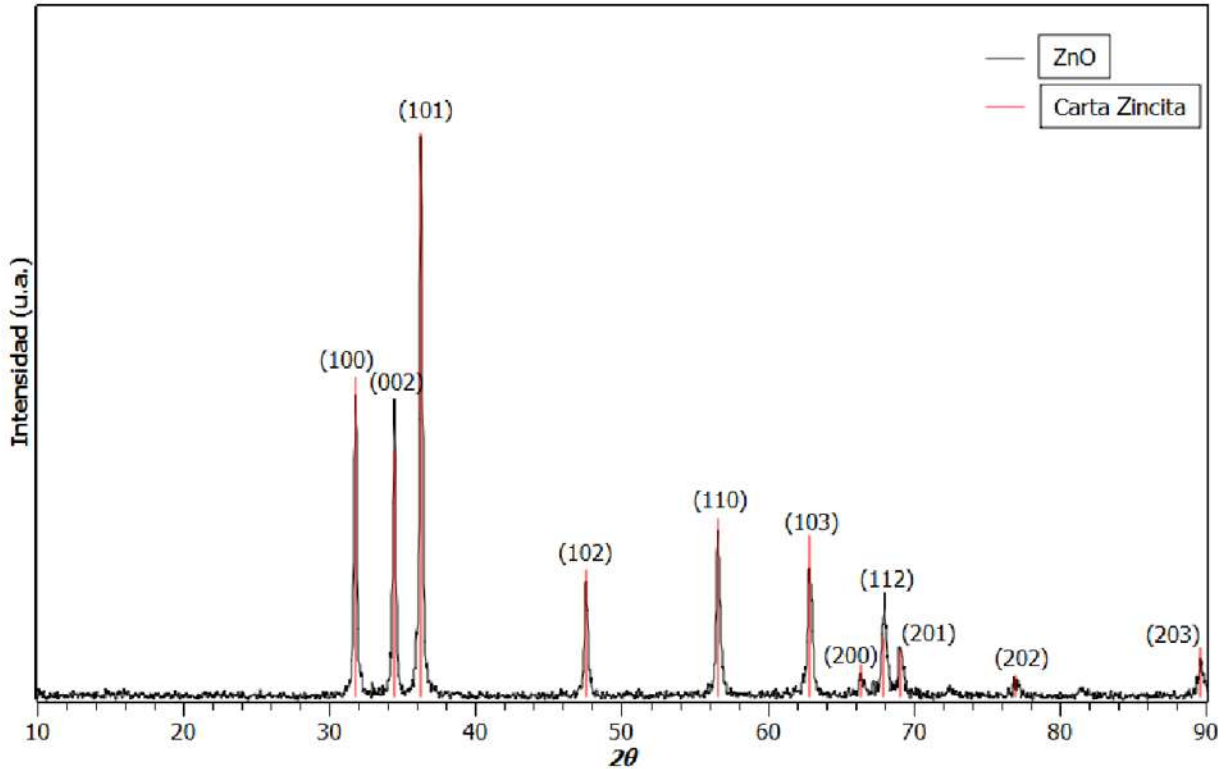


Figura. 20.-Patrón de difracción del ZnO, las líneas rojas corresponden a las señales de la Zincita.

En la Tabla 6 se resumen los ángulos 2θ de los picos más intensos que aparecen en la Figura 20 y su correspondiente plano cristalino, los cuales a su vez son cotejados con los ángulos 2θ de la señal de la Zincita, como se puede notar el valor obtenido de la caracterización es estrechamente cercano al valor reportado en la carta PDF00-036-1451.

Oxido	2θ (Patrón de difracción)	2θ (Señal de la Zincita)	Plano
ZnO	31.78	31.77	(100)
	34.44	34.42	(002)
	36.30	36.25	(101)
	47.52	47.53	(102)
	56.60	56.60	(110)
	62.88	62.86	(103)
	68.02	67.96	(112)
	69.00	69.10	(201)
	89.60	89.60	(203)

Tabla 6.- Resumen de los ángulos 2θ del ZnO y de la carta cristalográfica de la Zincita y sus planos.

8.3.- CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELÉCTRICA DE BARRIDO.

En la Figura 21a se presenta la micrografía de FZnO40/1xcb, se observa que el recubrimiento se encuentra depositado por toda la extensión de la superficie analizada formando aglomerados segregados entre si con una morfología esférica.

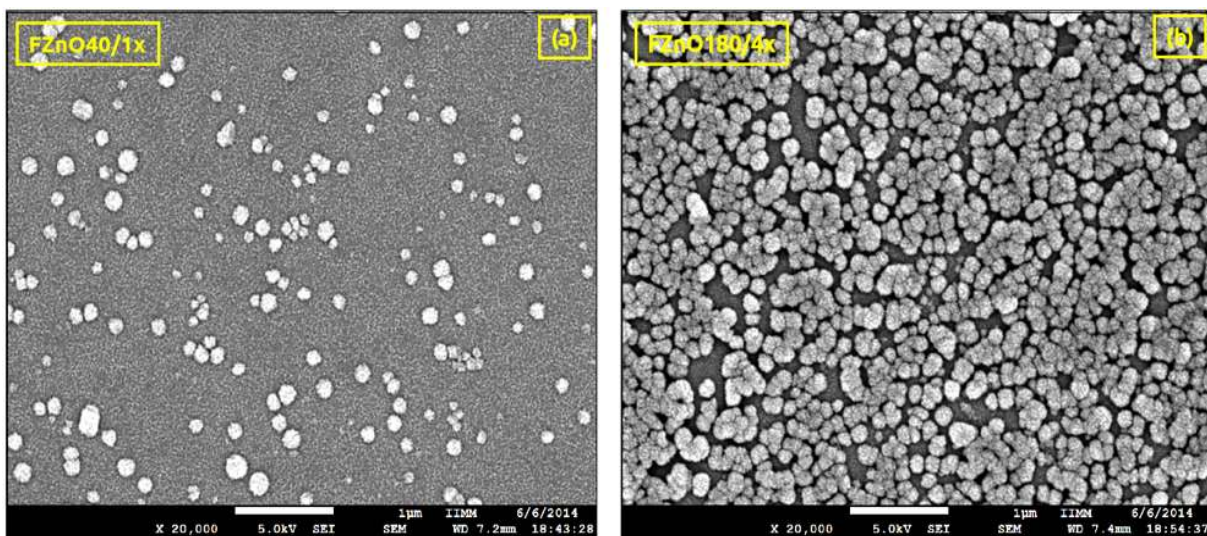


Figura 21.- Micrografías de a) FZnO40/1xcb y b) FZnO180/4xc.

En la Figura 21b se muestra la micrografía de FZnO180/4xca el recubrimiento se encuentra depositado sobre toda la extensión de la superficie analizada cubierta por una mayor cantidad de aglomerados de ZnO. A partir de los resultados obtenidos de la caracterización por espectroscopia de electrones de energía dispersiva se observa evidentemente que la película mostrada en la micrografía de la Figura 21b alcanza un porcentaje de 60.82% de Zn como se puede ver en su correspondiente espectro de fotoelectrones de energía dispersiva en la Figura 22b, en tanto la película mostrada en la micrografía de la Figura 21a la composición de Zn se encuentra en 1.79% como se puede ver en el espectro de la Figura 22a.

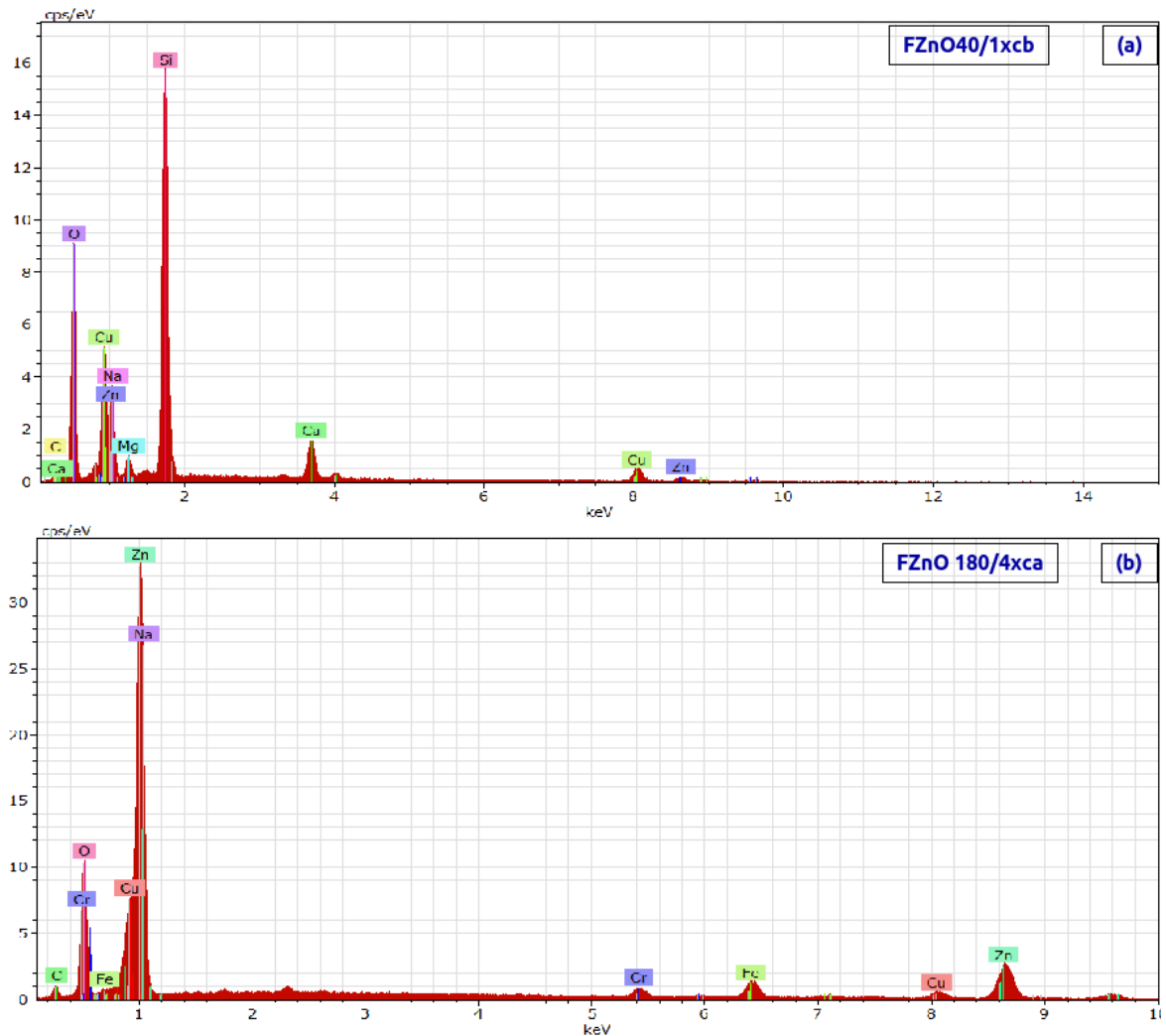


Figura 22.- Espectro EDS: a) FZnO40/1XCB y b) FZnO180/4XCA.

El efecto de estos resultados en el espesor de la película e implícitamente de la concentración se describirá en la discusión de los resultados de la caracterización

por espectrofotometría UV-vis en la determinación del ancho de banda de energía prohibida. La caracterización por esta técnica permitió analizar las muestras de canto para la determinación del espesor encontrándose en el orden de los 350nm; además de permitir determinar el tamaño de las partículas, en el caso de las películas sintetizadas por la técnica sol gel a partir de acetato de zinc bajo las condiciones de preparación ya mencionadas en éstas películas se obtuvieron partículas del orden de 44nm que se puede observar en la micrografía de FZnO180/4xca mostrada en la Figura 23a. En la Figura 23c se presenta la micrografía de vista superior y Figura 23d vista de canto de FZnO/CuO180/4xca dónde se distinguen partículas de hasta 38nm.

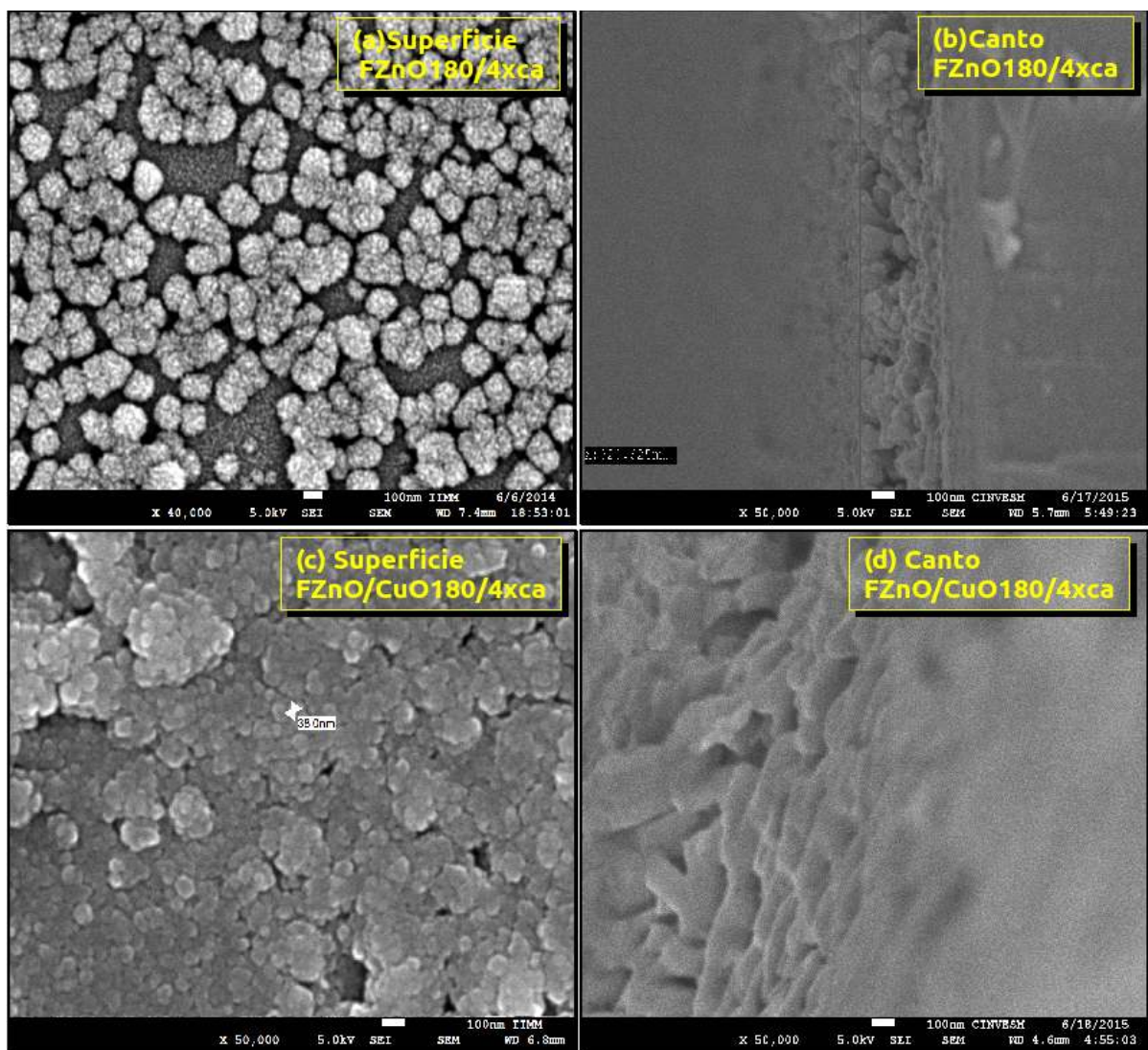


Figura 23.-Tamaño de partícula y espesor de: a) y b): FZnO180/4xca; c) y d) FZnO/CuO180/4xca,

8.4 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.

La imagen MFA de FznO/CuO40/1xcb se presenta en la Figura 24a de la cual se observa que se obtuvo una película con una superficie de pocas crestas las cuales como se puede observar en la escala a la derecha de la primera imagen presentan crestas con una altura menor de alrededor de los 35nm cabe puntualizar que esta magnitud se refiere a la tomada desde la base que detecta el cantiliver y no desde la superficie del sustrato, no debe desde luego interpretarse como espesor.

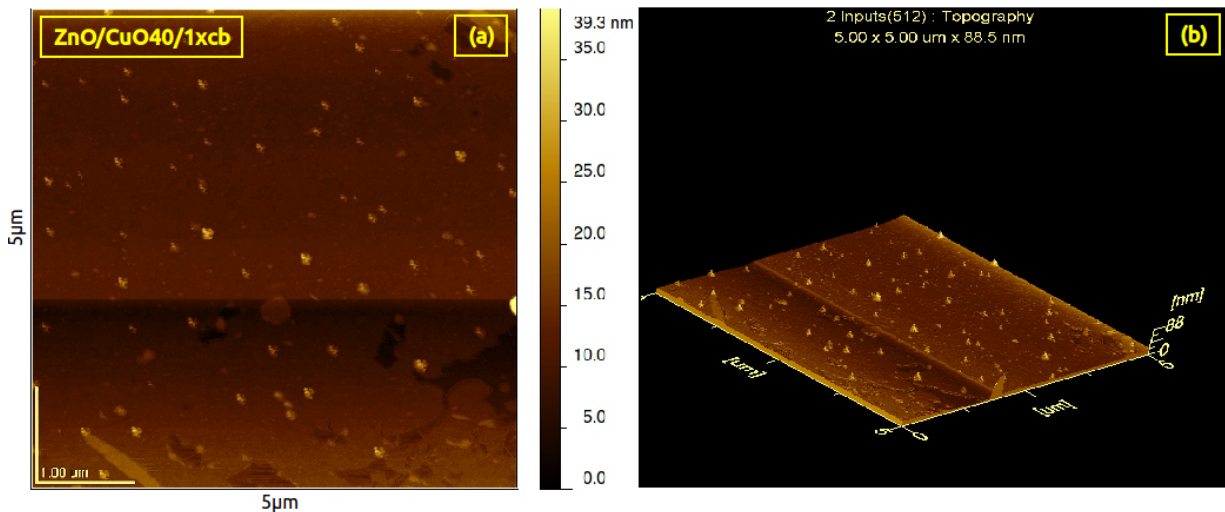


Figura 24.- Imágenes de MFA. FZnO/CuO40/1xcb

Se realizaron 3 perfiles de rugosidad en las zonas indicadas en color negro, rojo y verde en la imagen MFA anidada en la Figura 25 que a su vez corresponde a la imagen magnificada mostrada en la Figura 24a, en general se puede observar una baja rugosidad con algunas crestas que alcanzan hasta 18nm y se encuentran distribuidas como se aprecia con claridad en la topografía superficial de la vista en perspectiva de la Figura 24b cuya morfología se conforma de agregados esféricos.

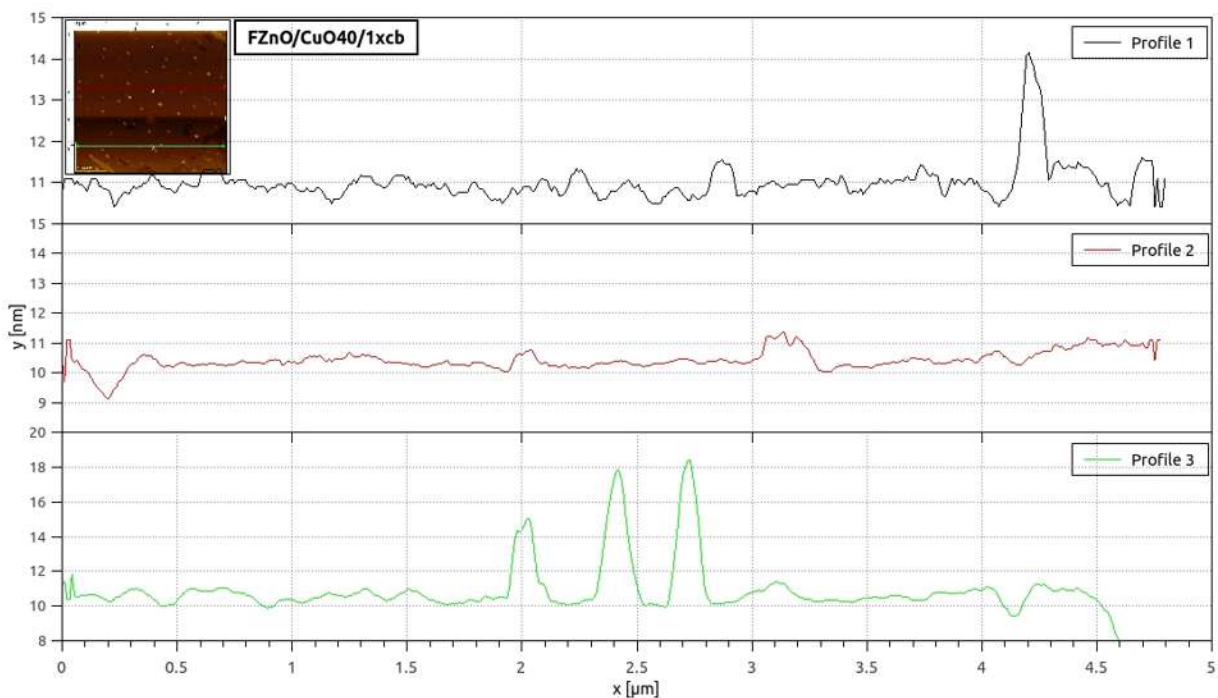


Figura 25.-Perfiles de rugosidad de FZnO/CuO40/1xcb

En la Figura 26 se presenta la imagen MFA de FZnO40/1xcb sintetizada a partir de la sal organometálica, empleándose la menor concentración, una inmersión y 40s de inmersión, las crestas más elevadas se encuentran por debajo de los 173nm, evidentemente se tiene una película con más valles y crestas pero también de mayor dimensión que las de FZnO/CuO401xcb, el efecto de estas características observadas se discute en la siguiente sección.

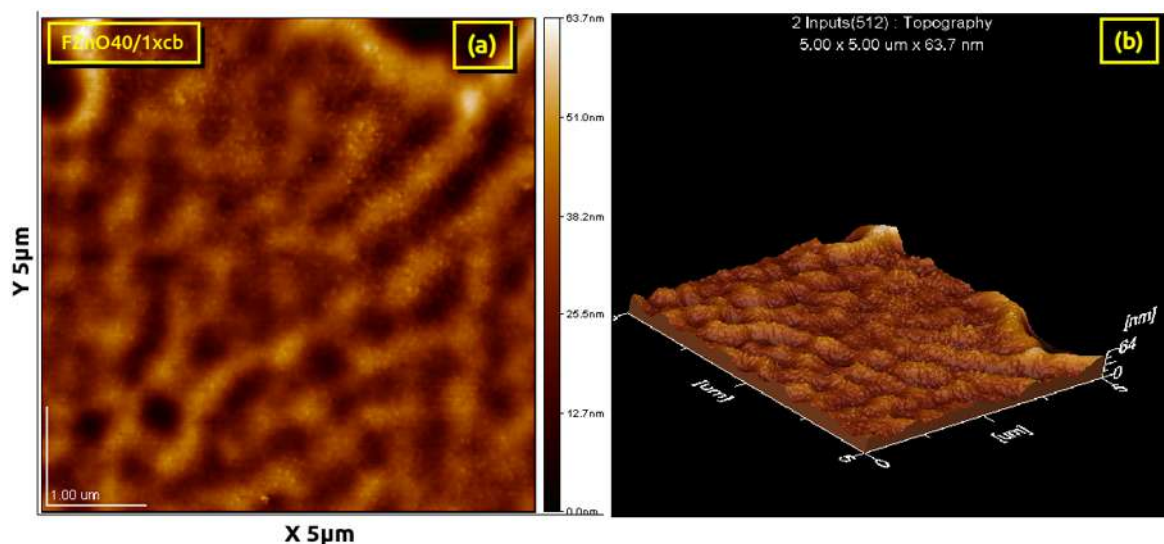


Figura 26.- Imágenes de MFA. FZnO40/1xcb

Del mismo modo que para FZnO/CuO40/1xcb se realizaron 3 perfiles de rugosidad para FZnO40/1xcb que se presentan en la Figura 27 dónde se puede notar que las crestas más altas corresponden al perfil de la zona señalada en color negro y alcanzaron alturas por debajo de los 60nm, de aquí y con base a la topografía superficial de la vista en perspectiva de la imagen MFA de la Figura 25b se tiene una película homogénea, sin fracturas, con una baja rugosidad y depositada por toda la extensión analizada.

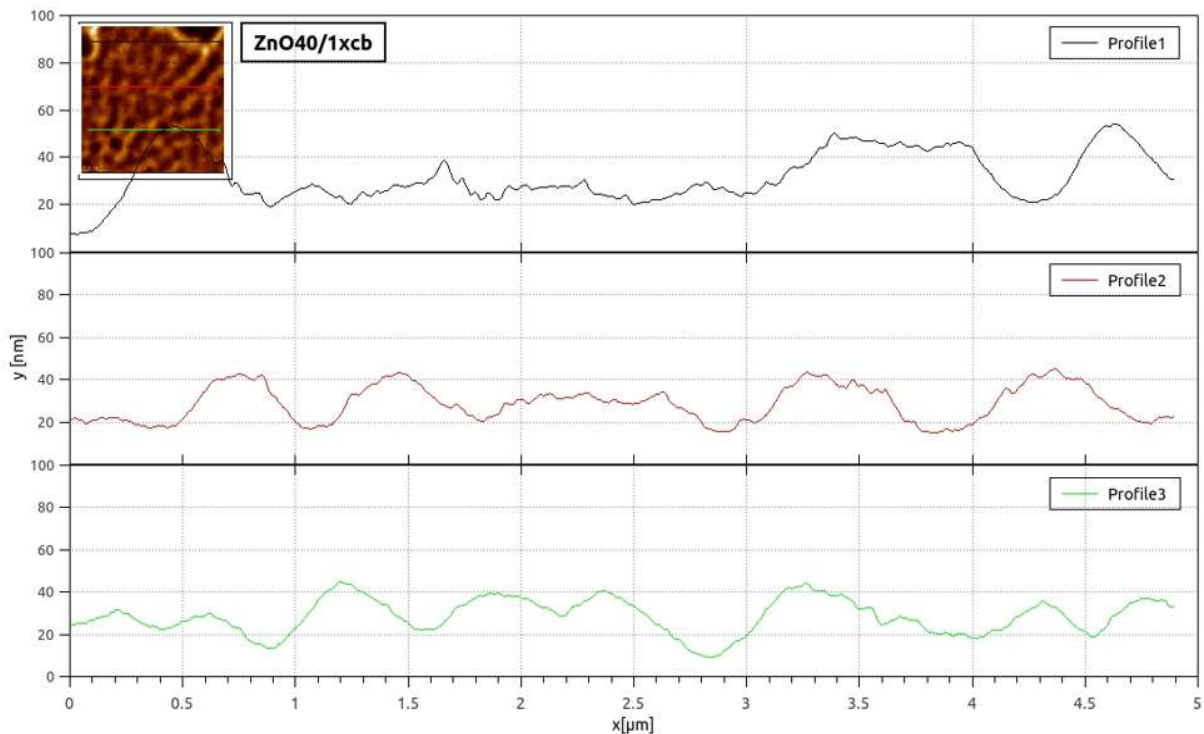


Figura 27.-Perfiles de rugosidad de FZnO40/1xcb

8.5 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS-X.

En la Figura 28a se presenta el espectro de FZnO180/4xca y como era de esperarse no aparecen las señales de Cu, en este caso se tiene el pico del Zn señalado en 1021.39eV característico del estado de oxidación $2p_{3/2}$ del Zn en el ZnO. El espectro general de FZnO/CuO180/4xca se presenta en la Figura 28b el pico del Zn aparece en 1020.48eV como en el caso anterior corresponde a la capa 2p del estado de oxidación del Zn en el ZnO. El estado de oxidación del Cu se comprobó que se encuentra en la forma química CuO que corresponde la fase tenorita que se encontró

en el análisis de difracción por Rayos-X, en el espectro de la Figura 28b se señala el pico del Cu de la capa $2p_{3/2}$ que se encuentra en 931.9eV

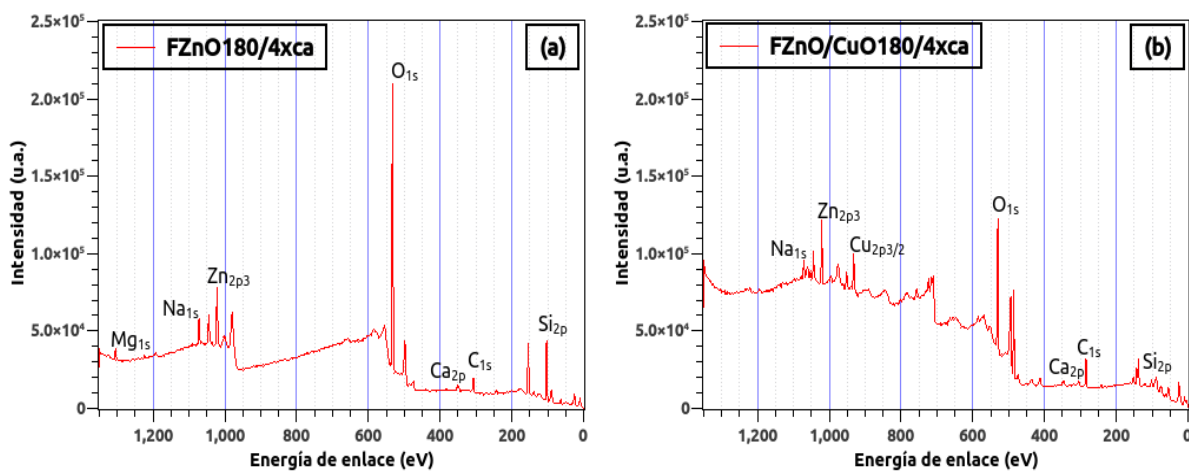


Figura 28.- Espectro XPS a) FZnO180/4xca y b) FZnO/CuO180/4xca.

En el espectro de alta resolución de FZnO180/4xca mostrado en la Figura 29a se distinguen con mayor detalle los picos de la capa 2p, el pico $2p_{3/2}$ del Zn que aparece en 1021.3eV esta acompañado del pico $2p_{1/2}$ a la izquierda separado a 23.14eV característico del espectro XPS del Zn cuando se encuentra enlazado al O en la forma del ZnO, análogamente el espectro de alta resolución de FZnO/CuO180/4xca mostrado en la Figura 29b el pico $2p_{3/2}$ del Zn que aparece en 1020.48eV se encuentra acompañado del pico $2p_{1/2}$ separado por 23.04eV que como ya se mencionó corresponde al ZnO. En el espectro de alta resolución de FZnO/CuO180/4xca mostrado en la Figura 29c se observa el pico $2p_{1/2}$ que acompaña al $2p_{3/2}$ separados por 19.98eV característico del espectro XPS del Cu cuando se encuentra ligado al O en forma de CuO.

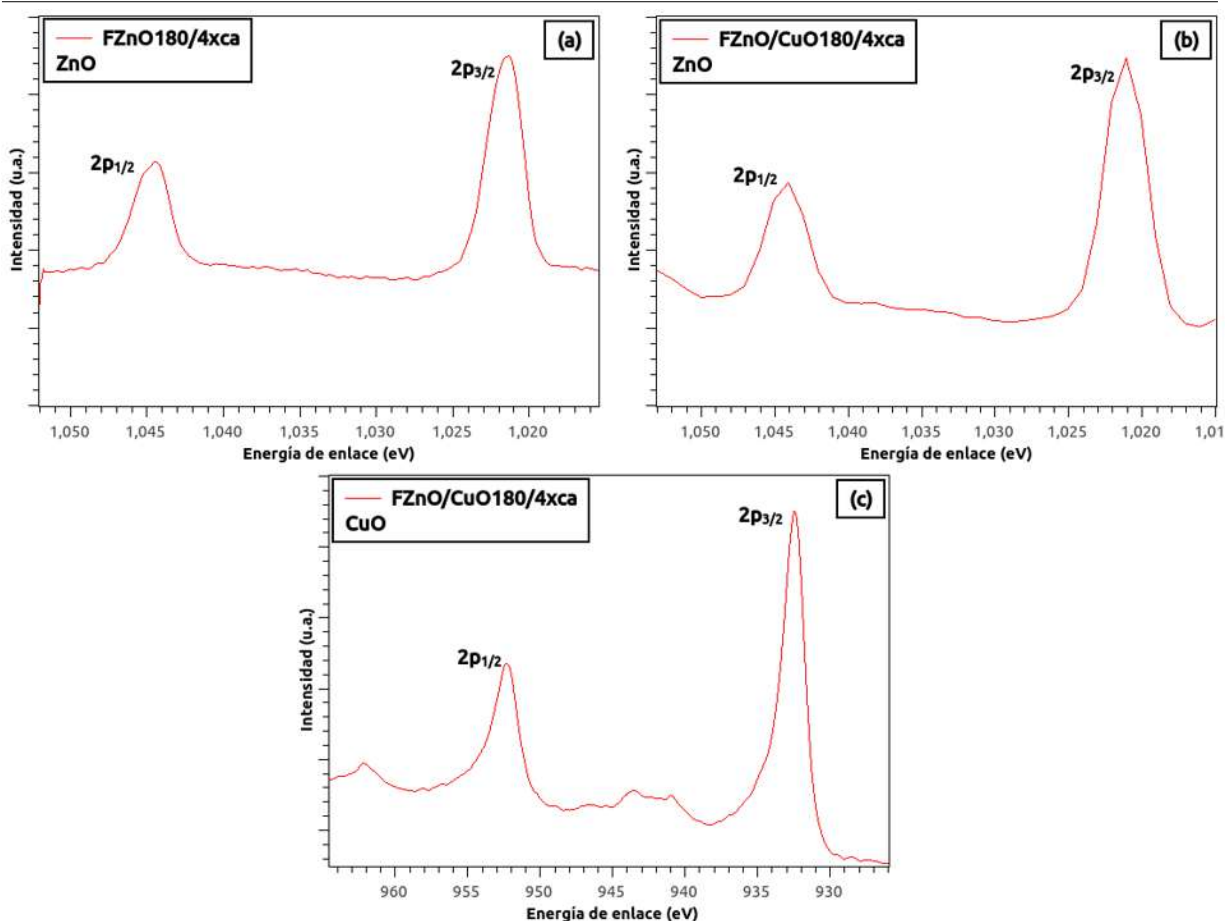


Figura 29.-Espectros de alta resolución: a) capa 2p del Zn para FZnO180/4xca, b) capa 2p del Zn y c) capa 2p del Cu para FZnO/CuO180/4xca

8.6 DETERMINACIÓN DEL ANCHO DE BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA.

En este caso la caracterización se realizó obteniendo los datos directos de los espectros de transmitancia dentro del rango del UV cercano y la región del espectro electromagnético de la luz visible comprendiendo el barrido desde los 200nm hasta los 700nm, los espectros de transmitancia de FZnO40/1xcb, FZnO180/4xca, FZnOCuO40/1xcb y FZnOCuO180/4xca se muestran en las Figuras 30a, 30b, 30c y 30d) respectivamente, como era de esperarse el comportamiento de los datos observados en los espectros obedecen a la ley de Beer-Lamber, las películas de mayor espesor: FZnO180/4xca y FZnOCuO180/4xca exhiben un valor de transmitancia por debajo del 75% a partir de la longitud de onda de los 340nm en tanto las películas de menor espesor: FZnO40/1xcb y FZnOCuO40/1xcb exhiben un valor mayor de transmitancia en la misma región de longitud de onda.

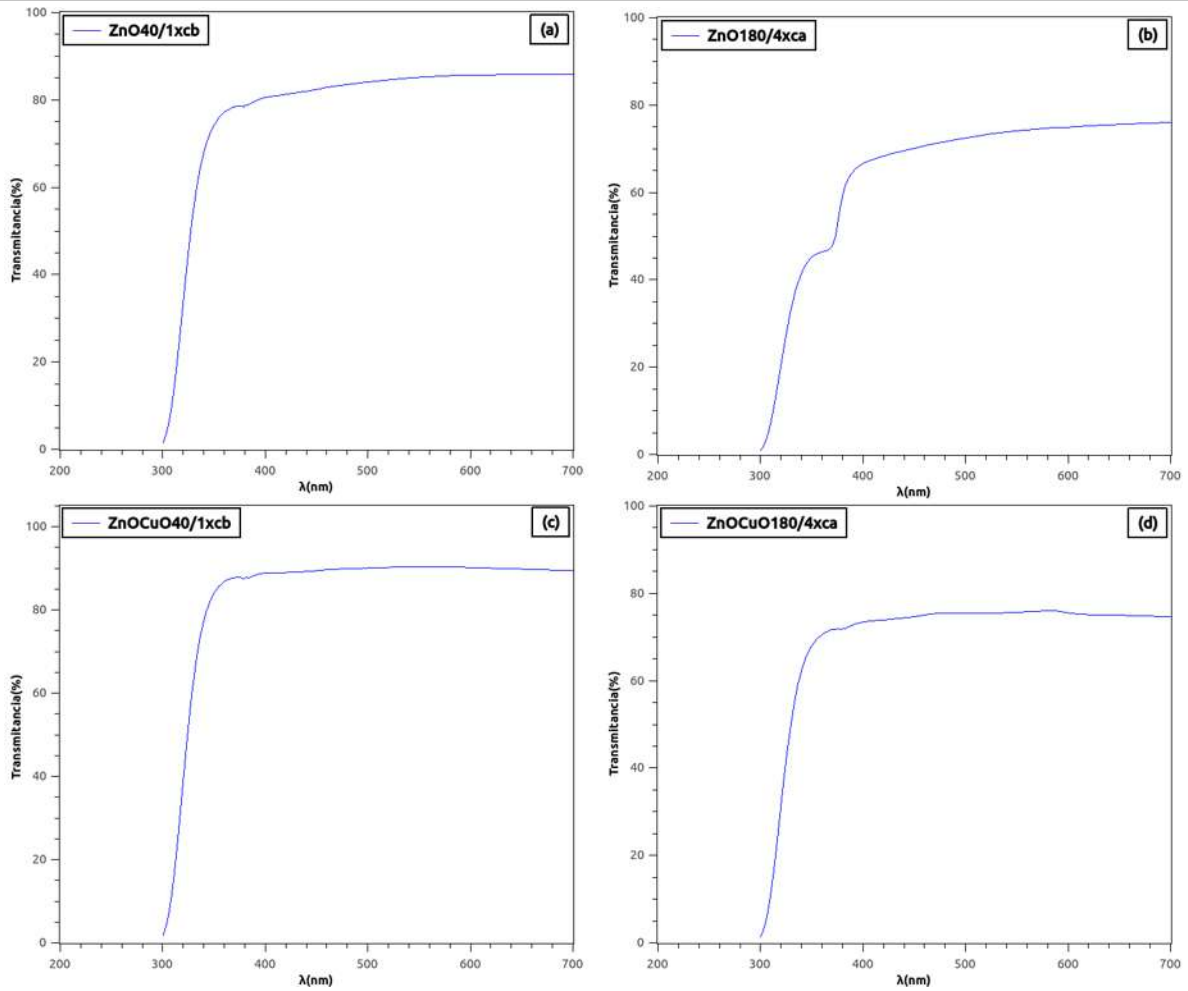


Figura 30.- Espectros de Transmitancia, películas de: a) y b) de ZnO; c) y d) de ZnO/CuO.

A partir de estos espectros de transmitancia se obtuvieron las curvas de absorbancia mostradas en la Figura 31 a su vez a partir de estas se determinó su banda de energía prohibida empleando la expresión (2) por el método del punto de inflexión en el espectro de absorbancia [24].

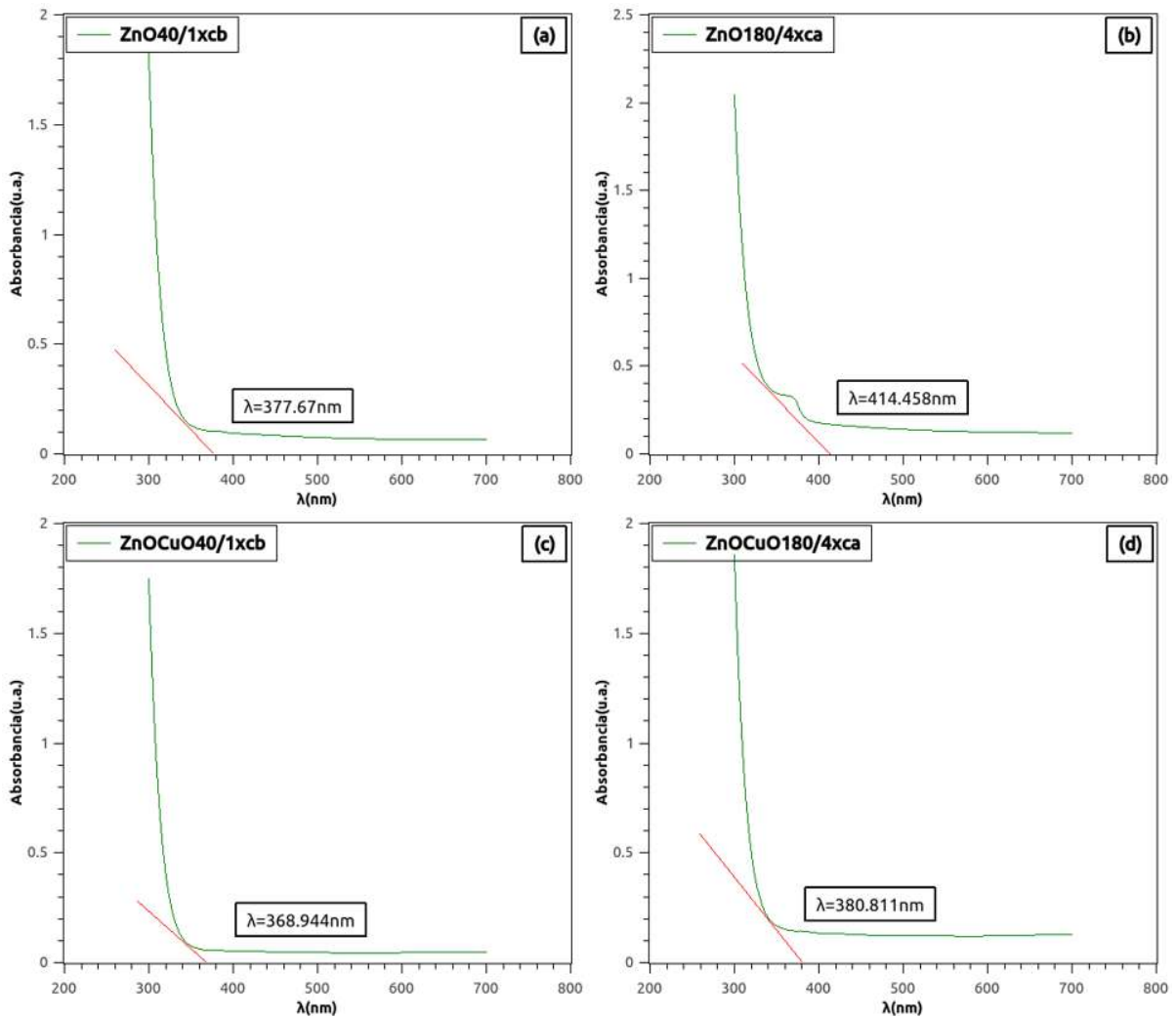


Figura 31.- Espectros de Absorbancia de películas de a) y b) ZnO; c) y d) ZnO/CuO.

$$E_g = h \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

Donde:

E_g = energía de la banda prohibida

h = constante de Planck

c = velocidad de la luz en el vacío

λ = longitud de onda

Las películas: ZnO40/1xcb, ZnO180/4xca obtenidas a partir de sal organometálica presentan una disminución del band-gap conforme n (número de inmersiones) aumenta como se puede ver en la Tabla 7.

Muestra	Película	Longitud de onda (nm)	Eg(eV)
M1	ZnO40/1xcb	377.67	3.28
M2	ZnO180/4xca	414.45	2.99
M3	ZnOCuO40/1xcb	368.94	3.36
M4	ZnOCuO180/4xca	380.81	3.25

Tabla 7.-Resumen de cálculos del ancho de banda de energía prohibida.

Del mismo modo sucedió con las películas obtenidas de metal residual ZnOCuO40/1xcb y ZnOCuO180/4xca, cabe señalar que ZnO40/1xcb y ZnO180/4xca son los extremos superior e inferior del diseño experimental, es decir ZnO40/1xcb se sintetizó a la menor concentración, menor tiempo de inmersión y con solo una inmersión, en tanto ZnO180/4xca se sintetizó a la mayor concentración, mayor tiempo de inmersión y el mayor número de inmersiones, análogamente sucedió con ZnOCuO40/1xcb y ZnOCuO180/4xca respectivamente, sin embargo estas dos muestras exhiben un margen mayor del ancho de banda de energía prohibida deseable en procesos fotoelectroquímicos [18], esto es favorable si se desea aprovechar la región visible del espectro electromagnético. En este caso se puede observar que una película como ZnOCuO180/4xca ofrece un valor de band-gap más deseable en contraste con una película como ZnO180/4xca las cuales son las más gruesas del experimento, debido a que la presencia de CuO favorece la velocidad de recombinación del par electrón hueco.

IX ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como ya se había mencionado en la sección V el diseño experimental se basa en el tipo 2^k de tal modo que para realizar el análisis de varianza (ANOVA) se parte de establecer las interacciones entre los tres tratamientos: T , n y C con dos niveles, para los cuales los niveles altos de cada factor se representarán con las letras a , b , c ; los niveles bajos se representan por la ausencia de éstas letras y si en los dos niveles ambos son bajos se representa por un valor igual a (1) , así para calcular los efectos se emplea la siguiente matriz de diseño que se resume en la Tabla 8:

EFECTO	COMBINACIÓN DE FACTORES							
	(1)	a	b	ab	c	ac	bc	abc
I	+	+	+	+	+	+	+	+
A	-	+	-	+	-	+	-	+
B	-	-	+	+	-	-	+	+
AB	+	-	-	+	+	-	-	+
C	-	-	-	-	+	+	+	+
AC	+	-	+	-	-	+	-	+
BC	+	+	-	-	-	-	+	+
ABC	-	+	+	-	+	-	-	+

Tabla 8.-Interacción de los factores $A= t$, $B= n$ y $C= C$

De este modo la estimación de los efectos es como sigue:

$$A = \frac{1}{4} [a - (1) + ab - b + ac - c + abc - bc]$$

$$B = \frac{1}{4} [b + ab + bc + abc - a - (1) - c - ac]$$

$$AB = \frac{1}{4} [(1) + ab + c + abc - a - b - ac - bc]$$

$$C = \frac{1}{4} [c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab]$$

$$AC = \frac{1}{4} [(1) + b + ac + abc - a - ab - c - bc]$$

$$BC = \frac{1}{4} [(1) + a + bc + abc - b - ab - c - ac]$$

$$ABC = \frac{1}{4} [a + b + c + abc - (1) - ab - ac - bc]$$

En general se tiene para el diseño experimental 2^k las combinaciones de los niveles alto y bajo de los tres factores: T , n y C , en la Tabla 9:

	Concentración 1		Concentración 2	
n	1	4	1	4
40	(1)	b	c	bc
180	a	ab	ac	abc

Tabla 9.- Matriz general 2^k .

Específicamente en la Tabla 10 se tiene los resultados obtenidos a partir de la absorbancia para la variable de salida E_g definida en la sección 7.1.

	Concentración 0.125M		Concentración 0.25M	
n	1	4	1	4
40	3.36	3.26	3.11	3.3
180	3.42	3.08	3.09	3.25

Tabla 10.- Resultados de la variable de salida E_g

De la estimación de los efectos se obtiene:

A=-0.0475	AB=-0.625	AC=-0.0125	ABC=0.0575
B=-0.0225	C=-0.0975	BC=0.1975	

La suma de los cuadrados de los efectos resulta:

$SC_A=0.0045125$	$SC_{AB}=0.0078125$	$SC_{AC}=0.0003125$	$SC_{ABC}=0.0066125$
$SC_B=0.0010125$	$SC_C=0.0190125$	$SC_{BC}=0.0780125$	

Del cálculo de la suma de cuadrados totales se tiene:

$$SC_T = 0.11728$$

Por lo tanto la suma de los cuadrados del error es:

$$SC_E = 1.7569E-14$$

Del análisis de varianza que se resume en la Tabla 11, se tienen que $F_c \gg F$ para un nivel de significancia de 0.05 y $2^k=8$ observaciones con una replica se tiene de la distribución de Fisher $F=5.32$ evidentemente se espera que F_c sea mucho mayor a F debido al valor de SC_E y por lo tanto de la prueba de hipótesis nula H_0 se rechaza y se acepta la hipótesis alternativa H_1 .

Interacción	S.C.	G.L.	C.M.	F
SC_A	0.0045125	1	0.0045125	En todos los casos se cumple $F_c \gg F$.
SC_B	0.0010125	1	0.0010125	
SC_{AB}	0.0078125	1	0.0078125	
SC_C	0.0190125	1	0.0190125	
SC_{AC}	0.0003125	1	0.0003125	
SC_{BC}	0.0780125	1	0.0780125	
SC_{ABC}	0.0066125	1	0.0066125	
SC_E	1.7569E-014	8	2.1961E-015	
SC_T	0.1172875	15		

F_c=F calculadas, F = de distribución F(Fisher-Snedecor)

Tabla 11.- Tabla ANOVA para la interacción de los factores: T, n, C. $F(1,8,0.05)=5.32$

Es decir se concluye que tanto cada factor por si mismo como cada interacción de factores tienen un efecto marcado sobre la variable de salida E_g siendo la interacción BC la que causa un efecto más significativo sobre E_g que el resto de las interacciones; a esta interacción le sigue el factor C en relevancia sobre el efecto en E_g . En otras palabras el band gap es una variable que responde estrechamente a las variaciones de la interacción de la concentración en el baño de inmersión y de las veces que se sumerge el sustrato. Por si misma la concentración en el baño de inmersión tiene un efecto significativo mayor sobre el band gap que las variables T y n individualmente. Esto se ve reflejado con gran claridad en las muestras analizadas por MEB la muestra FZnO180/4xcb, la cual se obtuvo a partir del baño de inmersión con $C=0.25M$ exhibe un mayor recubrimiento de aglomerados que la muestra FZnO40/1xcb obtenida a partir de un baño de inmersión con $C=0.0125M$ en una superficie comparable. En ningún caso el tamaño de partícula presentó variación

aparente en función de las variables de diseño dentro del rango establecido, las cuales se encuentran entre 38nm y 44nm, en comparación con el tamaño de partículas de ZnO reportado por *Tan et al*, que sintetizaron por la técnica de sol-gel a partir de acetato de zinc dihidratado (marca Sigma Aldrich), las más grandes se encuentran en el rango de los 330 a los 530nm y las más pequeñas en el rango de los 56 a 58nm, éstas a su vez conforman aglomerados de partículas semejantes a las obtenidas en este trabajo presentadas en la Figura 21 de este modo se puede aseverar que partiendo del metal residual a través de la ruta desarrollada evidentemente se tiene un material nano estructurado con características morfológicas comparables a las obtenidas por otros investigadores [6,8,28].

En FZnO/CuO180/4xca se tiene la fase Tenorita y Zincita, los ángulos de difracción y sus respectivos planos de dichas fases son semejantes a los resultados de difracción de Rayos-X del compuesto ZnO-CuO a partir de sales grado reactivo reportado por *Hosseini et al*, señalan un tamaño promedio de partícula de 68nm de largo por 56nm, al rededor de 15nm más grandes que FZnO/CuO180/4xca pero con una morfología semejante entre si de tipo esféricas, que corresponde a una película calcinada a 550°C cuyo band-gap (1.43eV) opera en la región del espectro electromagnético de la luz visible a diferencia de las películas obtenidas en este trabajo.

La rugosidad de FZnO/CuO40/1xcb presenta crestas que llegan a los 18nm como las películas de ZnO sintetizadas por la técnica de sol-gel reportadas por *Aydemir et al* que tienen alturas en el rango de los 6nm a los 19nm [38], las cuales son de una topografía poblada de crestas en forma de agujas a diferencia de FZnO/CuO40/1xcb en cuyo caso las crestas se encuentran segregadas. Así como también reportaron un valor máximo de transmitancia cerca del 80% en toda la región del espectro electromagnético del visible y valores por debajo de los 400nm al límite del valor de absorbancia. En comparación con los espectros de transmitancia obtenidos en este trabajo se tienen valores cercanos a 80% como es el caso de ZnO40/1xcb y menor a 80% en ZnOCuO180/4xca lo largo de la región del espectro del visible. A diferencia del valor límite de absorbancia reportado por *Aydemir et al*, en todas las películas obtenidas en este trabajo se encuentra cerca de 320nm lo que lo hace más idóneo para aplicaciones en la región del espectro electromagnético en el UV. A medida que

la rugosidad de la película se incrementa también lo hace el band gap, la morfología superficial tiene un importante efecto en las propiedades ópticas de la película. El aumento en la transmitancia puede deberse al incremento de la dispersión óptica causado por el incremento de la densidad de frontera de grano en la película porosa asociado a mayor rugosidad [38].

Por otro lado en general las películas sintetizadas en un baño con $C=0.25M$ presentan los valores más bajos de band-gap; como en el caso de las películas del compuesto $ZnO-TiO_2$ depositadas sobre vidrio por la técnica spin-coating reportadas por *Firdaus et al*, las cuales conforme el espesor se incrementaba el band gap disminuía. La energía de banda prohibida disminuye con el aumento del espesor de la película, debido a que durante el proceso de crecimiento de la película cuando los niveles de impurezas como vacancias de oxígenos y/o zinc intersticial forman la frontera de la banda de conducción y estos niveles pueden impurificar con al banda de conducción cuando el espesor se incrementa. También existe la posibilidad de defectos estructurales en la película debido a su preparación a la temperatura ambiente, esto podría dar lugar a estados permitidos cerca de la banda de conducción en la región prohibida, en el caso de películas gruesas estos estados permitidos pueden así combinarse con la banda de conducción resultando en una reducción de la banda de energía prohibida [4]. Otra importante propiedad de las partículas de ZnO es que la movilidad del electrón es dependiente de la modificación morfología, de tal modo que el nanomaterial con un adecuado band-gap para su aplicación en un dispositivo en particular puede ser preparado cambiando su morfología [16].

X CONCLUSIONES

Por la técnica de inmersión se obtuvieron películas delgadas de nanopartículas de ZnO-CuO depositadas sobre vidrio a partir de la suspensión por tratamiento alcalino de los metales disueltos. Así mismo partiendo del acetato de zinc por la vía sol-gel y por la misma técnica de inmersión se obtuvieron películas delgadas de nanopartículas de ZnO.

Se demostró que por la ruta de síntesis desarrollada a partir de la digestión ácida y el tratamiento alcalino, se consiguió la recuperación del Zn y Cu del metal residual obteniéndose películas delgadas de nanopartículas de ZnO-CuO con mayor presencia de zinc que de cobre.

La caracterización de la muestra de limadura de metal residual por microscopía electrónica de barrido demostró que esta constituida principalmente de Zn y Cu siendo este último el metal en mayor proporción.

De la caracterización por difracción de Rayos-X se demostró que las películas obtenidas a partir del metal residual tienen una estructura cristalina y están presentes las fases Zincita y Tenorita, el tamaño de cristalita es semejante al obtenido por la síntesis sol-gel a partir de acetato de zinc.

La caracterización por microscopía electrónica de barrido reveló que el recubrimiento se encuentra formando aglomerados nanoestructurados de partículas esféricas de tamaño comparable tanto en las películas de ZnO como en las de ZnO-CuO.

Como se pudo observar de la caracterización por microscopía de fuerza atómica tanto las películas de ZnO como las de ZnO-CuO exhiben hasta en las más delgadas un recubrimiento homogéneo sobre toda la extensión analizada con una baja rugosidad y una morfología de valles lisos y crestas segregadas.

Se observó también que en las películas sintetizadas a 180s, con 4 inmersiones y una concentración de 0.2M en el baño de inmersión la rugosidad es menor y en ausencia de crestas sobresalientes como en el caso de las más delgadas.

En todos los casos los resultados obtenidos del análisis de absorbancia en el rango de los 300 a los 700nm demostraron que el band gap es adecuado en la región UV cercana al visible y podría ser usado en pruebas de fotocatalisis.

La FZnO180/4xca presentó el valor más bajo de ancho de banda de energía prohibida de todas las muestras analizadas, a su vez la FZnO/CuO180/4xca presento un valor más bajo de band gap que FZnO/Cu40/1xcb esta tendencia se cumple también entre FZnO180/4xca y FZnO40/1xcb, en general se observó que conforme aumentó el espesor de la película disminuyó el band gap.

Se determinó que la película de nanopartículas esta conforma por el compuesto ZnO-CuO como lo revelan los análisis tanto de la caracterización por XPS como por difracción de Rayos-X.

A partir de un metal residual de Zn/Cu se puede obtener un material de alta tecnología evitando todas las etapas de obtención y refinamiento que implica el uso de materias vírgenes para la síntesis del ZnO-CuO.

XI.-BIBLIOGRAFÍA

- 1.-Minggu L. J., Daud W. R. W., Kassim M. B., 2010, An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 5233-5244.
- 2.-Ellmer K., Klein A., Rech B., 2008, Transparent Conductive Zinc Oxide, *Springer Series in Materials Science*, 452, New York.
- 3.-Minami T., Miyata T., Ihara T., Minamino Y., Tsukada S., 2006, Effect of ZnO film deposition methods on the photovoltaic properties of ZnO–Cu₂O heterojunction devices, *Thin Solid Films* 494: 47 – 52 .4.
- 4.-Firdaus C.M., Shah M.S.B., Rusop M., Hidayah S. R., 2012 , Characterization of ZnO and ZnO: TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Spray-Spin Coating Technique , *Procedia Engineering* 41: 1367 – 1373 .
- 5.-Vogel-Schäuble N., Romanyuk Y. E., Yoon S., Saji K. J., Populoh S., Pokrant S., Aguirre M. H., Weidenkaff A., 2012, Thermoelectric properties of nanostructured Al-substituted ZnO thin films , *Thin Solid Films* 520: 6869–6875 .
- 6.-Tan A. L., Khoo L. J., Alias S. S., Mohamad A. A., 2012, ZnO nanoparticles and poly(acrylic) acid-based polymer gel electrolyte for photo electrochemical cell, *Sol-Gel Science Technology* 64:184–192.
- 7.-Randeniya L. K., Murphy A. B., Plumb I. C., 2008, A study of S-doped TiO₂ for photoelectrochemical hydrogen generation from water, *Material Science* 43: 1389–1399.
- 8.-Sharma V., Kumar P., Shrivastava J., Solanki A., Satsangi V. R., Dass S., Shrivastav R., 2011, Vertically aligned nanocrystalline Cu–ZnO thin films for photoelectrochemical splitting of water, *Material Science* 46: 3792–3801
- 9.-Irastrorza T. V., Fernández M. X., 2010, Balance nacional de energía y su relación con el inventario nacional de emisiones. *Realidad, datos y espacios, revista internacional de estadística y geografía*.1(1): 51-72.
- 10.-Nayeri F. D., Soleimani E. A., Salehi F. 2013, Synthesis and characterization of ZnO nanowires grown on different seed layers: The application for dye-sensitized solar cells, *Renewable Energy* 60: 246-255.

-
- 11.-Gupta M., Sharma V., Shrivastava J., Solanki A., Satsangi V. R., Dass S., Shrivastav R., 2009, Preparation and characterization of nanostructured ZnO thin films for photoelectrochemical splitting of water., *Material Science* 1(32): 23-30.
 - 12.-International Lead and Zinc Study Group, 2013. "Lead and Zinc Statistics", www.ilzsg.org/static-statistics.aspx. (Accesada en Noviembre del 2013).
 - 13.-Asociación Latinoamericana de Zinc-LATIZA, s. f., "Producción y consumo mundial", www.latiza.com/index.php/estadisticas-del-zinc.html. (Accesada en Noviembre del 2013).
 - 14.-Asociación Latinoamericana de Zinc-LATIZA, s. f., "Estadísticas del Zinc", www.latiza.com/index.php/estadisticas-del-zinc.html. (Accesada en Noviembre del 2013).
 - 15.-Asociación Latinoamericana de Zinc-LATIZA, s. f., "Reciclaje del Zinc", www.latiza.com/index.php/estadisticas-del-zinc.html. (Accesada en Noviembre del 2013).
 - 16.-Middya S., Layek A., Dey A., Ray P. P., 2013, Morphological impact of ZnO nanoparticle on MEHPPV:ZnO based hybrid solar cell, *Material Science: Mater Electron*, 9.
 - 17.-INE, 2010, Inventario nacional de emisiones de gases de efecto invernadero, México Quinta Comunicación Nacional ante la Convención Marco de las Naciones Unidas para Cambio Climático, 189-246.
 - 18.-Candal R. J, Bilmes S. A. y Blesa M. A., s. f. Semiconductores con actividad fotocatalítica. 79-101. Argentina.
 - 19.-Fierro J. L., 2011, El hidrógeno: metodologías de producción, *Lychnos* 6, http://www.fgcsic.es/lychnos/es_es/articulos/hidrogeno_metodologias_de_produccion (Accesada Noviembre de 2013).
 - 20.-Zaluzec J. N., s.f., *X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy In the Electron Microscope*, <http://tpm.amc.anl.gov/Lectures/Zaluzec-4-XEDS.ppt.pdf>, (Accesada Mayo de 2014).
 - 21.-Ayres H. G., 1978. Análisis Químico Cuantitativo. 2da. Edición, HARLA, 740, México.
 - 22.-Brinker C. J., Scherrer G. W., 1990. Sol-Gel science: the physics and chemistry of

sol-gel processing. Academic press inc., 908, USA.

23.- Morales O. M., Janampla K. Q., Cerón O. B., Oré J. G., 2012, Cálculo de banda de energía prohibida de CdTe por el método del punto de inflexión. *XIX Simposio Peruano de Energía Solar y del Medio Ambiente*. Pp 5.

24.- Dharma J., Pisal A., 2012, Simple method of measuring the band gap energy value of TiO₂ in the powder form using UV/Vis/NIR spectrometer, Application note, Perking Elmer Inc. USA, 4.

25.- Rabah M. A., El-Sayed A. S., 1993, Recovery of Zn and some of its valuable salts from secondary resources and wastes. Elsevier: Hydrometallurgy. 37: 23-32.

26.- Yunjian M., Keqiang Q. 2014, Separation and recovery of zinc from copper-based alloy scraps under vacuum conditions. Elsevier: Vacuum. 106: 5-10

27.- Fan Z., Lu J. G., 2005, Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties, 25.

28.- Kumar K. B., Raji P., 2011, Synthesis and characterization of nano zinc oxide by Sol Gel spin coating. *Recent Research in Science and Technology* 3: 48-53.

29.-Al-Hartomy O. A., Shah M. A., 2011, Safe and simple approach to prepare hexagonal ZnO nanostructures in water, *International Conference on Nanotechnology and Biosensors*. 2: 139-142.

30.-Brinker C. J., Frye G. C., Hurd A. J., Ashley C. S., 1991, Fundamentals of Sol-Gel dip coating, *Thin Solid Films*, 201:97-108.

31. Landázuri H. R., Jiménez F. N., Pérez J. A.; 2010, *Characterization by XRD and UV-VIS spectrophotometry of ZnO film deposited by pld*; *Entre Ciencia e Ingeniería*. 7: 88-94.

32. Sáenz-Travieso A., Amézaga-Madrid P., Pizá-Ruiz P., Solís-Canto O., Ornelas-Gutiérrez C., Pérez-García S., Miki-Yoshida M., 2014, Microstructural characterization, optical and photocatalytic properties of bilayered CuO and ZnO based thin films; *Journal of Alloys and Compounds* 615: s375-s381.

33. Ji Z., Song Y., Xiang Y., Liu K., Wang C., Ye Z., 2004, Characterization of Mg_xZn_{1-x}O thin films prepared by sol-gel dip coating, *Journal of Crystal Growth* 265: 537-540

34. Mullings M. N., Håggglund C., Tanskanen J. T., Yee Y., Geyer S., Bent S. F., 2014, Thin film characterization of zinc tin oxide deposited by thermal atomic layer deposition; *Thin Solid Films* 556: 186-194.

-
35. Marotti R. E., Bojorge C. D., Broitman E., Cánepa H. R., Badá J. A., Dalchiale E. A., Gellman A. J., 2014, Characterization of ZnO and ZnO:Al thin films deposited by the sol-gel dip-coating technique; *Thin Solid Films* 292: 837-842.
36. Zebbar N., Trari M., Doulache M., Boughelout A., Chabane L., 2014, Physical and photo-electrochemical characterizations of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray method: Application to HCrO₄-photoreduction; *Applied Surface Science* 292: 837-842.
37. Benramache S., Temam H. B., Arif A., Guettaf A., 2014, Correlation between the structural and optical properties of Co doped ZnO thin films prepared at different film thickness; *Optik* 125: 1816-1820.
38. Aydemir S., Karakaya S., 2015, Effects of withdrawal speed on the structural and optical properties of sol-gel derived ZnO films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 373: 33-39.
- 39.-Anonimo,1997, History of Recycling, California Environmental Protection Agency, USA, 16.
- 40.-EPA, 2014, "El reciclaje", <http://www.epa.gov/espanol/reciclajefaq.html> (Accesada: Marzo 2015).
- 41.-Hossein H. M., Karimi B., Zendehtdel M., Habibi M., 2013, Fabrication, characterization of tow nano-composite CuO-ZnO working electrodes for dye sensitized solar cell, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 116: 374-380.
- 42.-Razeghi M., 2009, Fundamentals of solid state engineering, 3er edition, Springer, 757, USA.
- 43.-Arroyave J. A., Garcés L. F., 2007, Tecnologías ambientales sostenibles, *Producción + Limpia*, 2: 78-86.
- 44.-Romero B. R., 2003, El análisis del ciclo de vida y la gestión ambiental, *Boletín IIE: Tendencias tecnológicas.*, 91-97.
- 45.-SEMARNAP, 2000, Gestión ambiental hacia la industria, 1^a. Edición, 97, México.
- 46.-Kidowaki H., Oku T., Akiyama T., 2012, Fabrication and evaluation of CuO/ZnO heterostructures for photoelectric conversion, *IJRRAS*, 13 (1): 67-72.
- 47.-Klemm S. O., Pust S. E., Hassel A. W., Hüpkes J., Mayrhofer K. J. J., 2012,
-

Electrochemical texturing of Al-doped ZnO thin films for photovoltaic applications, *Solid State Electrochem*, 16: 283-290.

48.-Zhang L., Jiang Y., Ding Y., Daskalakis N., Jeuken L., Povey M., O'Neill A. J., York D. W., 2010, Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against *E. coli*, *Nanopart Res*, 12: 1625-1636.

49.-Vijayaparkavi A. P., Senthilkumaar S., 2012, Synthesis and Characterization of ZnO and Ni Doped ZnO, *Supercond Nov Magn*, 25: 427-433.

50.-Shahid M. U., Deen K. M., Ahmad A., Akram M. A., Aslam M., Akthar W., 2015, Formation of Al-doped ZnO thin films on glass by sol-gel process and characterization, *Applied Nanoscience*, 1-6.

51.-Hosseini M. H., Karimi B., 2014, Application of impregnation combustion method for fabrication of nanostructure CuO/ZnO composite oxide: XRD, FESEM, DRS and FTIR study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 1566-1570.

52.- Hosseini M. H., Karimi B., 2014, Preparation of nanostructure CuO/ZnO mixed oxide by sol-gel thermal decomposition of a CuCO₃ and ZnCO₃ : TG, DTG, XRD, FESEM and DRS investigations, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 925-929.

XII.-ANEXO

Este trabajo se presentó en el 11°. Foro de Ingeniería e Investigación de Materiales realizado el 26 de noviembre del 2014 en las instalaciones del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.