

6
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION DE ZIRCONIA POR MEDIO DEL
PROCESO SOL-GEL PARTICULADO Y SU
CARACTERIZACION

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

FRANCISCO ALVAREZ GUZMAN



México, D. F.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE .

	PAG.
1. INTRODUCCION Y JUSTIFICACION.	1
2. EL PROCESO SOL-GEL .	5
2.1 INTRODUCCION.	5
2.2 GENERALIDADES.	7
2.2.1 Definiciones.	9
2.3 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.	10
2.3.1 Alcóxidos Metálicos como Precursores.	11
2.3.2 Reacciones de los Alcóxidos con los Alcoholes.	13
2.3.3 Reacciones de Hidrólisis de los Alcóxidos.	15
2.3.4 Peptización del Precipitado.	16
2.3.5 Formación del Gel.	18
2.4 DESARROLLO DE LOS PROCESOS SOL-GEL.	19
3. LA ZIRCONIA.	22
3.1 INTRODUCCION.	22
3.2 EL ZIRCONIO.	24
3.3 PROPIEDADES DE LA ZIRCONIA.	26
3.3.1 Estructura Cristalina.	27
3.3.2 Transformaciones de Fase.	29
3.4 LA ZIRCONIA COMO SOPORTE DE CATALIZADOR.	33
3.4.1 Métodos de Preparación de Zirconia.	35
3.4.2 Preparación de Zirconia por medio del Proceso Sol-Gel.	37
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.	41
4.1 DESCRIPCION DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.	41
4.1.1 Material Empleado.	41
4.1.2 Arreglo del Equipo.	42
4.2 SUSBSTANCIAS EMPLEADAS.	43
4.2.1 Toxicidad y Manejo de las Substancias.	43

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	49
4.3.1 Cálculos.	49
4.3.2 Metodología.	51
4.4 CARACTERIZACION.	54
4.4.1 Análisis Térmicos.	54
4.4.2 Difracción de Rayos-X.	55
4.4.3 Determinación del Área Superficial.	58
5. ANALISIS DE RESULTADOS.	62
5.1 OBSERVACIONES Y RESULTADOS EXPERIMENTALES.	62
5.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION.	72
5.2.1 Análisis Térmicos.	72
5.2.2 Difracción de Rayos-X.	78
5.2.3 Determinación del Área Superficial.	86
6. CONCLUSIONES.	90
7. BIBLIOGRAFIA.	93

1. INTRODUCCION Y JUSTIFICACION.

Cuando se comenzó a estudiar la posibilidad de preparar vidrios y otros materiales empleando el Proceso Sol-Gel, existía poca literatura disponible sobre este tema. De hecho, un grupo muy reducido de investigadores en el mundo estaban interesados en el Proceso, ya que en ese entonces se consideraba al método como una curiosidad científica, relacionada con algunas complicaciones de química y fisicoquímica.

El costo de los reactivos, el largo tiempo de producción, y el aún cuestionable conocimiento del fenómeno y de los principios termodinámicos que gobiernan al Proceso Sol-Gel, eran verdaderos retos que desalentaban cualquier aplicación industrial. Por otro lado, la disponibilidad de un amplio campo de trabajo estimuló el interés puramente científico, dado que cualquier experimento realizado era una novedad en un área totalmente desconocida.

Actualmente, se sabe que las propiedades que este método de preparación le imparte a sus productos, en muchos casos justifica el alto costo de los reactivos y las dificultades en cuanto al control y dominio del Proceso.

En términos generales, no es posible continuar considerando al Proceso Sol-Gel como un esfuerzo inútil o sólo como un motivo para la publicación de trabajos con fines puramente académicos. De hecho, en el congreso de Wuzburg (1983) enfocado a "Vidrios y Vidrios Cerámicos a partir de Geles", se demostró que el interés primordial hoy en día radica en las aplicaciones prácticas del Proceso. En efecto, actualmente se prevén posibles aplicaciones industriales y por ende se estimula e inclusive se financia la investigación sobre este tema.

Por otro lado, el incremento en el interés sobre las propiedades y fenómenos relacionados con la Zirconia en la última década, coloca a la ciencia y la tecnología de la Zirconia en el reino de la revolución científica.

La Zirconia (ZrO_2), es un óxido importante cuyas aplicaciones en la catálisis y en la ciencia de materiales comienzan a destacar. Desde su descubrimiento en Brasil, este material ha sido ampliamente utilizado en la industria para aplicaciones diversas, ta

les como la preparación de pinturas, materiales refractarios, etc. Pero su importancia va más allá de sus aplicaciones tecnológicas; existen relaciones de gran interés científico, tales como las trayectorias de fase, que son inherentes a este material.

Aún con las modificaciones estructurales recientemente realizadas, los investigadores continúan el estudio de las relaciones de fase básicas de la Zirconia pura. Estas relaciones son de importancia capital no sólo para la mejor comprensión de las cualidades del óxido en aplicaciones de cerámica, sino también, como se ha demostrado recientemente, para explicar el comportamiento de este material como novedoso soporte de catalizadores.

La Zirconia se emplea en muy raras ocasiones como tal en la catálisis heterogénea, dado que no es ni muy activa ni selectiva en las reacciones comunes. Sin embargo, es más inerte químicamente que los soportes clásicos, y es el único óxido de metal que puede tener las cuatro propiedades químicas (acidez, basicidad, capacidad reductora u oxidante), con lo que presenta una gran versatilidad para su empleo. Es por esto que recientemente se está utilizando para reacciones de hidrot ratamiento, para la síntesis de metanol, etc.

A diferencia de los procedimientos convencionales de preparación de Zirconia, tales como el Método de Precipitación, el Proceso Sol-Gel nos permite manejar una gran variedad de metodologías de preparación. Podemos utilizar diferentes materias primas, diversas condiciones experimentales, y tales variaciones provocan cambios en las características del producto.

La finalidad principal de este trabajo es la preparación de Zirconia mediante el Proceso Sol-Gel, para utilizarla como soporte de catalizador.

El tema de esta tesis, surge como parte de un proyecto más amplio que se desarrolla actualmente en la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, en el que se pretende preparar catalizadores y soportes de catalizador utilizando el Proceso Sol-Gel. La caracterización de estos materiales se lleva a cabo mediante técnicas físicas y químicas. Con algunos de los materiales se están realizando pruebas para su aplicación práctica.

Como podemos ver, las importantes características de la Zirconia, aunado a las ventajas que el Proceso Sol-Gel plantea para su

preparación, proponen un tema muy interesante. Además, de acuerdo a la investigación bibliográfica realizada, no existe ningún trabajo previo que analice las características de la Zirconia sintetizada mediante el Proceso Sol-Gel, enfocado a su aplicación en la catálisis heterogénea.

El trabajo experimental realizado en esta tesis, comenzó con la preparación de Zirconias, variando las características de los reactivos (se emplearon dos tipos de disolvente, y diferentes concentraciones de agua y ácido). Los productos obtenidos eran analizados mediante diferentes técnicas de caracterización, que incluyen análisis térmicos (termogravimetría y análisis térmico diferencial), difracción de rayos-X y determinación de área superficial.

La estructura del trabajo escrito es como sigue.

El capítulo 2 pretende presentar un esbozo de la historia del Proceso Sol-Gel, se discuten brevemente sus diversas características y aplicaciones, así como los fenómenos involucrados con las diferentes etapas del Proceso, pero principalmente los que tienen relación directa con la gelación física, que es el método experimental empleado en este trabajo.

En el capítulo 3 se tratan brevemente las características de la Zirconia, sus aplicaciones como material cerámico y como soporte de catalizador, sus propiedades (fases cristalinas y transformaciones de fase), y se mencionan algunos de los diferentes métodos de preparación. Por supuesto que se da mayor énfasis a la preparación por medio del Proceso Sol-Gel.

En el capítulo 4 se explica la metodología experimental y las diferentes técnicas empleadas para la caracterización.

En el siguiente capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales, tanto de la preparación como de la caracterización de la Zirconia obtenida. Se realiza también una comparación con los resultados obtenidos en otros trabajos.

El capítulo 6 incluye las conclusiones que se obtuvieron en el trabajo, así como sugerencias para trabajos posteriores.

Escribir esta tesis ha sido una experiencia muy grata para mí. El trabajo experimental fué pesado, en cuanto a tiempo y dificultades, pero creo que aprendí mucho de ello. La asesoría brindada tanto por el Dr. Tomás Viveros como por el Dr. Pedro Bosch fué muy importante para la comprensión y desarrollo del tema.

Espero que el escrito resulte grato para aquellos que deseen hojearlo, y que haya podido transmitir un poco de lo mucho que aprendí con este trabajo.

Espero también con esto reflejar un poco del cariño que siento por la Universidad Nacional Autónoma de México, por la Facultad de Química y por la carrera de Ingeniería Química.

2. EL PROCESO SOL-GEL.

2.1 INTRODUCCION.

El interés en el procesamiento Sol-Gel de materiales cerámicos inorgánicos y vidrios, comenzó desde mediados del siglo pasado con los trabajos de Ebelmen y Graham sobre geles de sílica¹. Estos investigadores observaron que la hidrólisis del ortosilicato de tetraetilo en condiciones ácidas producía SiO_2 en la forma de un material parecido al vidrio. A partir del gel se podían obtener fibras y lentes ópticos monolíticos. Sin embargo eran necesarios tiempos de secado extremadamente largos (de 1 año o más) para evitar que el gel de sílica se fracturase y formase un polvo fino. Por ende el hallazgo tenía poco interés tecnológico.

En el período de finales del siglo pasado hasta los años 1920's, los geles se volvieron muy importantes para los químicos. A partir de los estudios realizados, se produjo una gran cantidad de literatura descriptiva, pero que no lograba la comprensión de los principios fisicoquímicos.

En el período de los años 1920's a los 1940's, se estudió ampliamente la preparación, las propiedades y los usos de los geles de SiO_2 . Inicialmente, las propiedades del gel de mayor interés fueron aquellas relacionadas con los absorbentes porosos de vapor de agua y vapores orgánicos, CO_2 , etc. En esta época se realizaron también las primeras preparaciones de geles mixtos sílica-alúmina, y fue cuando Geffcken reconoció, en los años 1930's, que los alcóxidos podían utilizarse en la preparación de películas de óxidos. Comenzando a finales de los años 1930's, una de las aplicaciones importantes de este proceso fué la preparación de catalizadores sólidos; el proceso Sol-Gel resultó adecuado para controlar propiedades que son importantes para los catalizadores (porosidad, composición, resistencia, forma, etc.).

¹El Dr. Livage, en la conferencia "Sol-Gel Synthesis of Ceramics" impartida el 16 de diciembre de 1991, presentó un artículo realizado por investigadores franceses, fechado el 25 de agosto de 1845, que parece ser el más antiguo concerniente al tema.

Roy y colaboradores reconocieron la posibilidad de alcanzar niveles muy altos de homogeneidad química en los geles coloidales y utilizaron el método Sol-Gel en los años 1950's y 1960's para sintetizar una gran cantidad de óxidos cerámicos nuevos, que incluyen Al, Si, Ti, Zr, etc. y que no podían ser fabricados por métodos tradicionales. La síntesis de polvos de óxidos utilizando la hidrólisis de alcóxidos, elaborada por Roy, fue uno de los trabajos pioneros sobre el empleo de estos precursores. En el mismo período, el trabajo de Iler llevó al desarrollo comercial de los polvos de sílica coloidal: las esferas coloidales Ludox de DuPont. A finales de los años 1950's, los procesos del gel fueron desarrollados para la preparación de combustibles de reactores nucleares. Una de las principales ventajas eran las temperaturas bajas de sinterización que llevaba a densidades altas de los óxidos de U, Th y Pu.

Por otro lado, Geffcken y Berger prepararon recubrimientos de óxidos simples, mientras Schroeder desarrollaba la física de películas delgadas para este proceso; los primeros productos aparecieron en el mercado en 1953. La producción a gran escala de espejos retrovisores ($TiO_2-SiO_2-TiO_2$) comenzó en 1959 y continuó con los recubrimientos antireflejantes ($TiO_2/TiO_2-SiO_2-TiO_2$) en 1964, y con las ventanas con características aislantes (Calorex, IROX) en el año 1969. Se han preparado también fibras tanto de vidrio como policristalinas utilizando el método Sol-Gel, con diversas composiciones que incluyen Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , MgO , TiO_2 , etc.

En 1969, cuando Dislich y Hinz elaboraron la base química para la preparación de óxidos multicomponentes, sólo se conocían los principios básicos de las reacciones químicas y de la tecnología del proceso. Se registraron las patentes de aplicación en el mismo año y fueron dados los permisos en los países industrializados; los detalles del proceso fueron publicados en 1971. Independiente y simultáneamente, Levene y Thomas siguieron una ruta similar, mas no idéntica, e igualmente fue patentada. Desde 1971 se sabe que cualquier tipo de óxido multicomponente puede ser sintetizado utilizando los alcóxidos de los elementos, por medio del Proceso Sol-Gel.

En la década pasada ha habido un enorme interés en este proceso, interés que se ha visto estimulado por diferentes factores; se han efectuado una gran cantidad de conferencias internacionales

cuya finalidad principal ha sido establecer los fundamentos científicos para una nueva era en la preparación de materiales cerámicos y vidrios de alta tecnología. Por milenios, los materiales cerámicos se han preparados con la misma tecnología; la finalidad del proceso Sol-Gel es controlar las superficies e interfases de los materiales en las primeras etapas de su producción.²

2.2 GENERALIDADES.

Existe un grupo de procesos químicos para la producción de materiales cerámicos y vítreos que dependen de la preparación y de las propiedades de los geles inorgánicos, generalmente geles de óxidos hidratados. Muchos de los reportes técnicos que describen los procedimientos, identifican estos procesos como "Procesos Sol-Gel". De acuerdo con Haas (5), las características, así como las ventajas que éstos tienen en común, no se pueden identificar claramente, por ejemplo, la existencia de un sol coloidal como paso distintivo del proceso no siempre se comprueba. Es por esto que él propone denominarlos "Procesos del Gel" de manera general; los procesos designados como "Sol-Gel" o "Gel-Esfera", vienen entonces a ser subdivisiones de esta clasificación. Cuando se prepara un sol estable (una dispersión coloidal en un medio líquido) y se presenta después una etapa de gelación, el proceso global puede llamarse Sol-Gel. Algunos Procesos del Gel son Sol-Gel o Gel-esfera, algunos son de ambos tipos y otros de ninguno de éstos.

Haas indica que se pueden identificar seis Procesos del Gel en general. Éstos tienen su mejor aplicación cuando las propiedades del gel en sí son importantes para obtener el producto deseado. Los procesos tienen dos características comunes: 1) Se usan para convertir una solución salina de un metal en un sólido cerámico, y 2) La estructura del gel y sus propiedades son de primordial importancia para la preparación y para las propiedades de los productos cerámicos sólidos. Los procesos pueden agruparse y describirse en términos de las reacciones que hacen cambiar las soluciones o los soles en geles:

²Las referencias de los trabajos mencionados se pueden encontrar principalmente en el trabajo realizado por Hench y West (6).

Característica	Tipo de Proceso					
	1	2	3	4	5	6
Tipo de Gelación	Interna	Interna	Interna	Externa	Externa	Externa
Alimentación para la Gelación	Solucio de soda con - soluciones de gelinas	Soluciones de Sales de Metales con HMTA y Urea	Alcóxidos metálicos en líquidos orgánicos	Sales orgánicas (óxidos nitratados)	Sales orgánicas (óxidos nitratados)	Soluciones orgánicas de polímeros orgánicos
Mecanismo de la Gelación	Formación lenta de - Sales de - Gelación	Reacciones de la HMTA	Hidrólisis de los alcóxidos metálicos	Eliminación del Agua	Reacción con NH ₄ OH	Reacciones con NH ₄ OH
Dificultades o pasos problemáticos del Proceso	Control de la Gelación	Lavado, Eliminación de los líquidos de desecho	Preparación de los alcóxidos, Lavado	Preparación del sol	Preparación del sol, Lavado	Lavado, descomposición térmica del colímero orgánico

* HMTA = Hexametilentrainamina

Figura 2.1 Clasificación de los Procesos del Gel de acuerdo con Haas (5)

El Proceso Sol-Gel más ampliamente estudiado en los últimos años, es el correspondiente al proceso tipo 3 de la clasificación de Haas, que se basa en la química de los alcóxidos; éstos son, de hecho, los precursores más importantes y típicos del procesamiento Sol-Gel.

Cuando se emplean alcóxidos, podemos efectuar dos tipos de reacciones, una de las cuales resulta en la formación de un gel polimérico; el trabajo al que se enfoca esta Tesis es al segundo tipo de reacción, es decir, a la formación de un precipitado que se peptiza para formar una solución coloidal estable, altamente dispersa.

2.2.1 Definiciones.

Un coloide es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña (1 a 1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como la fuerza de atracción de van der Waals y las cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es suficientemente pequeña para exhibir un movimiento browniano (o difusión browniana): un movimiento aleatorio dirigido por el momento impartido por las colisiones de las moléculas suspendidas en el medio. Un sol es una dispersión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

Los materiales cerámicos generalmente se definen como el grupo de sólidos no metálicos inorgánicos. Se incluyen entonces en esta definición a los óxidos metálicos, a los nitruros y a los carburos, tanto cristalinos como no cristalinos.

En el Proceso Sol-Gel, los precursores (materias primas) para la preparación de un coloide, consisten en moléculas que contienen un elemento metálico o no-metálico, rodeado de varios ligandos (entidades que no incluyen otra unidad de metal o metaloide). Como se mencionó anteriormente, los alcóxidos son el tipo de precursores más usados en la investigación Sol-Gel.

Los compuestos organometálicos se definen como aquellos que tienen enlaces directos metal-carbón, y no enlaces metal-oxígeno-carbón, como en los alcóxidos metálicos; es por esto que, a pesar de que frecuentemente se habla de ellos en la literatura como compuestos organometálicos, los alcóxidos no lo son.

Un gel es una red interconectada y rígida, con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuyas longitudes promedio son mayores de una micra. Hench y West (6) mencionan que el término gel abarca una gran variedad de combinaciones de sustancias que, de acuerdo a lo expuesto por Flory, pueden ser clasificadas en cuatro categorías: 1) Estructuras laminares bien ordenadas; 2) Redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas; 3) Redes poliméricas formadas por agregación química, predominantemente desordenadas; y 4) Estructuras particuladas desordenadas. Este tipo de estructura es la que probablemente se presenta en la etapa de formación del gel en el Proceso Sol-Gel particulado.

Los Procesos Sol-Gel no se encuentran en equilibrio termodinámico (es decir, son termodinámicamente irreversibles). Por tanto, el desarrollo de los procedimientos y de sus diagramas de flujo, es predominantemente empírico; pequeños cambios en el procedimiento algunas veces produce efectos importantes e inesperados que pueden ser muy difíciles de explicar. Cada diagrama de flujo es una metodología que debe seguirse cuidadosamente si se desea que los resultados sean reproducibles.

2.3 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.

Una propiedad única del proceso Sol-Gel, es la posibilidad de partir de precursores moleculares para preparar materiales, lográndose así un mejor control de todo el proceso. Se pueden obtener partículas coloidales submicrométricas o geles monolíticos, por control cuidadoso de la reacción química.

Son dos las metodologías Sol-Gel más frecuentes: Polimerización de Unidades Moleculares, y Desestabilización de Soluciones Coloidales.

La primera de estas metodologías se basa en las reacciones de polimerización inorgánica. La iniciación se efectúa vía hidroxilación de los precursores alcóxidos, a través de la *hidrólisis controlada* de los grupos alcoxi (o alcóxido). La polimerización, entonces, prosigue a través de reacciones de condensación.

Estas reacciones, la de hidrólisis y las de condensación, se ven involucradas en la transformación de un precursor alcóxido molecular, en una red de óxido. La estructura y morfología de la red resultante, depende de la contribución relativa de cada una de las reacciones. Como podemos ver, la gelación en este caso es un proceso químico.

La *hidrólisis completa* de los alcóxidos metálicos lleva a la precipitación de los hidróxidos u óxidos metálicos hidratados. Al agregarse una cantidad determinada de ácido o base, el precipitado se peptiza, y se obtiene una dispersión coloidal. De esta manera, el gel se obtiene de partículas de tamaño submicrométrico, debido a que éstas llevan a una alta reactividad y a menores temperaturas de procesamiento; la gelación tiene lugar básicamente debido a un efecto electrolítico (gelación física).

2.3.1 Alcóxidos Metálicos como Precursores.

Los alcóxidos son compuestos en los que los elementos metálicos están enlazados a una porción de un hidrocarburo, a través de un oxígeno. Pueden ser considerados tanto como derivados de alcoholes como derivados de hidróxidos de metales o ácidos inorgánicos. De acuerdo con lo anterior, estos compuestos a veces se denominan ortoésteres; el término "alcóxido metálico" podría usarse con mayor propiedad, si se consideran productos obtenidos a partir de alcoholes, por el reemplazo del hidrógeno del grupo hidroxilo, por un metal. Ambos nombres se utilizan indistintamente en la bibliografía, muchas veces inclusive para el mismo elemento.

Comenzando con unos cuantos elementos en 1949, la química de los alcóxidos de casi todos los elementos de la tabla periódica ha sido elucidada, especialmente en las últimas décadas, período que coincide sorprendentemente con su aplicación creciente en el Proceso Sol-Gel para la obtención de materiales cerámicos. Existen diferentes métodos de preparación de los alcóxidos, uno de ellos se discutirá posteriormente.

Propiedades Físicas.

Los derivados alcoxi presentan una gran variedad de propiedades físicas. Con el fin de comprender los diferentes comportamientos, se deben considerar los siguientes aspectos:

1. El tipo de enlace M-O, que puede tener mayor o menor carácter iónico debido a las diferencias de electronegatividad entre el oxígeno y el elemento M.
2. El efecto electrónico de los grupos alquilo (o arilo) R sobre el átomo de oxígeno que puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O, por donación o sustracción de la carga electrónica.
3. La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación, producida por los enlaces dativos intermoleculares con átomos donadores de los grupos alcoxi vecinos.

La asociación molecular de los alcóxidos es una propiedad importante que tiene influencia sobre muchas de las propiedades físicas y químicas de estos compuestos, y que puede afectar a los procesos que conducen a la transformación Sol-Gel. El grado de oligomerización o de polimerización puede inducir diferencias en el Proceso y en las estructuras finales resultantes, por ejemplo, afectando la homogeneidad a nivel molecular (lo cual es muy importante en sistemas multicomponentes). Se tienen también influencias indirectas a partir de cambios en otros parámetros importantes para el proceso, tales como la cinética de reacción y las otras propiedades físicas.

La oligomerización de los alcóxidos metálicos tiene su origen en la tendencia del metal a minimizar su número de coordinación, inclusive enlazándose con moléculas de alcóxidos cercanas. Esto puede suceder, utilizando los orbitales moleculares vacíos, para aceptar el par electrónico libre del oxígeno de los ligandos alcóxido. El grado de asociación depende de la naturaleza del átomo del metal central, y de la naturaleza del grupo alcoxi. En algunos casos se ha demostrado que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución, también depende del disolvente y de la concentración del soluto.

En general puede decirse que la complejidad molecular aumenta con el tamaño del átomo central, es decir, con su *tendencia a alcanzar un número de coordinación mayor*, y que disminuye con el incremento de las ramificaciones y el volumen del grupo alcoxi, por efectos de impedimento estérico.

La alta volatilidad de algunos alcóxidos es una propiedad importante, porque se tiene la posibilidad de alcanzar fácilmente precursores puros por destilación. Sin embargo, debe tomarse en cuenta durante la síntesis Sol-Gel con el fin de evitar cambios no deseados en la composición, por ejemplo, de soluciones multicomponentes.

A causa de los diferentes efectos inductivos de los diversos grupos alquilo, el enlace Metal-Oxígeno-Carbón se puede volver más o menos polar, con el consecuente cambio en la volatilidad. Podría esperarse que estos compuestos fueran altamente polares, en vista de la naturaleza tan electronegativa del oxígeno, sin embar-

go, con excepción de los metóxidos, la mayoría de los alcóxidos muestran un alto grado de volatilidad y solubilidad en disolventes orgánicos. Los factores que se han postulado para explicar la atenuación de la polaridad del enlace Metal-Oxígeno son los efectos inductivos y la formación de oligómeros.

Aunque muchos parámetros contribuyen a la volatilidad de los alcóxidos, como primera aproximación se acepta generalmente que en tre mayor sea el grado de oligomerización, menor es la volatilidad.

La viscosidad también se ve afectada por el tamaño de la cadena y por las ramificaciones de los grupos alquilo, así como por el grado de asociación molecular. Si bien es obvio que los productos altamente polimerizados son más viscosos que las moléculas monoméricas u oligoméricas más pequeñas, es difícil derivar una regla general para explicar los diferentes valores de viscosidad de las especies oligoméricas. Más aún, la tendencia de los alcóxidos a hidrolizarse restringe la posibilidad de realizar mediciones de viscosidad a algunos casos aislados.

En el proceso Sol-Gel, los alcóxidos se disuelven, por lo general, en alcoholes, de manera que la viscosidad de la solución depende fuertemente de la concentración, del tipo de disolvente y de sus posibles interacciones con el alcóxido disuelto. En las aplicaciones en las que la viscosidad se convierte en un parámetro crítico, como por ejemplo en la producción de fibras y películas delgadas, es necesaria una caracterización específica de la solución.

2.3.2 Reacciones de los Alcóxidos con los Alcoholes.

Cuando los alcóxidos se encuentran disueltos en un alcohol, se debe tener en cuenta que el disolvente es algo muy alejado de ser un medio inerte, que no se involucra en el proceso químico.

Se pueden distinguir dos casos diferentes:

- (A) Alcóxidos disueltos en su alcohol correspondiente
- (B) Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes - grupos orgánicos

En ambos casos el alcohol puede reaccionar con el alcóxido, cambiando sus propiedades originales.

Cuando el alcohol tiene el mismo grupo alquilo que el alcóxido, se obtiene como producto de las reacciones de hidrólisis y polimerización, y por lo tanto forma parte del producto.

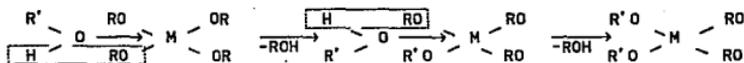
Si los alcóxidos se encuentran disueltos en alcoholes con grupos alquilo distintos, ocurren reacciones de alcoholólisis (o intercambio de alcohol). El proceso puede representarse con la siguiente ecuación general, que de hecho se emplea para propósitos de síntesis:



La facilidad de las reacciones de alcoholólisis depende principalmente de los grupos alcoxi involucrados en el intercambio, de los factores estéricos y del posible desplazamiento del equilibrio (por extracción del disolvente por destilación, etc.).

En general, la facilidad del intercambio de los grupos alcoxi disminuye en el sentido $M_2O \rightarrow Et_2O \rightarrow Pr^i_2O \rightarrow Bu^i_2O$. Algunas veces, el avance de la reacción de un alcóxido más ramificado a uno menos ramificado, se ve facilitado por el incremento en el grado de oligomerización que puede ocurrir.

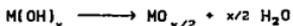
Se supone que la alcoholólisis es una reacción SN_2 , cuyo mecanismo involucra un estado de transición:



El mecanismo anterior se ve afectado, obviamente, por factores estéricos.

2.3.3 Reacciones de Hidrólisis de los Alcóxidos.

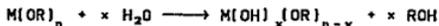
Los alcóxidos metálicos reaccionan con el agua formando polvos de óxidos e hidróxidos; de manera simplificada tenemos las reacciones:



En el proceso Sol-Gel, la hidrólisis es la reacción principal que conduce a la transformación de los precursores alcóxidos en óxidos. Su importancia es evidente y justifica el gran interés que los investigadores de este método han dedicado a la comprensión del papel que juegan los mecanismos de las reacciones de hidrólisis, y sus cinéticas, sobre el proceso global y sobre la naturaleza, estructura y morfología de los sistemas óxidos resultantes.

Por desgracia, la mayor parte de los trabajos se ha llevado a cabo sobre los alcóxidos de silicio y de titanio, y existe una gran carencia de datos sobre la hidrólisis, y especialmente sobre su cinética, para los otros alcóxidos. Es importante aquí referirse a los estudios fisicoquímicos que sobre los alcóxidos de zirconio, tantalio, estaño, uranio, etc. realizaron Bradley y colaboradores, empleando la técnica ebulométrica.

La facilidad de la reacción de los alcóxidos metálicos con el agua es la propiedad química más relevante de interés directo con el procesamiento Sol-Gel. La reacción se puede representar esquemáticamente como sigue:



o bien

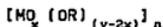


Una vez que se forman los hidróxidos, pueden ocurrir las reacciones de condensación, llevando a la formación de hidróxidos u óxidos hidratados:



Las reacciones anteriores tienden a ocurrir simultáneamente, de manera que es imposible describir al proceso con reacciones de hidrólisis y de condensación por separado.

Es posible controlar el grado de hidrólisis utilizando cantidades estequiométricas de agua. Las reacciones bajo estas condiciones experimentales, llevan a productos poliméricos conocidos como alcóxidos óxidos, de fórmula general:



Las reacciones de hidrólisis y polimerización son muy importantes para las propiedades del gel polimérico.

Como se mencionó anteriormente, la hidrólisis completa de los alcóxidos metálicos da como producto un precipitado de hidróxidos u óxidos metálicos hidratados. Dado que el presente trabajo se efectuó mediante el proceso de gelación física, la discusión que sigue se enfocará a este tipo de preparación.

2.3.4 Peptización del precipitado.

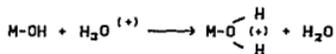
Si se agrega la cantidad necesaria de ácido o de base, el precipitado obtenido de la hidrólisis completa se peptiza, y se obtiene una dispersión coloidal. Es añadiendo el ácido o la base como se logra que los agregados o materiales burdos se rompan en unida-

des de tamaño coloidal. La dispersión se debe a la repulsión mutua de las cargas superficiales similares, que fueron impartidas a las partículas por electrolitos como HNO_3 , HCl , NH_4 , NaOH , etc.

Los iones de los electrolitos se adsorben fuertemente en la superficie de las partículas, debido al alineamiento de cargas, aún cuando las partículas sean neutras.

El fenómeno de peptización, como podemos ver, se basa en las interacciones electrostáticas. Cuando utilizamos como electrolito un ácido, los iones hidrógeno se adsorben en la superficie de las partículas, y la redistribución de los contraiones provoca la formación de la doble capa eléctrica. La repulsión y la estabilización depende del tamaño y de la concentración de las partículas, de la constante dieléctrica del disolvente, y del valor del pH, que es, probablemente, el parámetro más importante debido a que la carga de la partícula es función de la naturaleza del electrolito, así como de su concentración, y puede inducir a la compresión o dilatación de la doble capa eléctrica.

Dado que los hidróxidos son anfóteros, en soluciones ácidas (a bajos valores de pH), se tiene la reacción:



Es posible determinar el rango de estabilidad de las partículas coloidales, midiendo su movilidad en un campo dieléctrico (potencial ζ), como función del pH y de la concentración del electrolito. El valor de pH en el cual las partículas no tienen carga es el punto de carga cero o punto isoeléctrico. Cerca de este valor, el sol es muy inestable y las repulsiones electrostáticas son de menor intensidad que las fuerzas de van der Waals. Un sol estable presenta partículas coloidales fuertemente cargadas.

La discusión anterior demuestra que existe una evolución importante de la estructura, durante la transición Sol-Gel. El sistema evoluciona de un sol, en donde hay partículas individuales que interactúan entre sí de manera más o menos débil, a un gel, que bá

sicamente se convierte en una molécula continua, que ocupa todo el volumen. Consecuentemente, resultaría interesante realizar la caracterización de la evolución de la estructura del sol, durante el proceso de gelación; sin embargo, existen muy pocas técnicas capaces de realizar un seguimiento de la evolución estructural en escala nanométrica *in situ*.

2.3.5 Formación del Gel.

El punto de gelación de cualquier sistema es fácilmente observable cualitativamente, y fácil de definir en términos abstractos, pero extremadamente difícil de medir analíticamente.

La idea más simple de la gelación es que se tiene un crecimiento de cúmulos (*clusters*), ya sea por condensación de polímeros o por agregación de partículas, que es nuestro caso, hasta que éstos chocan; enseguida se forman uniones entre los cúmulos para producir un cúmulo único gigante que se llama gel.

El cúmulo gigante se va expandiendo, hasta abarcar los extremos del recipiente que lo contiene, de manera que el sol no puede escanciarse cuando el recipiente se inclina.

En el momento en que se forma el gel, muchos cúmulos están presentes en la fase del sol, enredados o unidos al cúmulo en expansión. Con el tiempo, también estos cúmulos se van uniendo a la red, y la rigidez del gel aumenta.

De acuerdo con esto, el punto de gelación se da cuando se forma la última unión entre dos cúmulos grandes que crean el cúmulo gigante. Este enlace no es diferente de tantos otros que se forman antes y después del punto de gelación, excepto porque es el responsable del comienzo del comportamiento elástico, al crear una red sólida continua.

Como se esperaba de dicho proceso, no existe calor latente involucrado con el punto de gelación, pero la viscosidad aumenta abruptamente y aparece una respuesta elástica al aplicarse un esfuerzo cortante.

Existen indicios de que el tiempo de gelación no es una propiedad intrínseca del sol, sino que depende también del tamaño del contenedor. La dependencia del tiempo de gelación sobre el pH no ha sido determinada totalmente. Es difícil separar el efecto del

grupo alcoxi del efecto del disolvente, ya que la gelación depende de la concentración del disolvente, sin embargo, la tendencia general es que entre mayor y más larga sea la molécula del disolvente, mayor es el tiempo de gelación; similarmente, se ha demostrado que entre mayor y más largo sea el grupo alcoxi, mayor es el tiempo de gelación. La cantidad de agua empleada para la hidrólisis tiene un efecto dramático sobre el tiempo de gelación; se puede predecir que el tiempo de gelación se incrementa conforme se tenga un mayor contenido de agua.

Generalmente, la gelación de soles estables produce materiales densos, debido a que la repulsión entre las partículas evita su agregación; las partículas coloidales se mantienen en movimiento hasta que se obtiene la estructura más compacta. Si el valor del pH se encuentra cerca del punto isoeléctrico, el sol no es muy estable y se puede tener una aglomeración, con lo que la capa de gel formada no es muy densa.

2.4 DESARROLLO DE LOS PROCESOS SOL-GEL.

El primer paso hacia la selección del proceso, para una aplicación en particular, es definir claramente las propiedades del producto, y su orden de importancia relativa. Sólo cuando alguna de las propiedades importantes del producto depende de las propiedades únicas del gel, el empleo del proceso Sol-Gel está justificado (otros procesos de preparación de polvos, tales como la precipitación y la descomposición térmica pueden ser probablemente más económicos y prácticos siempre y cuando garanticen las características deseadas del producto).

La composición de las materias primas también es importante. Los alcóxidos metálicos son materias primas relativamente caras, en términos de costos unitarios; sin embargo, el alto costo puede justificarse por el hecho de que se obtienen productos de alta pureza, y porque se logran propiedades que no es posible obtener con otro tipo de alimentaciones.

El desarrollo completo de los procesos Sol-Gel involucra varias escalas de operación. La primera es un estudio de las condiciones del diagrama de flujo químico, con la finalidad de determinar las propiedades y las condiciones de experimentación. Estos eg

tudios implican la preparación de cantidades entre 1 y 100 gramos de producto, utilizando equipo de laboratorio pequeño. Después se realiza la preparación de pruebas *batch* del producto, para confirmar la viabilidad y reproducibilidad del producto. Estas pruebas podrían llevarse a cabo en equipo de laboratorio de mayor tamaño, operado por lotes o semibatch para preparar de 10 a 100 gramos de producto en un tiempo determinado. La siguiente escala sería la operación en planta piloto con el fin de preparar cantidades prueba de producto, así como para dar respuesta a las interrogantes concernientes al escalamiento de la producción.

Para los procesos Sol-Gel el escalamiento introduce problemas que son mucho más importantes que para la mayoría de los procesos químicos. Los soles y los geles no se encuentran en equilibrio termodinámico y sus propiedades son dependientes de la trayectoria. Los efectos del escalamiento en los tiempos, condiciones de mezclado, pérdidas de calor, etc., pueden cambiar las propiedades del sol y del gel de manera irreversible. El cambio de un proceso en operación por lotes a una operación en continuo puede originar variaciones en las propiedades del producto. Sin embargo, podría ser necesario para obtener una uniformidad en el producto, dado que se pueden presentar problemas por variaciones de lote a lote, o en el tiempo.

La operación de los procesos Sol-Gel tiende a ser más práctica por lotes a pequeña escala, y en operación continua a gran escala.

El proceso Sol-Gel ha sido usado con éxito comercial por más de treinta años por una compañía de vidrio, para producir recubrimientos de película delgada con propiedades ópticas y de protección especiales, pero no ha ganado aceptación difundida, ni en la industria, ni entre los investigadores. En los últimos diez años, sin embargo, se ha visto un resurgimiento del interés de los investigadores, que ha llevado a considerar a algunas industrias sus posibilidades técnicas y económicas.

La dirección para la investigación y el desarrollo de esta tecnología estará determinada por el precio del producto, su calidad y, sobre todo, su novedad; en este sentido, el campo es muy amplio, sujeto tan solo a la imaginación del investigador, ya que aquí se pueden explotar las propiedades únicas de los geles y las

ventajas únicas de la ruta Sol-Gel.

La rapidez en cuanto a la evolución del procesamiento es más difícil de predecir: estará definida por un factor intrínseco, el dominio del proceso, y otro extrínseco, la competencia con otros procedimientos. El dominio del proceso será necesario para dar calidad y buen rendimiento al producto, y será crítico para el éxito económico. La capacidad del proceso Sol-Gel para competir favorablemente en cuanto a calidad y rendimiento con otros procesos, llevando al mismo producto o más generalmente, a un producto diferente como derivado del gel que cumpla con las mismas funciones, también es un factor importante para el éxito económico.

Para lograr la creación de productos existentes a menor precio y de mayor calidad, deben explotarse las propiedades únicas del proceso Sol-Gel: se tiene disponibilidad de materia prima de alta pureza (lo cual es especialmente importante para preparar fibras ópticas, obteniéndose concentraciones de contaminantes del orden de ppb), y la microestructura de los geles puede ser controlada; los geles secos pueden manipularse en un amplio intervalo de densidades, áreas superficiales y tamaños de poros. Esto puede ser explotado para el diseño de catalizadores y soportes, en aplicaciones de impregnación, etc.

Se han encontrado tres problemas fundamentales para utilizar el proceso comercialmente: la escasez de materia prima, los riesgos de salud y el control del proceso. Las primeras dos se pueden resolver inmediatamente gracias al incentivo económico; los costos de la materia prima descenderán en el futuro, haciendo que el proceso sea más competitivo económicamente. El tercer problema, el dominio del proceso, que actualmente es el obstáculo más importante para la adopción generalizada de esta tecnología, se resolverá en los próximos años.

3. LA ZIRCONIA.

3.1 INTRODUCCION.

Pocos materiales tienen tanto futuro en la industria como los materiales cerámicos a base de Zirconia. Tales aplicaciones incluyen moldes de extrusión, herramientas para cortar, partes y recubrimientos aislantes, dispositivos piezoeléctricos y electro-ópticos, electrolitos sólidos para celdas de combustibles, sensores de oxígeno, etc. La Zirconia se emplea también en pinturas y en la manufactura de objetos altamente refractarios como los crisoles.

Es un material notable que ha llamado grandemente la atención de científicos, tecnólogos y otros usuarios. El progreso en la comprensión de este material, así como su explotación ha sido substancial.

La Primera Conferencia sobre la Ciencia y la Tecnología de la Zirconia se llevó a cabo en 1980 en Cleveland, Ohio. Dicha conferencia mostró un cuadro de los mayores avances conseguidos hasta entonces. La Segunda conferencia sobre la Ciencia y la Tecnología de la Zirconia se efectuó en Stuttgart, en 1983, y la Tercera se llevó a cabo en Tokio, en 1986. En las últimas conferencias, se observó un aumento considerable en los trabajos que sobre Zirconia se están realizando en el mundo, no sólo como compuesto, sino también sobre la gran variedad de aplicaciones que tiene. De hecho, se han publicado tres volúmenes de la serie *Advances in Ceramics*, por parte de la *American Ceramic Society* (52,53,54), sobre los trabajos presentados en estas conferencias.

Como podemos ver, el interés por los compuestos que contienen Zirconia se remonta de hecho a los últimos diez años. Los desarrollos recientes sobre microestructuras, indican que algunas de las aplicaciones potenciales podrían realizarse a corto plazo. El control de la microestructura dependerá no solo de la mejor comprensión de los materiales cerámicos, sino también del mejoramiento de las composiciones y de las técnicas de preparación, así como del control de las características de las materias primas. El procesamiento químico ofrece un medio de control óptimo de dichas caracte-

terísticas.

La Zirconia, además, está atrayendo considerable interés debido a sus usos potenciales como soporte de catalizador, especialmente en los últimos años (más del 70% de las publicaciones relevantes datan de los últimos cinco años). Algunos de los ejemplos de sistemas catalíticos soportados sobre Zirconia incluyen a los sistemas catalíticos de cobre, que son de interés particular, ya que son activos y selectivos para la síntesis de metanol, a partir de mezclas de CO/H_2 , CO_2/H_2 y $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$. El desempeño del cobre soportado sobre Zirconia es, de hecho, superior al del cobre soportado sobre otros óxidos tales como ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 o TiO_2 .

El metanol es una importante sustancia química para el suministro de combustibles y materias primas para la industria; se han realizado estudios sobre la conversión del metanol en hidrocarburos sobre zirconia modificada (26). En la hidrogenación del CO y del CO_2 a hidrocarburos, se ha demostrado que el Rh soportado sobre Zirconia, exhibe una mayor actividad que el Rh soportado sobre los soportes clásicos (Al_2O_3 y SiO_2). Mientras que el níquel soportado sobre los soportes clásicos produce la metanación de mezclas de CO y H_2 , el níquel soportado sobre Zirconia tiene una selectividad que está desplazada hacia hidrocarburos mayores, obteniéndose una alta proporción de olefinas en el producto (28). La sensibilidad del Ni/ZrO_2 a, por ejemplo, H_2S , es menor también que la de los otros catalizadores, como por ejemplo el $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Recientemente se han publicado también artículos sobre las propiedades catalíticas de la Zirconia para su uso en hidrotratamientos industriales (29).

Se ha establecido claramente que el desempeño de un catalizador heterogéneo, no sólo depende de la actividad catalítica intrínseca de los componentes, sino también de su textura y de su estabilidad. Uno de los factores más importantes para controlar la textura y la resistencia de un catalizador, involucra la preparación, de la manera más adecuada, de un soporte correctamente seleccionado.

¹Las referencias de los artículos que tratan este tema se pueden encontrar en el trabajo de Mercera y colaboradores (22)

3.2 EL ZIRCONIO.

El zirconio está clasificado en el subgrupo IVB de la tabla periódica, con sus elementos metálicos hermanos, el titanio y el hafnio. El zirconio forma un óxido muy estable (su afinidad con el oxígeno domina su química), y su principal estado de valencia es +4, su única valencia estable en soluciones acuosas. Fue descubierto en 1789 por el alemán Martin Klaproth, y aislado por el sueco Jöns Berzelius en 1824.

En términos de disponibilidad, el zirconio es un elemento muy común, colocándose como 20^{avo} en orden de abundancia en la corteza terrestre, más abundante que el cobre, el níquel, el plomo y el zinc. Su concentración promedio en la corteza terrestre está estimada en 220 ppm, más o menos en la misma abundancia que el bario (250 ppm) y el cromo (200 ppm).

La estabilidad del enlace Zirconio-Oxígeno en los silicatos y óxidos, domina la historia geológica, deposición y abundancia natural del zirconio. El zirconio se encuentra en al menos 37 formas minerales, pero la fuente comercial predominante es el mineral de Zircón ($ZrO_2 \cdot SiO_2$); otras fuentes comerciales comunes son la Baddeleyita (ZrO_2) y la Eudialita.

El Zircón es un mineral casi ubicuo (se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre), se presenta en forma de piedra caliza granular, gneis (roca de estructura pizarrosa, formada de capas que difieren en color y composición), sienita, granita, arenisca y en muchos otros minerales, aunque en pequeñas proporciones. Se presenta en todo el mundo como mineral secundario en las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. La erosión natural ha provocado la segregación y la concentración de las pesadas arenas minerales en capas, depositadas en lechos de ríos y playas de océanos. Todas las fuentes comerciales del Zircón se derivan de la explotación de estos depósitos inconsolidados y antiguos en las playas; los más grandes depósitos se encuentran en el estado de Kerala en la India, en Sri Lanka, en las costas oriental y occidental de Australia, en el Trail Ridge en Florida y en la Bahía Richards en la República de Sudáfrica.

La Baddeleyita, un óxido de zirconio de abundancia natural,

se ha encontrado en la región Poco de Caldas de los estados de São Paulo y Minas Geraes en Brasil, en la península Kola de la antigua U.R.S.S., y en el noreste de Transvaal de la República de Sudáfrica. Actualmente, Palabora (Sudáfrica) se ha convertido en la mayor fuente de Baddeleyita, en donde más de 10 000 tpa son producidas como subproducto de la extracción de uranio, cobre y minerales fosfatados.

La Eudialita se encuentra en un gran depósito cerca de Nassaq en el suroeste de Groenlandia. Ésta es la fuente principal del óxido de zirconio puro.

La producción mundial de los minerales de zirconio es de alrededor de 800 000 tpa, con más de la mitad proveniente de Australia. Las fuentes mundiales son grandes; las reservas identificadas fueron estimadas, en 1982, en más de 44 millones de toneladas de zirconio. El suministro de materias primas de zirconio se considera adecuada para la demanda previsible a futuro, ya que se estima una demanda mundial de aproximadamente el 39% de las reservas explotables.

Fuentes Mundiales identificadas de Zirconio (miles de toneladas cortas por contenido de zirconio)			
País	Reserva	Otras	Total
Norteamérica:			
Estados Unidos	4 000	3 000	7 000
Canadá	--	1 000	1 000
Sudamérica:			
Brasil	1 500	250	1 250
Europa:			
Antigua U.R.S.S.	3 000	2 000	5 000
África:			
República de Madagascar	100	100	200
República de Sudáfrica	3 000	3 000	6 000
Sierra Leona	500	1 500	2 000
Asia:			
India	4 000	2 000	6 000
Malasia y Tailandia	100	100	200
Etiopía	1 000	500	1 500
Oceanía:			
Australia	11 000	3 000	14 000
Total Mundial	27 700	16 450	44 150

Figura 3.1 Suministro de Materias primas de Zirconio.
Reservas estimadas en 1982. (16)

El zirconio es un metal duro, brillante y dúctil, semejante en apariencia al acero inoxidable.

Su configuración electrónica en la esfera externa es $4d^2 5s^2$. La importante similitud química entre el Zr y el Hf se debe en parte al análogo arreglo electrónico en los niveles cuánticos exteriores (el Hf tiene una configuración de $5d^2 6s^2$ en la esfera externa) y a la cercana identidad de sus radios atómicos (1.452 Å y 1.442 Å para Zr y Hf respectivamente).

La química del zirconio se caracteriza por la dificultad que existe para su reducción a estados de oxidación menores de 4, aunque puede llegar a formar compuestos anhídros en los que su valencia puede ser 1, 2, 3 ó 4.

En sistemas acuosos, el zirconio siempre es tetravalente. Tiene números de oxidación altos, y exhibe hidrólisis que es lenta en alcanzar el equilibrio, y por ello, los compuestos de zirconio en sistemas acuosos se polimerizan.

3.3 PROPIEDADES DE LA ZIRCONIA.

La intensa investigación sobre la Ciencia y la Tecnología de la Zirconia (ZrO_2) durante este siglo, la ha impulsado a ser un material sobresaliente y muy versátil.

El descubrimiento de la Baddeleyita en Brasil, en 1892, por Hussak, fue seguido pronto, y desde entonces, por su explotación para materiales refractarios; esta aplicación representa el uso mayoritario de la Zirconia. Pedagógicamente, la Zirconia es un caso de estudio de la Ciencia de Materiales, la cual ha estudiado extensamente las correlaciones de sus propiedades estructurales.

Es difícil eliminar toda la Hafnia que está presente como una impureza en la Zirconia, que siempre contiene aproximadamente un 2% de Hafnia, así que, como mineral, se emplea en realidad una Zirconia modificada por Hafnia.

La Zirconia ordinariamente no se encuentra disponible en partículas de alta área superficial.

3.3.1 Estructura Cristalina.

Existen tres polimorfos bien conocidos de la Zirconia, que se han observado a presión atmosférica: una fase Monoclínica, una fase Tetragonal y una fase Cúbica.

Fase Cúbica.

Es estable desde los $2\ 370\ ^\circ\text{C}$ hasta el punto de fusión del óxido ($2\ 680 \pm 15\ ^\circ\text{C}$). Fue detectada por Smith y Cline, mediante la difracción de rayos-X de alta temperatura. Tiene una estructura cristalina del tipo fluorita, en la que cada átomo de zirconio se encuentra coordinado por ocho oxígenos equidistantes, cada uno de los cuales se encuentra coordinado tetraédricamente por cuatro zirconios.

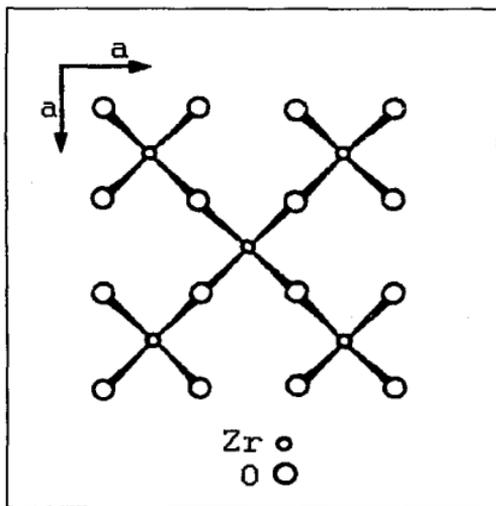


Figura 3.2 Estructura cristalina del polimorfo de Zirconia Cúbica. Proyección de una capa de grupos de ZrO_2 en el plano (100). (52)

Fase Tetragonal.

Esta fase es estable aproximadamente entre 1 170 y 2 370 °C. Teufer demostró que el zirconio está rodeado por ocho oxígenos, cuatro a una distancia de 0.2455 nm, y los otros cuatro a una distancia de 0.2065 nm.

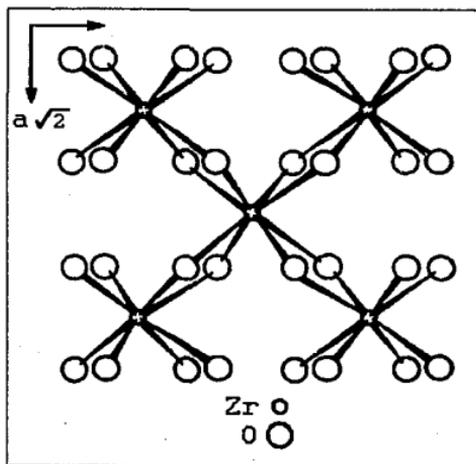


Figura 3.3 Estructura cristalina del polimorfo de Zirconia Tetragonal. Proyección de una capa de grupos de ZrO_2 en el plano (110). (52)

Fase Monoclínica.

Es estable a todas las temperaturas menores de 1 170 °C. La estructura cristalina de la Zirconia monoclínica fue determinada por Difracción de Rayos-X por McCollough y Trueblood, Smith y Newkirk, y otros. Una de las características principales de la estruc

tura es que se tiene una coordinación séptuple del zirconio, con una gran diversidad de longitudes y de ángulos de enlace.

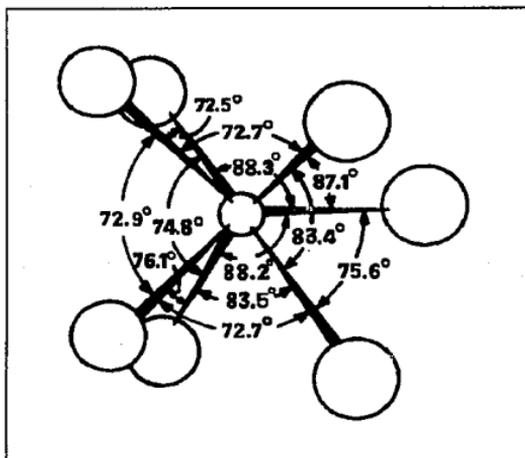
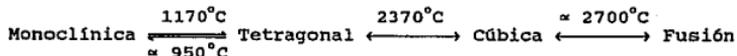


Figura 3.4 Ángulos e interacciones atómicas del poliedro de coordinación ZrO_7 de la Zirconita Monoclinica (52)

3.3.2 Transformaciones de Fase.

La Zirconia exhibe las siguientes transformaciones de fase:



La fase polimorfa más estable, es la que tiene la menor energía libre bajo condiciones determinadas (composición, temperatura y presión). La explicación que se da a continuación sobre la estabilidad de las diferentes fases, sigue el planteamiento propuesto por Yoshimura (20).

La estabilidad de las fases puede representarse por las relaciones termodinámicas mostradas en la figura 3.5; cuando cada fase tiene la energía libre indicada, su estabilidad está dada por ΔG (la diferencia de energías libres). Dado que las curvas de energía libre cambian, dependiendo de la composición, temperatura y presión, debe existir una inversión entre dos fases en cierto punto. Por ejemplo, las fases Tetragonal y Monoclínica tienen los mismos valores de energía libre en la temperatura de equilibrio, de manera que la fase estable cambia de una a otra a esa temperatura. Esta temperatura es también, la temperatura de transformación de fase para las condiciones de presión y temperatura dadas.

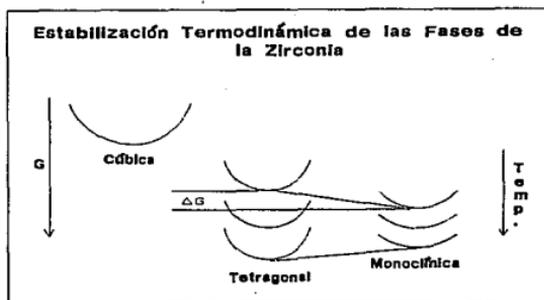


Figura 3.5 Estabilización Termodinámica (20)

En contraste, hay otro caso en donde una fase termodinámicamente inestable puede permanecer invariable, debido a las reacciones cinéticas mostradas esquemáticamente en la figura 3.6; en este caso, la energía de activación (ΔG^*) del cambio de fase, juega un papel más importante que la diferencia de energía libre (ΔG) entre las dos fases; esto es, la fase inestable puede mantenerse metaestablemente si no se ha suministrado suficiente energía de activa-

ción, a bajas temperaturas. Estas fases son consideradas como metaestables o cinéticamente estabilizadas.

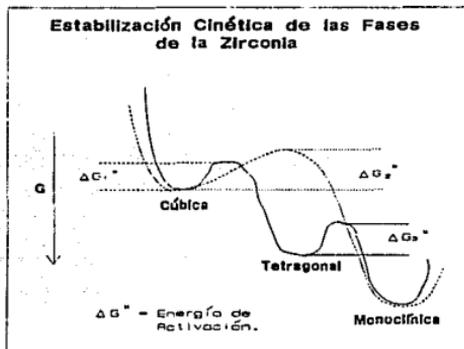


Figura 3.6 Estabilización Cinética (20)

Estos dos tipos de estabilización, ocurren frecuentemente intercambiándose en la Zirconia o en sus compuestos relacionados, y son difíciles de distinguir entre sí, tanto teórica como experimentalmente. Este es uno de los motivos por los que los sistemas de Zirconia son poco conocidos actualmente, a pesar de los innumerables estudios publicados sobre la transformación y relación de fases. En particular, el comportamiento de la fase Tetragonal metaestable se ve afectada por ambos aspectos, pero mayormente por los cinéticos a bajas temperaturas.

La transformación de la fase Monoclínica a la fase Tetragonal, fue detectada por primera vez por Ruff y Ebert, en 1929, empleando difracción de rayos-X de alta temperatura. Desde entonces, y particularmente en los últimos 40 años, esta transformación ha sido estudiada intensamente, empleando una gran variedad de técnicas (DTA, Difracción de Rayos-X y de Electrones, Microscopía Óptica y Electrónica, Resistividad Eléctrica, Espectroscopía, etc.), debido al interés teórico por comprender esta importante transi-

ción, y por la importancia práctica del gran cambio destructor, asociado con la transición de fase.

Wolten fue el primero en sugerir que esta transformación es martensítica.² Los principales resultados experimentales que se han obtenido al respecto de esta transición son:

- (1) Los materiales cerámicos de ZrO_2 sufren una contracción substancial al calentarse, y la expansión correspondiente al enfriarse, debido a la transformación Monoclínica ~~en~~ Tetragonal.
- (2) La transformación es atérmica, de manera que no tiene lugar a una temperatura fija sino en un intervalo, es decir, la cantidad de fase transformada cambia al variarse la temperatura, pero se mantiene constante con el tiempo a una misma temperatura.
- (3) La transición de fase tiene lugar a una velocidad que es cercana a la velocidad del sonido en los sólidos, lo cual provoca el crecimiento de plaquetas.
- (4) La transformación de fase exhibe una gran histéresis térmica. La transición en sentido ascendente ocurre a los 1 170 °C, mientras que en el sentido inverso entre los 850 y los 1 000 °C, dependiendo de las energías superficiales y de deformación asociadas con la transformación en sentido ascendente.
- (5) Las observaciones de Microscopía Electrónica y Óptica de los materiales transformados, revelan distorsiones de fase, debido a la aparición súbi

² El nombre martensita (en honor del científico alemán Martens), fué usado originalmente para designar a los duros microconstituyentes encontrados en los aceros templados. Desde entonces se ha encontrado que otros materiales exhiben el mismo tipo de transformación de fase sólida, conocida como martensítica, algunas veces llamada también transformación de cizalla o de desplazamiento.

ta de la fase tetragonal, a través de movimientos atómicos en forma de cizalla.

- (7) Se sabe que existe una relación de orientación entre las fases monoclinica y tetragonal.

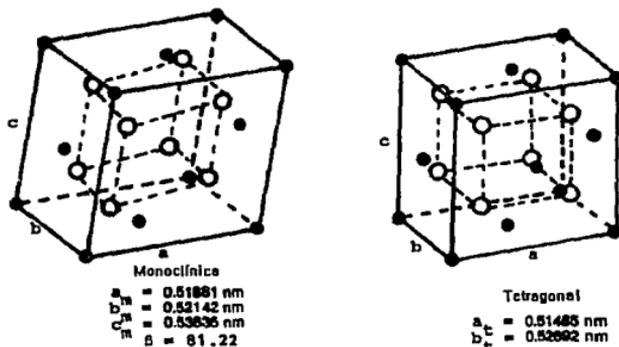


Figura 3.7 Estructura cristalina de la Zirconia Monoclinica y la Tetragonal con sus parámetros de red a 950 °C para ambas fases. (52)

La Zirconia es un material cerámico único que tiene algunas similitudes con el acero y otras aleaciones que muestran transformación de fase martensítica. Sin embargo, los estudios que sobre la Zirconia se han realizado son mucho menos numerosos que los que se han efectuado sobre el acero y las aleaciones.

3.4 LA ZIRCONIA COMO SOPORTE DE CATALIZADOR.

La mayor parte de los catalizadores heterogéneos, están compuestos por un soporte y una fase activa. Muchas aplicaciones industriales requieren de soportes que combinen una alta área superficial específica con buenas estabilidades térmica y química, ade-

más de una alta resistencia mecánica. Adicionalmente, el área superficial interna del soporte debe ser fácilmente accesible para los reactivos, requerimiento que implica que sus poros no sean muy estrechos (el radio de poro más frecuente debe ser preferentemente mayor de 50 Å).

En años recientes, el interés por el uso de soportes de catalizadores diferentes de la alúmina, de la sílica y de la sílica-alúmina, ha crecido, y los esfuerzos de investigación están dirigidos actualmente hacia el desarrollo de nuevos soportes basados en óxidos, tales como la Titanía, la Magnesita, la Ceria, la Lanthana y la Zirconia.

Como se mencionó anteriormente, la Zirconia está atrayendo considerable interés como material de soporte, en una variedad de sistemas catalíticos. En muchos de los casos, este interés puede atribuirse a por lo menos una de las siguientes propiedades del material:

- (1) Como agente catalítico, incrementa la interacción única entre la fase activa y el soporte, lo cual se manifiesta tanto en la actividad como en el patrón de selectividad del sistema.
- (2) Es más inerte químicamente que los soportes clásicos.
- (3) Es el único óxido de metal sencillo que tiene la posibilidad de poseer cuatro propiedades químicas: acidez o basicidad, así como capacidad reductora u oxidante.

El óxido de zirconio se emplea raramente como tal en la catálisis heterogénea, ya que no es muy activo ni muy selectivo en las reacciones comunes. Sin embargo, existe un desarrollo considerable en sus aplicaciones como soporte; recientemente se han realizado diversos estudios sobre las aplicaciones de la Zirconia; de hecho, el volumen 10 de la revista *Catalysis Today*, correspondiente al mes de Noviembre de 1991, se dedica casi en su totalidad al estudio del potencial de la Zirconia como soporte, así como a diferentes métodos de preparación y caracterización de la misma.

La dureza y alta masa específica de la Zirconia puede ser también una ventaja.

Se mencionó anteriormente que por lo general no se encuentra Zirconia en partículas de alta área superficial. Durante algún tiempo, la Compañía Norton produjo algunas Zirconias de baja área superficial, que eran en cierto modo similares a las Alúminas, con valores de áreas menores de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, y con relativamente alta porosidad, en el rango de 2 a 3 décimos de mililitro por gramo de soporte. Debido a la incapacidad de obtención de Zirconias con áreas superficiales altas, sean en forma granular u otras, es necesario que cada investigador desarrolle sus propios materiales granulares.

3.4.1 Métodos de Preparación de Zirconia.

Existen diversos tipos de preparación de Zirconia. Uno de ellos consiste en su precipitación como gel, al agregarse hidróxido de amonio a una solución de nitrato de zirconio, en cantidad suficiente para elevar el pH a esencialmente la neutralidad. La concentración de la solución de nitrato de zirconio no es particularmente crítica, pero es aconsejable mantenerla en un rango del 10 al 15%. Se lava el gel que se forma, cuando es posible, por decantación, y se seca a aproximadamente 150°C (si se desea se puede calentar a 400°C para eliminar prácticamente toda el agua presente en el óxido hidratado) (51).

Este método produce una Zirconia granular de alta área superficial; con el procedimiento se pueden obtener valores de 100 a $125 \text{ m}^2/\text{g}$.³ Se puede secar también un sol coloidal para producir gránulos duros cuyas áreas superficiales son algo menores que las de los materiales derivados del gel, pero que tienen características que pueden ser altamente deseables.

Un método muy parecido, reportado por Rijnten (45), es la preparación de Zirconia hidratada por precipitación del ZrCl_4 , por neutralización con hidróxido de amonio.

³Los valores de áreas superficiales en efecto parecen grandes, sin embargo, vale la pena hacer hincapié en la temperatura a la cual se obtienen ya que, como se verá más adelante, cuando la muestra se calcina a mayores temperaturas se tiene una disminución en dichos valores.

El método más común consiste en la precipitación de Zirconia hidratada, al agregarle una solución de cloruro de zirconilo gota a gota, a una solución de amoníaco. De acuerdo con un reporte reciente (50), el precipitado obtenido presenta una gran área superficial y una estructura mesoporosa bien desarrollada, después de la calcinación a 450 °C (111 m²/g); sin embargo, la estabilidad térmica de las muestras predominantemente tetragonales no fué satisfactoria, ya que el área superficial disminuyó marcadamente con forme se fué incrementando la temperatura hasta los 850 °C. Se identificaron dos procesos como los responsables de los cambios en la estructura porosa y en el área superficial:

- (1) Crecimiento de *crystalitos* (cristales incipientes de tamaño microscópico), como resultado de la transformación de fase.
- (2) Sinterización de los *crystalitos* (es decir, aglomeración, formación de cuellos y crecimiento).⁴

Los autores atribuyen la disminución del área superficial a dichos fenómenos, en base a trabajos anteriores publicados por Gavie y Goss, quienes reportan que con el incremento en la temperatura de calcinación, los cristales formados en la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica son más grandes. Lo anterior está de acuerdo con sus resultados experimentales, que demuestran que las muestras de zirconia recién preparada son esencialmente mesoporosas y contienen poros de forma esférica; al efectuarse la calcinación en aire, los poros gradualmente se transforman en poros de forma cilíndrica. Al mismo tiempo, tanto el área específica como el volumen específico total de poros disminuye marcadamente, y dichos cambios se ven acompañados por la eliminación progresiva de los microporos y el ensanchamiento de los poros. Estos cambios en la estructura porosa y el área superficial son consistentes con el crecimiento de los *crystalitos* y la transformación de fase.

⁴Más adelante se analizarán algunos de los interesantes resultados de este artículo, comparándolos con los resultados obtenidos en el trabajo experimental realizado en esta Tesis.

La estructura de la fase tetragonal de la Zirconia puede estabilizarse a temperatura ambiente, por incorporación de diversos cationes metálicos entre los que se encuentran: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} y Ce^{4+} , para formar soluciones sólidas; la cantidad de veneno requerida para la estabilización, depende de su naturaleza y, de manera más importante, del método de preparación del material. Por supuesto que las características texturales de la Zirconia envenenada (o modificada), cambian drásticamente.

A este respecto, Hamon y colaboradores (25) presentan un método de preparación interesante, consistente en la preparación de zirconia estabilizada, en la cual el oxocloruro de zirconio (cloruro de zirconilo $ZrOCl_2$) reacciona con una mezcla de nitratos de sodio y potasio, a temperaturas superiores a su punto de fusión, $220^\circ C$, agregando también cloruro de ytrio. Se obtienen zirconias estabilizadas con áreas superficiales altas y, aunque al calcinarse también disminuyen estos valores, se tienen disminuciones del 20% (hasta temperaturas de $600^\circ C$).

3.4.2 Preparación de Zirconia por medio del Proceso Sol-Gel.

La mayor parte de los trabajos realizados sobre la síntesis de Zirconia por medio del Proceso Sol-Gel, emplean el mecanismo de gelación química, con el fin de obtener fibras o monolitos transparentes a partir del gel. En la mayoría de los casos, se hace uso de alcóxidos metálicos, para la preparación de la Zirconia de alta pureza mediante hidrólisis controlada. Se sabe que el control de la reacción del método Sol-Gel, es una de las partes más difíciles del estudio, considerando los complejos mecanismos de reacción discutidos anteriormente.

La hidrólisis de los alcóxidos de zirconio procede muy rápidamente, y la precipitación ocurre inmediatamente después del mezclado de los reactivos. Con el fin de evitar lo anterior, la mayor parte de los autores hacen uso de agentes químicos de estabilización de la hidrólisis (ligandos orgánicos quelatantes, tales como glicoles, ácidos orgánicos o β -dicetonas). El agente de estabilización de mayor uso es la Acetilacetona.

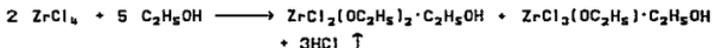
El procedimiento experimental que se emplea en el presente trabajo es básicamente el reportado por Yoldas (39), que involucra la preparación de la Zirconia mediante el proceso Sol-Gel particulado, que procede a través de una gelación física.

Síntesis y Propiedades de los Alcóxidos de Zirconio

Los alcóxidos de zirconio fueron sintetizados e investigados en detalle por Bradley y colaboradores. Más tarde, Mazdiyazni y co laboradores investigaron la formación de Zirconia a partir de estos compuestos.

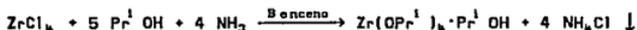
El método elegido para la preparación de los alcóxidos metálicos, depende de la naturaleza del elemento y, en cierto grado, de la naturaleza del alcohol.

Los haluros de metal han sido empleados extensamente como materias primas para la síntesis de los alcóxidos de zirconio. En la disolución de los haluros de metal en un alcohol, el proceso inicial suele ser la solvatación. Se ha observado un escalamiento del siguiente tipo en la reactividad del tetrahaluro de zirconio:



Los motivos de la formación de dichos productos, en cuanto a reactividad, no han sido entendidos totalmente.

Los haluros que reaccionan con alcoholes por reemplazo parcial, como el caso anterior, pueden ser llevados al reemplazo total en presencia de una base como el amoniaco:



Los alcóxidos de zirconio fueron preparados por primera vez por el método del amoniaco en 1950, debido a que los primeros in-

tentos de prepararlos por el método del sodio no dieron productos puros, lo que se puede explicar ahora por la tendencia del zirconio por formar alcóxidos bimetálicos estables:



Además de los métodos mencionados, se han desarrollado síntesis electroquímicas de los alcóxidos de titanio y zirconio a escala industrial.

Los compuestos oligoméricos (como los tetra-alcóxidos de titanio y zirconio) son volátiles.

Nabavi y colaboradores (35) nos indican que la complejidad molecular de los alcóxidos de zirconio es reducida, cuando se disuelven en el alcohol correspondiente, más que en un disolvente inerte como el benceno. Esto se debe a la tendencia del zirconio por expandir su esfera de coordinación con las moléculas de alcohol, en lugar de buscar la formación de puentes con los grupos alcoxi (la estabilidad de tales solvatos aumenta con la carga positiva y el tamaño del átomo metálico). Guglielmi y Carturan (13) hacen el mismo comentario.

La condensación hidrolítica de los alcóxidos de zirconio difiere fundamentalmente de la de los alcóxidos de aluminio, silicio o titanio. Las reacciones de hidrólisis en este sistema lleva a la formación de grupos oxo y *acus*, más que a la formación de hidróxidos verdaderos.⁵

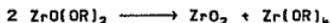
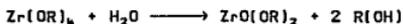
Las reacciones de policondensación hidrolítica son complejas reacciones múltiples. Bradley y Carter observaron que la hidrólisis de algunos alcóxidos de zirconio primarios produce óxidos-alcóxidos poliméricos de fórmula:



5

El zirconio no forma hidróxido alguno, dado que el átomo de Zr no dona electrones; en cambio, los electrones pueden ser aceptados por la molécula, o encontrarse atados a sus ligandos covalentemente, con lo que se produce una repulsión electrónica de los grupos hidroxí.

Mazdiyazni y colaboradores encontraron que la hidrólisis del isopropóxido de zirconio sigue al menos las siguientes dos etapas:



Aunque estas reacciones difieren de los mecanismos de reacción de polimerización hidrolítica descritas en el capítulo anterior, está claro que cualquier reacción de condensación hidrolítica involucra reacciones múltiples. Inicialmente, el agua altera algunos de los enlaces de las moléculas del alcóxido, y estas especies alteradas reaccionan entre sí o con especies no alteradas para formar moléculas grandes.

Las características de la Zirconia obtenida mediante este método serán descritas y discutidas en el capítulo 5.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

El procedimiento experimental empleado fue desarrollado a partir de los trabajos que se han realizado en la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, sobre la preparación de catalizadores y soportes de catalizador mediante el Proceso Sol-Gel.

El diagrama de flujo fue propuesto como una variante del procedimiento empleado por Yoldas (39, 40). Las variaciones fueron tomas de procedimientos alternativos para la síntesis Sol-Gel de alúmina y titanía, principalmente de un artículo para la producción de membranas cerámicas, tomado de la revista *Journal of Membrane Science*.¹

4.1 DESCRIPCION DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.

4.1.1 Material empleado.

- 1 Matraz de bola de 3 bocas de 500 ml
- 1 Matraz de bola de 2 bocas de 500 ml
- 2 Refrigerantes con mangueras
- 2 Soportes universales con pinzas de tres dedos
- 1 Termómetro de -20 a 120 °C con termocople
- 1 Probeta graduada de 300 ml
- 2 Probetas graduadas de 50 ml
- 2 Pipetas graduadas de 5 ml
- 1 Agitador de Vidrio
- 1 Agitador magnético Thermolyne Type 1000 Stir plate
Barmstead/Thermolyne Model No. SPA1025B
- 1 Agitador magnético Thermolyne Type 1000 Stir plate
Sybron/Thermolyne Model No. SP-A1025B
- 4 Cajas Petri
- 2 Cristalizadores

¹ANDERSON M. A. & GLESELMAN M. J. "Titania and Alumina Ceramic Membranes". Water Chemistry Program, University of Wisconsin-Madison.

4.1.2 Arreglo del Equipo.

Se colocaron los dos matraces de bola, sujetos a los soportes universales por las pinzas, sobre los agitadores magnéticos. Los refrigerantes se colocaron en la boca central de los matraces, y fueron interconectados, de manera que la salida del refrigerante derecho fuera la alimentación del refrigerante izquierdo, para evitar desperdicio de agua de enfriamiento. En una de las dos bocas restantes del matraz de tres bocas fue implementado el termómetro con el termocople, y las bocas restantes de ambos matraces se mantenían cerradas con tapones esmerilados, y solo eran destapados para agregar las sustancias. El termómetro es colocado de manera que al efectuarse la reacción, éste quede dentro del seno de la misma.

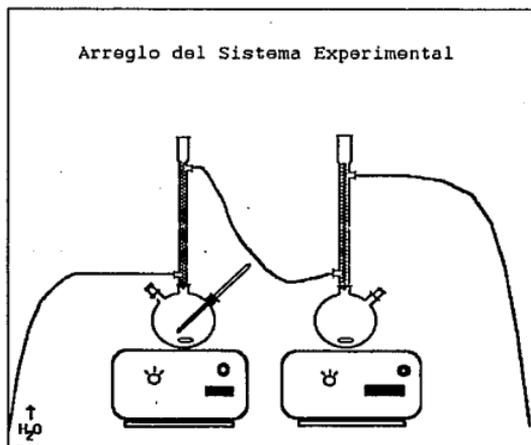


Figura 4.1 Esquema del arreglo del equipo.

4.2 SUBSTANCIAS EMPLEADAS.

Alcohol Etilico Absoluto, Baker Analyzed^R Reactivo
99.8 % puro
J. T. Baker S. A. de C. V.

Ácido Nítrico Concentrado, Baker Analyzed^R Reactivo
HNO₃ por acidimetría 65.2 %
J. T. Baker S. A. de C. V.

2-Propanol, Isopropanol UN1219. Optima.
Fischer Chemical/Fischer Scientific

Isopropóxido de Zirconio, Zirconium (IV) isopropoxide
isopropanol complex 70%
Aldrich Chemical Company Inc.

4.2.1 Toxicidad y Manejo de las Substancias.

1. Alcohol Etilico Absoluto. (C₂H₅OH)

Peso Molecular	46.1 g/gmol
Gravedad Específica	0.79
Punto de Fusión	-177.3 °C
Punto de Ebullición	78.5 °C
Densidad del Vapor (aire = 1)	1.6
Presión de Vapor	43.9 mmHg (5.84 E+3 Pa) a 20 °C
Punto de Inflamación	12.8 °C
Límites de Explosión ²	3.3 - 19%
Temperatura de Autoignición	422.8 °C
Límite de Exposición	MAC USSR ³ 1000 mg/m ³

² Se dan los límites superior e inferior en % en volumen.

³ Concentración máxima permitida que no debe ser excedida.

Es un líquido incoloro, volátil, con un olor ligero y agradable, miscible con el agua en todas proporciones.

El alcohol etílico es un líquido inflamable, y sus vapores forman mezclas explosivas con el aire a temperaturas normales. Una mezcla acuosa que contenga un 30 % de alcohol puede producir una mezcla explosiva de vapor y aire a 29 °C, y una que contenga únicamente el 5 % de alcohol puede producir una mezcla inflamable a 62 °C.

El riesgo industrial convencional consiste en la exposición de la persona a la cercanía de algún proceso en el que se emplea el alcohol etílico. La exposición prolongada a concentraciones superiores a 5 000 ppm, causa irritación de ojos y nariz, dolor de cabeza, somnolencia, fatiga y narcosis. El alcohol etílico es rápidamente oxidado en el cuerpo, a dióxido de carbono y agua, y el alcohol que no llega a ser oxidado es excretado en la orina y expirado en el aire, dando como resultado que los efectos acumulativos sean virtualmente despreciables. Su efecto sobre la piel es similar al de otros disolventes, y, en ausencia de precauciones, puede provocar dermatitis como resultado del contacto.

Las precauciones en los procesos que involucran la manufactura o empleo del alcohol etílico deben abarcar los riesgos de salud y los riesgos de fuego y explosión.

Manténgase alejado del calor, chispas o flama abierta.

Una buena ventilación (de preferencia ventilación local exhaustiva), previene la formación de concentraciones peligrosas de vapores del alcohol.

Se debe de proveer de equipo de protección, especialmente para las manos, en los casos en que hay contacto prolongado con la piel.

Los alcohólicos y personas con enfermedades del hígado no deben ser expuestas al alcohol etílico. Deben existir medios para el lavado de los ojos en donde puedan ocurrir proyecciones del líquido.

Si el alcohol ha sido ingerido, y la persona está consciente, provóquese el vómito dando a beber un vaso de agua tibia con dos cucharadas de bicarbonato de sodio disueltas; se le deben cubrir

los ojos de la luz. Si ha sido inhalado, muévase a la persona al aire fresco; si respira con dificultad, proporcione oxígeno, y si no respira aplique respiración artificial. Proporcione té o café cargados.

En caso de que se formen concentraciones peligrosas que provoquen fuego o explosión, los extinguidores más apropiados son los de dióxido de carbono y polvos químicos; se puede emplear agua, siempre y cuando sea en grandes cantidades.

2. Ácido nítrico concentrado. (HNO_3)

Peso Molecular	63 g/gmol
Gravedad Específica	1.50
Punto de Fusión	-42 °C
Punto de Ebullición	83 °C
Presión de Vapor	47.8 mmHg (6.36 E+3 Pa) a 20 °C
Grados	36 °Baumé i. e. aproximadamente 52.9 % HNO_3 , 40 °Baumé i. e. aproximadamente 61.17% HNO_3 , 48 °Baumé i. e. aproximadamente 92.6 % HNO_3 , (ácido nítrico fumante)
Límite de Exposición	IDLH ⁴ 100 ppm

Es un líquido transparente, incoloro o amarillento, con un olor sofocante característico. Cuando es expuesto a la humedad atmosférica o al calor, hay descomposición con la formación de peróxido de nitrógeno.

El ácido nítrico es altamente corrosivo y ataca a un gran número de metales. Sus reacciones con un gran número de materiales orgánicos son generalmente muy exotérmicas y explosivas, y las reacciones con los metales pueden producir gases tóxicos. Causa quemaduras de piel, y los vapores son altamente irritantes a la piel y las membranas mucosas; la inhalación de cantidades signifi-

⁴Concentración inmediatamente peligrosa para la vida o la salud de la que se puede escapar sin riesgo de efectos irreversibles.

cativas produce envenenamiento agudo.

Aún en concentraciones diluidas, el ácido nítrico es un material oxidante muy potente. Soluciones de concentraciones mayores de 45° Baumé pueden causar ignición espontánea de materiales orgánicos como la madera. Las soluciones, además, son altamente corrosivas y producen lesiones de la piel, ojos y membranas mucosas, cuya severidad depende de la duración del contacto y de la concentración del ácido; las lesiones van desde irritación hasta quemaduras y necrosis localizada, después de contacto prolongado.

Los vapores de ácido nítrico siempre contienen una pequeña proporción de otros compuestos de nitrógeno gaseosos, dependiendo de la concentración del ácido. La inhalación puede producir envenenamiento agudo o hiperagudo; el segundo es raro y causa la muerte rápidamente. El envenenamiento agudo es más común, y comprende 3 etapas: la primera consiste en irritación del tracto respiratorio superior (quemaduras en la garganta, tos y sensación de ahogo) y de los ojos con lagrimeo; la segunda fase es difícil de seguir, dado que no existen signos patológicos por un período de varias horas; en la tercera fase, los desórdenes respiratorios vuelven a aparecer y se puede desarrollar rápidamente un edema pulmonar agudo, generalmente con consecuencias muy serias.

La ingestión accidental produce daños severos en la boca, faringe, esófago y estómago, y también puede tener secuelas serias.

Los lugares de trabajo que involucren al ácido nítrico deben contar con una ventilación adecuada; debe haber siempre una toma de agua disponible en las proximidades.

Se debe emplear ropa de protección, incluyendo protección para la cara y los ojos, los brazos y las manos, de algún material resistente al ácido.

En caso de contacto, lávese inmediatamente ojos y/o piel con una gran cantidad de agua, por lo menos durante 15 minutos. Si ha sido inhalado, llévese al accidentado al aire fresco; si no respira aplíquese respiración artificial, si respira con dificultad, proporcione oxígeno. Si fué ingerido, no induzca el vómito; si está conciente, proporcione agua, leche o leche de magnesia.

3. 2-Propanol. (CH₃CHOHCH₃)

Peso Molecular	60.1 g/gmol
Gravedad Específica	0.78
Punto de Fusión	-89.5 °C
Punto de Ebullición	82.4 °C
Densidad del Vapor	2.1
Presión de Vapor	44 mmHg (5.87 E+3 Pa) a 25 °C
Punto de Inflamación	11.7 °C
Límites de Explosión	2.0 - 12%
Límite de Exposición	IDLH 20 000 ppm

El alcohol isopropílico es un líquido volátil incoloro, soluble en agua, alcohol etílico, eter etílico, etc.

Es levemente tóxico para los animales por vía dérmica, y moderadamente tóxico vía oral y por la ruta intraperitoneal. Se ha demostrado que es más tóxico que el alcohol etílico, pero menos tóxico que el alcohol metílico.

El 2-Propanol es metabolizado a acetona, que puede alcanzar concentraciones altas en el cuerpo, y que es metabolizada a su vez y es excretada por los riñones y los pulmones. En el hombre, concentraciones de 400 ppm producen irritación leve de los ojos, la nariz y la garganta. Es irritante también a la piel y las membranas mucosas.

Los órganos afectados son ojos, membranas mucosas, piel y los sistemas respiratorio y nervioso central. Debe ser usado solo con ventilación adecuada, o bien trabajar con sistema cerrado.

En caso de inhalación, retírese a la persona del área de exposición al aire fresco inmediatamente. Si la respiración ha cesado, dé respiración artificial. Manténgase a la persona afectada bien arropada y en descanso.

En caso de contacto con la piel, retírese la ropa y los zapatos contaminados inmediatamente, lávese el área contaminada con jabón de preferencia, y grandes cantidades de agua, por un período de aproximadamente 15 a 20 minutos.

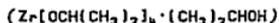
En caso de contacto con los ojos, lávense los ojos inmediatamente con grandes cantidades de agua, levantando y bajando ocasio-

nalmente los párpados, durante al menos 15 a 10 minutos.

Para el caso de la ingestión del alcohol, consígase atención médica inmediatamente; si no se encuentra disponible y la víctima se encuentra conciente, trate de inducir el vómito introduciendo el dedo a la garganta.

El envenenamiento por alcohol isopropílico es similar a la intoxicación por etanol. La ingestión de más de 20 ml de alcohol diluidos con agua, causa únicamente una sensación de calor y una disminución leve de la presión sanguínea. Sin embargo, en dos casos fatales de exposición aguda, a las pocas horas de la ingestión se observó arresto respiratorio y coma profundo, al igual que hipotensión. La sobre-exposición puede causar también anemia y uremia.

4. Complejo de Isopropóxido de Zirconio (IV) - Isopropanol



Peso Molecular	327.58 g/gmol
Densidad	1.044 g/ml

Los alcóxidos metálicos son fuertemente cáusticos y se descomponen por la humedad del aire o de la piel, requiriéndose el uso de lentes y guantes de protección para su manejo.

El calor de la reacción de hidrólisis, la cual es exotérmica, es capaz de provocar la ignición de los metales alcalinos. Tales fuegos deben ser extinguidos con arena o espumas químicas, pero no con agua.

Los alcóxidos deben ser almacenados bajo condiciones secas y frías. Los riesgos de salud presentes en los alcóxidos metálicos, reflejan la toxicidad del metal que contienen, y de los hidróxidos metálicos y alcoholes que forman al hidrolizarse.

El isopropóxido de zirconio puro es un sólido de acuerdo con Yoldas, lo cual provoca mayores problemas para su empleo, ya que para disolverlo es necesario generalmente el empleo de ácidos (como el ácido acético) (40). El complejo del Isopropóxido de zirconio es irritante. Ataca al sistema nervioso y a los oídos.

5. Agua Tridestilada.

El agua que se utilizó en el experimento fué agua tridestilada, obtenida del proceso de purificación realizado en un equipo Millipore Milli-Q™ Water System CDOF01205.

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Como podemos ver en el esquema del sistema experimental, en cada corrida se efectuaron dos preparaciones. Estas preparaciones diferían en una condición experimental (la cantidad de ácido que se les agregaba), y las demás se mantenían iguales.

Las condiciones que fueron controladas durante el experimento fueron:

Tipo de Alcóxido
Relación Agua/Metal (Rel. H₂O/Zr^{IV+})
Relación Ácido/Metal (Rel. H⁺/Zr^{IV+})
Tipo de Disolvente
Tipo de Secado del producto
Temperatura de Calcinación

Se emplearon dos relaciones agua/metal: 5 y 50; dos relaciones ácido/metal: 0.2 y 0.5; dos tipos de disolvente: alcohol etílico absoluto y 2-Propanol; dos tipos de secado: lento (a temperatura ambiente) y rápido (en un horno a 75 °C) y tres temperaturas de calcinación: 300 °C, 500 °C y 800 °C.

4.3.1 Cálculos.

Como se deseaba efectuar diversas técnicas de caracterización, se realizaron los cálculos para obtener aproximadamente siete gramos de producto:

$$m \text{ Zr}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 = \frac{7 \text{ g} * 327.58 \text{ g/gmol}}{123.22 \text{ g/gmol ZrO}_2} = 18.6094 \text{ g}$$

Como la densidad del isopropóxido es de 1.044 g/ml, tomamos un volumen de 20 ml.

$$V = 20 \text{ ml} \quad \eta = 20 \text{ ml} * 1.044 \text{ g/ml} * \frac{1}{327.58} * 0.7 = 0.0446 \text{ gmol}$$

$$\text{Rel. agua/metal} = \frac{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}{\eta_{\text{Zr}^{IV}}} = 50 \quad \eta_{\text{H}_2\text{O}} = 50 * 0.0446 = 2.23 \text{ gmol}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 2.23 * 18 = 40.14 \text{ ml}$$

$$\text{Rel. agua/metal} = \frac{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}{\eta_{\text{Zr}^{IV}}} = 5 \quad \eta_{\text{H}_2\text{O}} = 5 * 0.0446 = 0.223 \text{ gmol}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 0.223 * 18 = 4.014 \text{ ml}$$

Para cada una de las relaciones agua/metal, se efectuaron las dos relaciones ácido/metal:

$$\text{H}^+ = \frac{1}{63.016} \text{ gmol/g} * 1.416 \text{ g/ml} * .0652 = 0.01465 \text{ gmol/ml}$$

$$\text{Rel. ácido/metal} = \frac{\eta_{\text{H}^+}}{\eta_{\text{Zr}^{IV}}} = 0.5$$

$$\eta_{\text{H}^+} = 0.5 * 0.0446 = 0.0223 \text{ gmol}$$

$$V_{\text{HNO}_3} = \frac{0.0223}{0.01465} = 1.5221 \text{ ml}$$

$$\text{Rel. ácido/metal} = \frac{\eta_{\text{H}^+}}{\eta_{\text{Zr}^{IV}}} = 0.2$$

$$\eta_{\text{H}^+} = 0.2 * 0.0446 = 0.00892 \text{ gmol}$$

$$V_{HNO_3} = \frac{0.00892}{0.01465} = 0.6088 \text{ ml}$$

En principio se decidió emplear la misma cantidad de disolvente que de alcóxido (20 ml), debido a la alta viscosidad del último, sin embargo, en algunos casos fue necesario agregar más alcohol, debido a que al efectuarse la hidrólisis la viscosidad de la mezcla aumentaba grandemente.

4.3.2 Metodología.

Una vez obtenidas las cantidades de las sustancias que se debían agregar para cada preparación, se procedió de la siguiente manera:

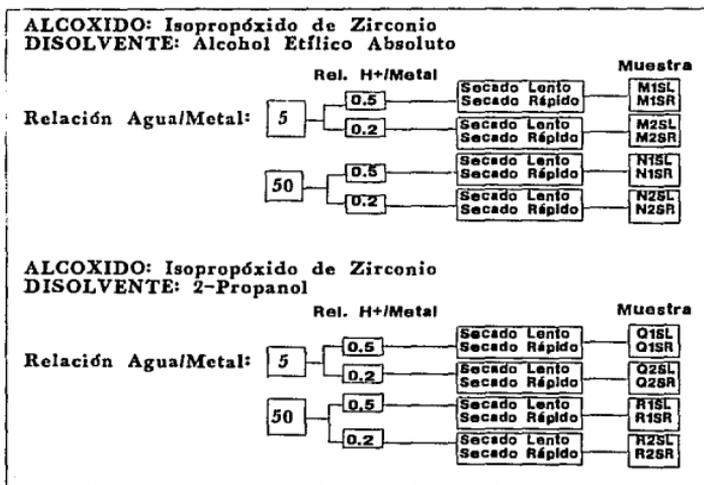


Figura 4.2 Esquema del Procedimiento Experimental.

1. Se fija la relación agua/metal.
2. Se fija el tipo de disolvente que se va a emplear. El alcohol es vertido en los matraces de reacción, y se calienta por medio de las parrillas (para que la mezcla con el alcóxido se efectúe más fácilmente). Desde este momento y hasta el final del experimento, se mantiene el calentamiento y la agitación constantes.
3. Se agrega la cantidad especificada de isopropóxido, y se deja a reflujo durante 1 hora (con el fin de homogeneizar la mezcla, y de que se realicen las reacciones de alcoholisis).
4. Se agrega el agua tridestilada a los matraces de reacción de un golpe, pero teniendo cuidado de que no salpi que (inicio de la reacción de hidrólisis).
5. Inmediatamente después se agregan las diferentes cantidades de ácido en cada matraz (con el fin de efectuar la peptización del precipitado formado de la reacción de hidrólisis iniciada en el paso anterior).
6. La mezcla de reacción se deja a reflujo por un período de 4 horas, con el fin de que se realice en su totalidad la reacción de hidrólisis.
7. Se deja enfriar la mezcla de reacción, pero se mantiene la agitación.

Una vez que se enfría la mezcla de reacción, se separan dos porciones aproximadamente iguales de cada matraz, una de las cuales se deja secando a temperatura ambiente en una caja petri, y la otra se deja añejando en un vaso de precipitados.

En esta etapa, se realizó un seguimiento fotográfico tanto del secado como del añejamiento, durante varios días. Después de algunos días, el añejado se seca en un Horno FELISA Aut.SC.DGE-11524 Modelo FE-132A, a su temperatura máxima (75 °C), por un día.

Una vez que el producto que se dejó a secado lento y a secado rápido está seco, se toman las muestras para su calcinación.

Acto seguido, se realiza la caracterización del producto.

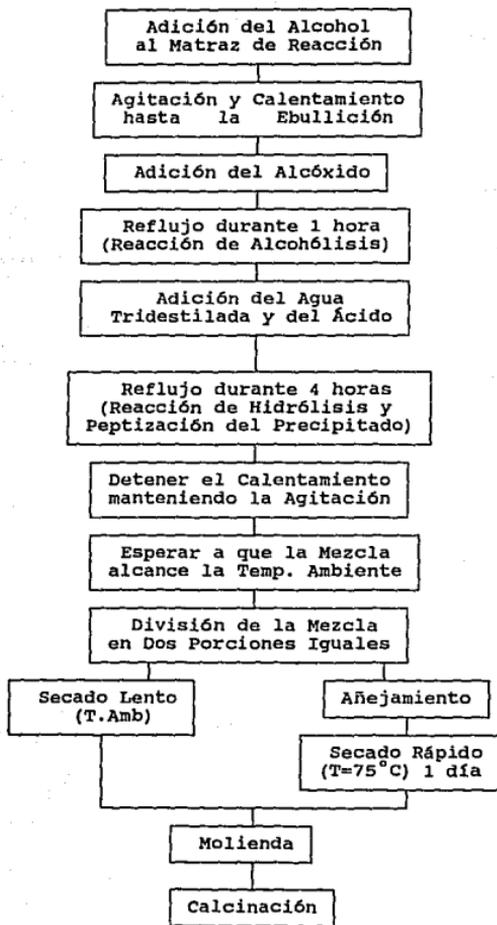


Figura 4.3 Diagrama de flujo del Procedimiento Experimental.

4.4 CARACTERIZACION.

De cada uno de los productos obtenidos en la etapa anterior, se tomaron muestras para su calcinación a las tres diferentes temperaturas mencionadas anteriormente (300, 500 y 800 °C), cada una de las cuales se realizó por un período de seis horas.

La calcinación de las muestras se llevó a cabo en una Mufla tipo S1848 CTD (temperatura máxima de 1 100 °C).

La caracterización efectuada incluye análisis térmicos, difracción de rayos-X y determinación de área superficial.

4.4.1 Análisis Térmicos.

El análisis térmico es la medida de los cambios en las propiedades físicas de una sustancia, como función de la temperatura, mientras la sustancia es sujeta a un programa de temperatura controlada.

Todos los instrumentos de análisis térmico tienen características en común; la variedad de las técnicas disponibles, radica en la variedad de las propiedades físicas que pueden ser medidas, y de la variedad de transductores que pueden ser usados para convertir estas propiedades en señales eléctricas.

Termogravimetría.

La medición de los cambios en la masa de la muestra, con respecto a la temperatura, se realiza empleando una *termobalanza*. La muestra se mantiene en un horno de temperatura controlada, la cual es monitoreada por un termopar mediante un milivóltmetro; la balanza permite la medición continua de la masa conforme varía la temperatura.

Las aplicaciones de la termogravimetría son limitadas, ya que no todos los eventos térmicos se ven acompañados por cambios en la masa.

Análisis Térmica Diferencial.

El DTA es la técnica de análisis térmico más simple y de mayor uso. La diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia, es registrado mientras que ambas son sujetas al mismo programa de calentamiento. Para medir la temperatura se emplean termopares; el programador está diseñado para aumentar o disminuir suavemente la temperatura del horno, a una rapidez lineal preestablecida. El sistema controlador termopar, compara la temperatura del horno contra la temperatura programada; cualquier diferencia es usada para ajustar la potencia del calentador. La substancia de referencia y la muestra, se colocan simétricamente en el horno, de manera que el flujo de calor sea igual para la misma diferencia de temperatura en el horno.

Para el presente trabajo, se tomaron 0.5 gramos de cada una de las muestras secas. Los análisis térmicos fueron realizados en un equipo Dupont 990 Thermal Analyzer, en la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química.

4.4.2 Difracción de Rayos-X.

La difracción de los rayos-X por la materia, es la base de una herramienta científica única; es más poderosa cuando se aplica a materiales cristalinos, pero puede proporcionar datos importantes cuando se aplica a líquidos y sólidos amorfos.

Se ha convenido en llamar rayos-X a la radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra entre 0.1 y 100 Å. La radiación X se produce, generalmente, bombardeando materia con electrones de alta energía o con rayos-X; al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial, sobre un trozo de metal, éste emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico.

En el presente trabajo se utilizó un Difractómetro Siemens D500, acoplado a un tubo de rayos-X de ánodo de cobre. La radiación K β se eliminó mediante un filtro de níquel.

Identificación de Compuestos.

Al patrón de difracción de rayos-X de un material, obtenido por el método de polvos, se lo denomina difractograma. Este diagrama se debe al arreglo atómico de la muestra, es decir, cada compuesto químico presenta un diagrama distinto y único, a excepción de algunos casos particulares. Por ello, si dos materiales dan origen al mismo diagrama, se trata del mismo material (siempre y cuando no existan isomorfos). Para identificar un compuesto, la lista de distancias reticulares obtenidas experimentalmente, se compara con las de las tarjetas clasificadas del *Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.)* que es un archivo que contiene alrededor de 45 000 diagramas de Rayos-X clasificados y ordenados.

Para la identificación de los productos obtenidos en el trabajo experimental, se analizaron los patrones 14-0534, 36-0420, 17-0923, 24-1164, 24-1165 y 37-1484 del J.C.P.D.S., correspondientes al óxido de zirconio.

Determinación del porcentaje de Fases Cristalinas.

Dadas las características de la Zirconia discutidas en el capítulo anterior, resulta interesante realizar la determinación del porcentaje en que se encuentran presentes las diferentes fases cristalinas, dependiendo de la temperatura de calcinación a la que fue sujeta la muestra. Para ello, y después del análisis de los difractogramas obtenidos, se hicieron las siguientes suposiciones:

1. El factor de absorción es el mismo para todos los picos (dado que se trata de una sustancia pura).
2. Se tiene un 100% de cristalinidad y solo hay dos fases cristalinas presentes.
3. No existe efecto de tamaño de cristalito.

Con lo anterior, tenemos que el área total de los picos del difractograma, es la suma de las áreas de los picos de la fase tetragonal más la de los picos de la fase monoclinica. Dado que los porcentajes los obtenemos de dividir esta área total entre las áreas de las diferentes fases, todos los cálculos quedan en función de las intensidades:

$$\text{Área} = \frac{\text{Base} * \text{Altura}}{2} = \frac{\text{Intervalo de Ángulo} * \text{Intensidad}}{2}$$

$$\% \text{ Fase Cristalina} = \frac{\text{Área F. Cristalina}}{\text{Área Total}} = \frac{\text{Intensidades F. Cristalina}}{\text{Intensidades Totales}}$$

Entonces:

$$\text{Área Total} = A_t = \Sigma I_{\text{ret.}} + \Sigma I_{\text{Mon.}} = 100\%$$

$$\% \text{ Fase Tetragonal} = \frac{I_{\text{ret.}}}{A_t}$$

$$\% \text{ Fase Monoclínica} = \frac{I_{\text{Mon.}}}{A_t}$$

Determinación del tamaño de los Cristallitos.

El difractograma de rayos-X, puede alterarse tanto por algunos efectos físicos e instrumentales, como por las características propias de la muestra. Por ejemplo, los picos de difracción se ensanchan a medida que disminuye el tamaño de los cristallitos. La relación entre el diámetro promedio de los cristallitos y la anchura de las líneas de difracción, se conoce como fórmula de Scherrer (58):

$$D = \lambda / \beta \cos e$$

donde λ es la longitud de onda (en Å), θ es la posición angular correspondiente al máximo del pico de difracción, y β es el ancho del pico de difracción a la mitad de su altura (en radianes)

4.4.3 Determinación del Área Superficial.

Una característica textural importante en el diseño de un sólido catalítico, es el área que presenta el adsorbente y que es factible de ser ocupada por el adsorbato. Cuando esta área se divide entre la masa del catalizador, se la nombra área específica.

El área superficial de una masa de sólido está inversamente relacionada con el tamaño de las partículas que lo constituyen. La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una substancia gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. El empleo de un gas para estas medidas, se basa en el fenómeno de adsorción, y ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmett y Teller, conocido como método BET.

Las técnicas experimentales y su interpretación, están basadas en la propiedad que tienen las moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de moléculas del gas en la cercanía del sólido, sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfase entre el gas y el sólido; este fenómeno ha recibido el nombre de adsorción.

La adsorción física ocurre cuando un gas es puesto en contacto con un sólido desgasificado y es muy rápida si el adsorbente no tiene poros pequeños.

La teoría de BET es una ampliación del modelo de Langmuir para la adsorción en multicapas.

Lo que se denomina "método BET" no es en realidad un método, sino una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción, basada en un modelo propuesto por los autores. Los distintos métodos son los resultantes de las diversas técnicas experimentales que se utilizan para obtener las isotermas de adsorción.

Experimentalmente, en el presente trabajo se utilizó un equipo Quantachrome Quantasorb Model No. QS-9, el cual emplea el método dinámico para la determinación del área superficial del soporte de catalizador.

Método Dinámico.

Esta técnica de medida del área específica, es una de las muchas técnicas que emplean la teoría BET de análisis de datos. La metodología experimental para obtener los volúmenes adsorbidos, es en función de la presión relativa; tiene la ventaja de ser un método más rápido, aunque da lugar a márgenes de error cercanos al 10% (58).

El aparato empleado, se basa en un sistema de flujo continuo del adsorbato sobre la muestra sujeta al análisis. Se hace pasar sobre la muestra una mezcla de helio y nitrógeno de concentración conocida (la muestra se encuentra previamente desgasificada en presencia de un gas inerte, helio). La conductividad térmica de la mezcla se mide de una manera diferencial (mediante caldas colocadas antes y después de la muestra). Cuando la muestra se enfría en un baño de nitrógeno líquido, se adsorbe sobre ella cierta cantidad de nitrógeno; durante esta adsorción, la concentración de nitrógeno en la celda de salida disminuye, en comparación con la concentración de la celda de entrada. La diferencia de las concentraciones se indica con un pico, detectado mediante un contador.

Después de la adsorción, se restablece el equilibrio, y el contador se detiene. Entonces se retira el baño de nitrógeno, causando la desorción del nitrógeno adsorbido. Con la desorción se provoca un incremento en la concentración, con lo que se produce un pico en la dirección contraria a la adsorción, pero de la misma área. Finalmente se inyecta un volumen conocido de nitrógeno en el flujo, produciéndose nuevamente un pico, el cual se usa como pico de calibración.

En la práctica, para el cálculo del área específica de la muestra, se emplea el área del pico de desorción en lugar de la de adsorción por las siguientes razones:

1. El pico de desorción es más simétrico, por lo general
2. La polaridad es igual a la del pico de calibración
3. Tanto en la desorción como en la calibración se añade nitrógeno al gas de flujo (aumento en la concentración)

Como el volumen del nitrógeno desorbido (y adsorbido) es proporcional al área obtenida, es posible calcularlo al través del volumen de nitrógeno inyectado (de calibración), y de su área respectiva. La presión parcial del nitrógeno en el flujo de gas se calcula a partir de los tiempos de flujo de los gases y la presión atmosférica.

Repetiendo la medida a diferentes razones de He/N₂, y determinando los respectivos valores de volumen y presión, se pueden determinar distintos puntos de la gráfica de BET, y determinar el área específica de la muestra.

La ecuación de BET es usualmente expresada en la forma:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} * \frac{P}{P_0}$$

en donde n es la cantidad adsorbida a la presión relativa de equilibrio P/P₀, n_m es la cantidad adsorbida en la monocapa, y C es una constante, que de acuerdo con la teoría BET está relacionada exponencialmente con el calor de adsorción de la primera capa.

El área superficial se obtiene de graficar P/P₀ como abscisa vs P/{n[P₀-P]}. El rango de linealidad de la gráfica obtenida mediante la teoría BET está restringida a presiones relativas entre 0.05 y 0.35, y n_m y C se calculan de la pendiente de la recta y de la intersección con el eje y.

Para los cálculos del área superficial, en el presente trabajo se empleó la metodología y nomenclatura descrita en el Manual del equipo Quantasorb:

X = masa adsorbida , P = presión , P₀ = presión de vapor sat.

A = lectura del contador

$$C_{N_2} = \frac{t_{Mezcla}}{t_{Nitrogeno}}$$

$$P = P_{atm} * C_{N_2} = 589 \text{ mmHg} * C_{N_2}$$

$$X_{cal} = \frac{V_{cal} P_0 M_0}{R T} = \frac{0.5 \text{ ml} * 0.775 \text{ atm} * 28}{82.8 * 294.16} = 4.49 \text{ E-04}$$

$$X = \frac{A_{Desorc.}}{A_{cal.}} X_{cal.}$$

Para el Nitrógeno, $P_0 = 602.45 \text{ mmHg}$.

De manera que graficando P/P_0 vs $1/X\{[P_0/P]-1\}$, obtenemos los valores de la isoterma. Efectuando una regresión lineal, y tomando como abscisas las presiones relativas (P/P_0), los valores obtenidos de la pendiente y la ordenada al origen se emplean para calcular el valor del peso de adsorbato adsorbido en la monocapa (X_m):

$$X_m = (\text{Pend.} + \text{Ord. origen})^{-1}$$

El área superficial total está dada por la ecuación:

$$A_t = \frac{X_m N A_{sr}}{M_0}$$

En donde N es el número de Avogadro ($6.023 \text{ E}+23$) y A_{sr} es el área de la sección transversal de la molécula adsorbida (para Nitrógeno el valor de A_{sr} es de 16.2 E-20 m^2).

5. ANALISIS DE RESULTADOS.

5.1 OBSERVACIONES Y RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En la descripción del procedimiento experimental, podemos ver que la primera etapa de la preparación es la reacción de alcoholísis. Tanto en el caso en el que se empleó el alcohol etílico absoluto, como cuando se utilizó el 2-Propanol como disolvente, se observó un aumento en la viscosidad de la mezcla, lo cual se debe a la expansión de la esfera de coordinación del zirconio del alcóxido, al realizar puentes con el alcohol. Cuando se utilizó el isopropanol, fue mucho más apreciable el aumento de la viscosidad de la mezcla, lo cual corrobora las observaciones de Nabavi (35) y de Guglielmi y Carturan (13), quienes afirman que la molécula de zirconio del alcóxido realiza enlaces preferentemente con el alcohol correspondiente que con las mismas moléculas de alcóxido.

El producto obtenido de la reacción de hidrólisis fue, en primera instancia, un precipitado blanco que era peptizado por el ácido para formar un sol, el cual, en el transcurso del reflujo, iba tomando la consistencia de un gel translúcido de color blanco.

Un caso análogo al mencionado, se presenta en un artículo publicado por Ribot y colaboradores (41), en el cual se presenta un esquema de los diferentes mecanismos de la gelación del cerio modificado por acetil acetona, en función de la relación acetil acetona/cerio. El esquema indica que, dependiendo de la relación, podemos tener la formación de precipitados, la formación de un sol que se transforma en un gel turbio, o bien la formación de un sol que se transforma en un gel transparente.

El segundo tipo de transformación (de un sol estable a un gel turbio), coincide con los resultados obtenidos en este trabajo. La turbidez del gel se debe a que una pequeña parte del precipitado no fué peptizada completamente, produciendo la turbidez del gel, debido a que las partículas del precipitado son atrapadas dentro de los cúmulos del gel.

Una vez que termina la reacción de hidrólisis, de acuerdo con el diagrama, el producto se divide en dos porciones que se secan

de diferente manera.

La fracción del producto que se dejaba secar a temperatura ambiente, comenzaba a fracturarse hasta formar pequeñas laminillas blancas, de consistencia muy quebradiza. Cabe aclarar que en el proceso de secado, se alcanzaba un momento en el que la presencia del gel era muy clara a simple vista. Además, en la preparación correspondiente a una relación agua/metal de 5 y de ácido/metal de 0.5, empleando el alcohol etílico como disolvente, el secado lento produjo laminillas transparentes de color amarillo claro.

En la fracción del producto que se dejaba añejando, poco a poco se iba separando el gel del exceso de disolventes presentes en la mezcla, de manera que después de algún tiempo eran fácilmente diferenciables dos fases, que al agitar permanecían separadas. En estas muestras es en donde se observó claramente la presencia de pequeñas partículas en el producto.

Aquí pudimos observar que la separación de las fases se realizaba más rápidamente cuando se empleó el 2-Propanol como disolvente, además de que la separación era mucho más clara (se observa un líquido transparente arriba del gel turbio, a diferencia de las muestras en que se utilizó el alcohol etílico, en donde se tiene un líquido turbio arriba del gel).

Cuando la fracción añejada se secaba rápidamente en el horno, se obtuvieron polvos blancos o amarillentos, y cuando el añejamiento se mantuvo por mayor tiempo, se obtuvieron pastillas porosas muy quebradizas, que mantenían la forma del recipiente, pero de menor tamaño (lo cual se debe a la compactación del gel).

Con la molienda, el producto final en todos los casos fue un polvo blanco fino.

Desafortunadamente, al realizar la división de las muestras para su secado lento y rápido, las cantidades de producto que resultaron del secado rápido de las muestras en las que se empleó el alcohol etílico absoluto, no fueron suficientes para realizar la caracterización.

A continuación se muestran algunas de las fotos tomadas, para mostrar las observaciones anteriores.

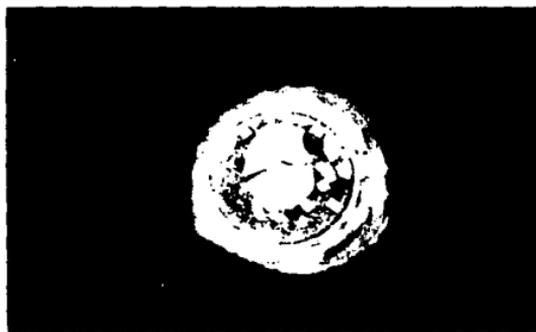


A



B

Figura 5.1 Secado rápido de la muestra Q1 (Disolvente: 2-Propanol
Rel. Agua/Metal = 5; Rel. Ácido/Metal = 0.5).
(A) Escala 1 cm : 1.75 cm; (B) Escala 1 : 1

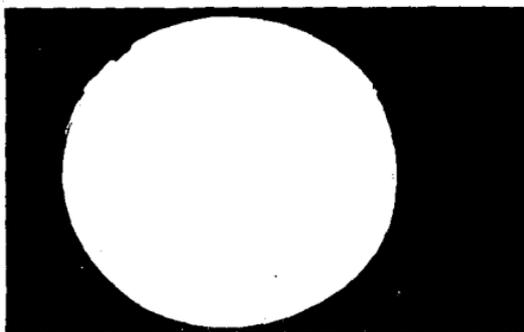


A



B

Figura 5.2 *Pecada rápido de la muestra Q2 (Disolvente: 2-Propanol
Rel. Agua/Metal = 5; Rel. Ácido/Metal = 0.2).
(A) Escala 1 : 1.75 ; (B) Escala 1 : 1*

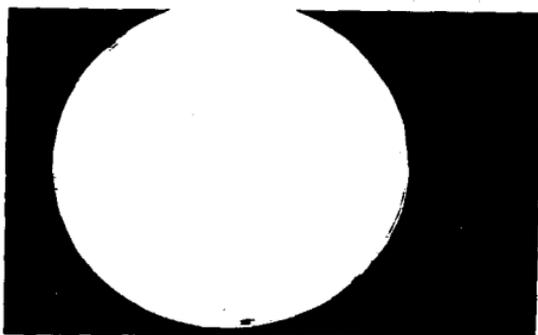


A



B

*Figura 5.3 Muestra R1 recién preparada (Disolvente: 2-Propanol
Rel. Agua/Metal = 50; Rel. Ácido/Metal = 0.5).
(A) Escala 1 : 2 ; (B) Escala 1 : 0.6*



A

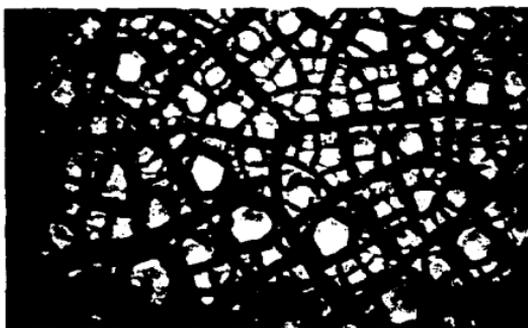


B

Figura 5.4 Muestra R2 recién preparada (Disolvente: 2-Propanol
Rel. Agua/Metal = 50; Rel. Ácido/Metal = 0.2).
(A) Escala 1 : 2 ; (B) Escala 1 : 0.6



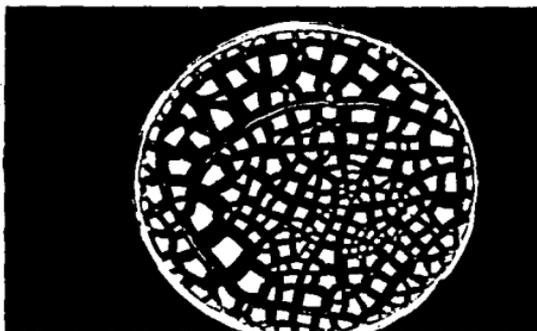
A



B

Figura 5.5 Muestra R1 a secado lento, a Temperatura Ambiente durante 2 días.

(A) Escala 1 : 2 ; (B) Escala 1 : 0.6



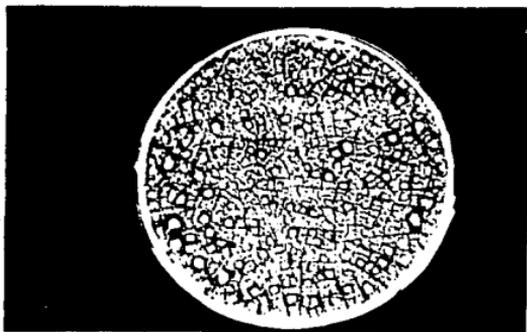
A



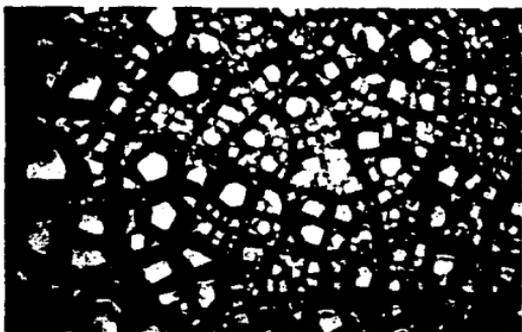
B

Figura 5.6 Muestra R2 a secada lenta, a Temperatura Ambiente durante 2 días.

(A) Escala 1 : 2 ; (B) Escala 1 : 0.6



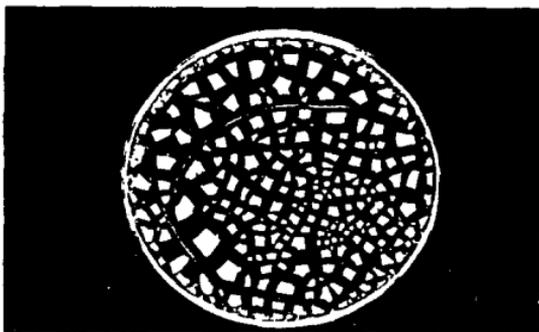
A



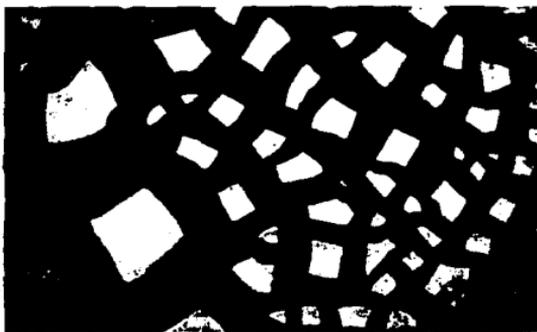
B

Figura 5.7 Muestra R1 a secado lento, a Temperatura Ambiente durante 3 días.

(A) Escala 1 : 2 ; (B) Escala 1 : 0.6



A



B

Figura 5.8 Muestra R2 a secado lento, a Temperatura Ambiente durante 3 días.

(A) Secala 1 : 2 ; (B) Secala 1 : 0.6

5.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION.

5.2.1 Análisis Térmicos.

Las curvas de los análisis térmicos presentan en general características similares.

Las curvas obtenidas de la termogravimetría nos indican que tenemos una pérdida importante de peso antes de los 150 °C, la cual se debe a la eliminación de agua de las muestras. Enseguida se tiene otra disminución de peso considerable entre los 400 y 450 °C, la cual se debe al quemado de una fracción orgánica presente en las muestras. Después de este punto no se observa ninguna otra disminución importante en el peso de las zirconias.

Mercera y colaboradores (22) reportan que a temperaturas menores de los 181 °C, la pérdida de peso se debe a la desorción del agua adsorbida físicamente, y a la volatilización del agua debido a la cristalización. Las pérdidas de peso a 324 y a 430 °C, son atribuidas a la descomposición oxidativa de especies etanólicas quimisorbidas (grupos etoxi, ya que utilizan como disolvente el alcohol etílico), proceso que parece ser catalizado por la zirconia.

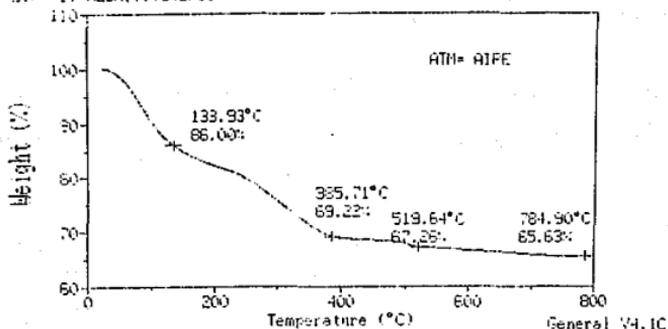
De lo anterior podemos afirmar, que una cantidad correspondiente a aproximadamente el 15 % del peso de la muestra es agua, y también más o menos otro 15 % del peso corresponde a la fracción orgánica. Los resultados experimentales nos confirman que dichas cantidades de agua y de especies orgánicas son retenidas en el seno del gel, y permanecen en los polvos secos.

Las observaciones anteriores son corroboradas por las curvas del análisis térmico diferencial, el cual nos muestra en general que, en primera instancia, se tiene un pico endotérmico, el cual se debe precisamente a la eliminación del agua, y que se extiende hasta una temperatura similar a la encontrada en la termogravimetría.

Después podemos ver un cambio de pendiente, correspondiente a la descomposición de la fracción orgánica, que en este caso es un proceso exotérmico, y que igualmente llega hasta temperaturas muy parecidas a las de la Termogravimetría.

Sample: M1SL
Method: DTF-FIT-ALUM.T.VIVEROS

TGA File: C:\M1SL.07
Run Date: 3-Mar-92 11:59



Sample: M1SL DTA
Method: DTP-FIT-ALUM.T.VIVEROS

DTA File: C:\M1SLDTA.02
Run Date: 9-Mar-92 09:55

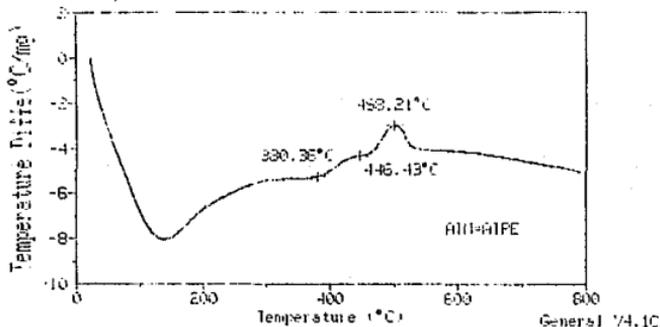
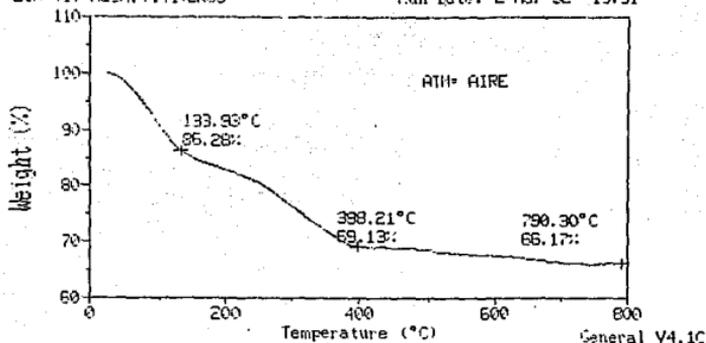


Figura 5.9 Análisis Térmicos de la muestra M1 (Disolvente: Alcohol Sílico Absoluto; Rel. Agua/Metal = 5; Rel. Ácida/Metal = 0.5)

Sample: Q1SL
Method: CIR-TIT-ALUM, T.VIVEROS

TGA File: C:\Q1SL\04
Run Date: 2-Mar-92 13:31



Sample: Q1SL DTA
Method: CIR-TIT-ALUM, T.VIVEROS

DTA File: C:\Q1SL\DTA.02
Run Date: 9-Mar-92 11:57

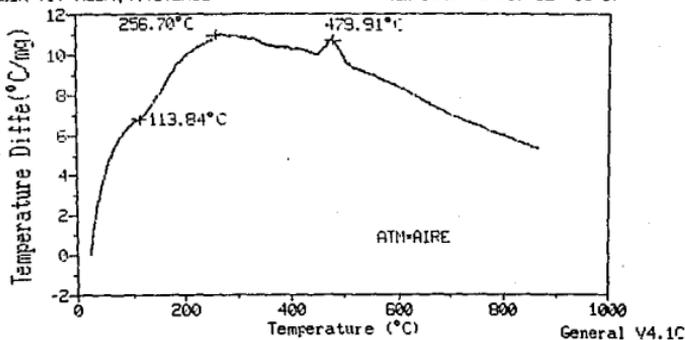
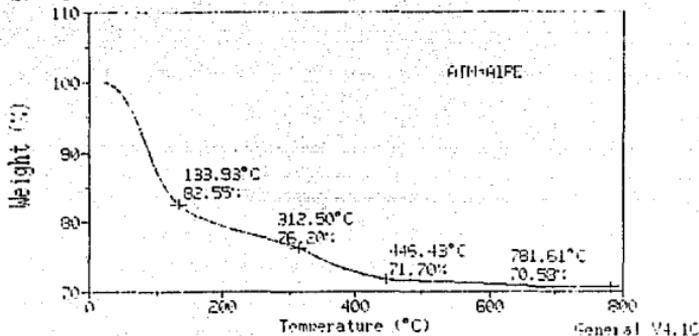


Figura 5.10 Análisis Térmicos de la muestra Q1 (Disolvente: 2-Propanol; Rel. Agua/Metal = 5; Rel. Ácido/Metal = 0.5)

Sample: Q2SL
Method: TIT-TIT-ALUM.T.VIVEROS

TGA File: C:\Q2SL\09
Run Date: 4-Mar-92 09:01



Sample: Q2SL DTA
Method: TIT-TIT-ALUM.T.VIVEROS

DTA File: C:\Q2SL\DTA.01
Run Date: 9-Mar-92 09:00

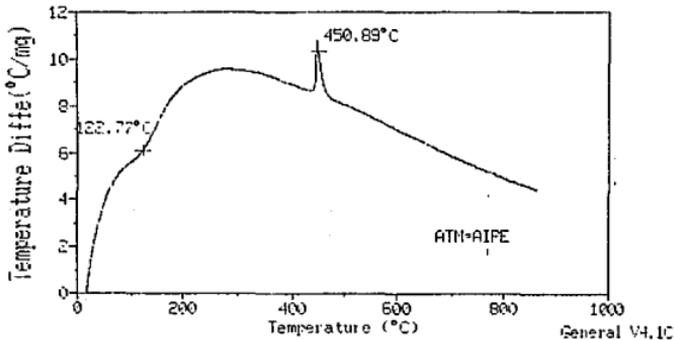
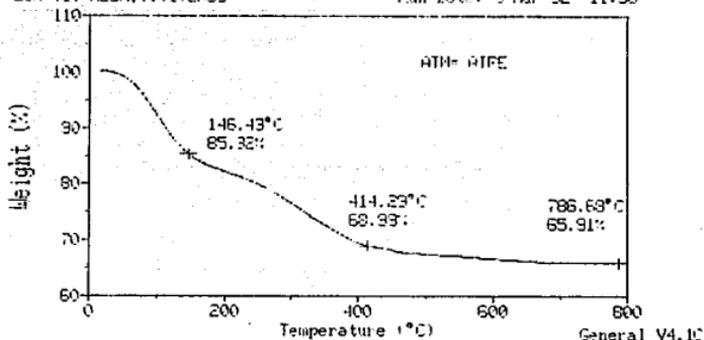


Figura 5.11 Análisis Térmicos de la muestra Q2 (Disolvente: 2-Propanol; Rel. Agua/Metal = 5; Rel. Ácido/Metal = 0.2)

Sample: R1SL
Method: ZIR-TIT-ALUM, T. VIVEPOS

TGA File: C:\R1SL.06
Run Date: 3-Mar-92 11:58



Sample: R1SL DTA
Method: ZIR-TIT-ALUM, T. VIVEPOS

DTA File: C:\R1SLDTA.02
Run Date: 6-Mar-92 10:22

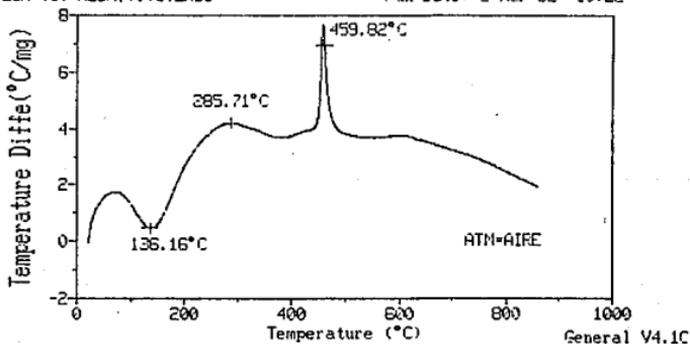


Figura 5.12 Análisis Térmicos de la muestra R1 (Disolvente: 2-Propanol; Rel. Agua/Metal = 50; Rel. Ácido/Metal = 0.5)

Después del cambio de pendiente, podemos observar que se tiene un pico exotérmico abrupto el cual nos indica la transformación de un estado amorfo a uno cristalino, más o menos a los 500 °C; esto, como se verá más adelante, es corroborado por la difracción de rayos-X como la formación de la fase tetragonal metaestable. La curva del análisis térmico diferencial no muestra cambios posteriores, lo cual nos indica que las siguientes transformaciones de fase son atérmicas.

Las curvas de los análisis térmicos obtenidas para la misma muestra, a secado lento o rápido, son iguales, sin embargo sí se tienen diferencias en los resultados dependiendo de las características de la preparación.

En la siguiente tabla se enlistan las diferencias obtenidas de los análisis térmicos, en función de las características de la preparación.

TEMPERATURA DEL CAMBIO DE ESTRUCTURA AMORFA A CRISTALINA			
MUESTRAS A SECADO LENTO			
Disolvente: Alcohol Etilico			
		Rel. Acido/Metal = 0.5 Temp. del Pico (°C)	Rel. Acido/Metal = 0.2 Temp. del Pico (°C)
Rel.	5	498.21	
Agua/Metal	50	473.21	453.57
Disolvente: 2-Propanol			
		Rel. Acido/Metal = 0.5 Temp. del Pico (°C)	Rel. Acido/Metal = 0.2 Temp. del Pico (°C)
Rel.	5	479.91	450.89
Agua/Metal	50	459.82	

Figura 5.13 Temperatura máxima del pico exotérmico (cambio de fase) en las curvas de Análisis Térmico Diferencial.

Como podemos ver, el aumento en la relación Agua/Metal, provoca una disminución en la temperatura a la que se realiza la transformación de la estructura amorfa a la cristalina, y de igual modo, el empleo del 2-Propanol como disolvente también induce una disminución.

También podemos ver que la temperatura de la transición disminuye igualmente, para los casos en que se utiliza una relación ácido/metal de 0.2.

Lo anterior nos indica que las condiciones experimentales mencionadas, logran una mayor estabilidad de la estructura cristalina a menores temperaturas.

Este resultado es muy interesante, ya que, en primera instancia, se corrobora el hecho de que, en el Proceso Sol-Gel, la ruta química empleada para la elaboración de los productos tiene una influencia muy importante en sus características.

Inclusive, como podemos observar en las gráficas obtenidas, se observan diferentes anchos de los picos, dependiendo de la preparación (aunque se tienen variaciones en la escala).

5.2.2 Difracción de Rayos-X.

Las muestras secas, tanto las que se dejaron a temperatura ambiente como las que se secaron en el horno, así como las muestras calcinadas a 300 °C, resultaron amorfas, aunque para las últimas el anchísimo pico se afila ligeramente.

Las muestras calcinadas a 500 °C y a 800 °C son totalmente cristalinas.

Identificación.

Los difractogramas de las muestras calcinadas a 500 °C presentan picos que corresponden a las fases tetragonal y monoclinica de la Zirconia, identificadas de los patrones 24-1164 y 36-0420 del J.C.P.D.S., respectivamente. Fue por este motivo que se decidió realizar una calcinación más a la temperatura de 800 °C, para observar el comportamiento de las muestras.

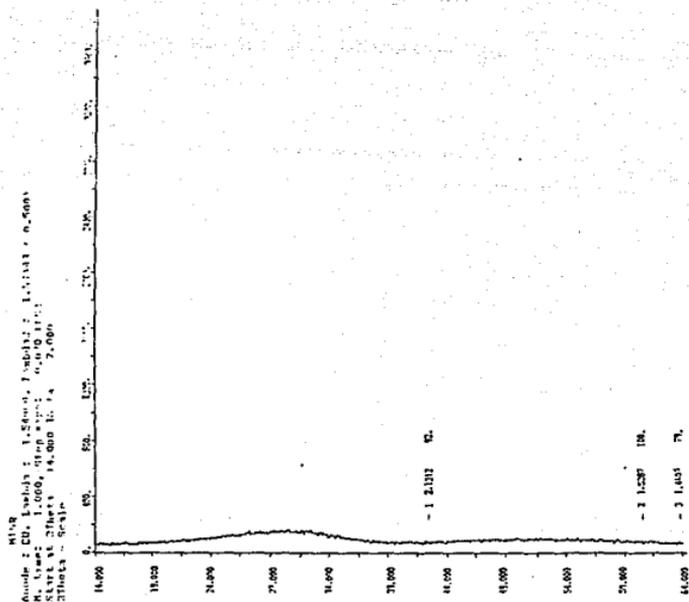


Figura 5.14 Difractograma de la muestra M1 (Disolvente: Alcohol
 Sillico Absoluto; Rel. Agua/Metal = 5; Rel. Ácido/Metal = 0.5)
 a 70 °C.

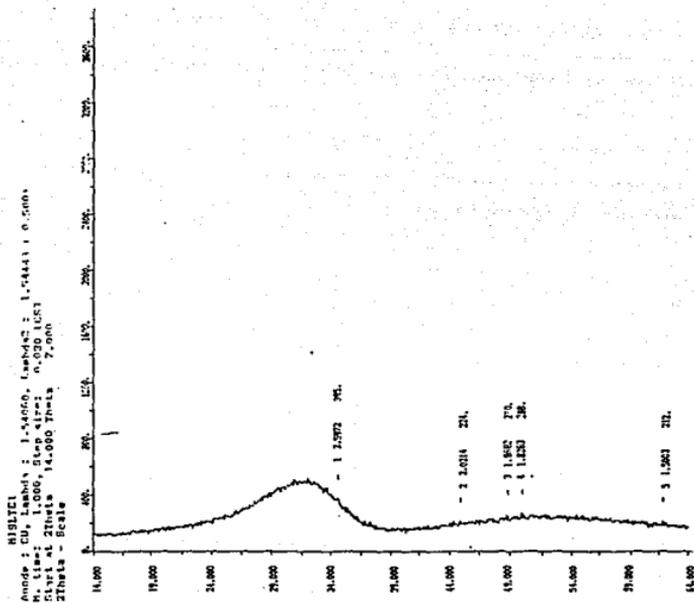


Figura 5.15 Difractograma de la muestra M1 (Disolvente: Alcohol
 Sulfico Absoluto; Rel. Agua/Metal = 5; Rel. Acido/Metal = 0.5)
 a 300 °C.

Los difractogramas obtenidos para la mayor temperatura, muestran claramente el aumento de la fase monoclinica, a expensas de la fase tetragonal. Estos resultados están de acuerdo con la discusión presentada en el Capítulo 3. Los difractogramas mostraron, además, que en todos los casos el producto de la reacción fue zirconia pura; no hubo indicios de impurezas de ningún tipo.

Determinación del Porcentaje de Fase Monoclinica.

Las siguientes tablas muestran el porcentaje de la fase monoclinica presente en las muestras de zirconia, en función de la relación agua/metal y de la temperatura de calcinación. Fueron tabuladas para las muestras que tenían las mismas relaciones ácido/metal, en las que se empleó el mismo disolvente, y cuyo mecanismo de secado era el mismo.

PORCENTAJE DE FASE MONOCLINICA			
Disolvente: Alcohol Etilico Absoluto			
Muestras a Secado Lento			
Temp. Calcinación: 500 °C			
		Rel. Acido/Metal = 0.5	Rel. Acido/Metal = 0.2
		% Fase Monoclinica	% Fase Monoclinica
Rel.	5	12.88	47.40
Agua/Metal	50	14.32	54.52
Temp. Calcinación: 800 °C			
		Rel. Acido/Metal = 0.5	Rel. Acido/Metal = 0.2
		% Fase Monoclinica	% Fase Monoclinica
Rel.	5	54.84	94.75
Agua/Metal	50	62.37	95.70

Figura 5.18 Determinación del Porcentaje de Fase Monoclinica.

Efectuando un análisis de los resultados obtenidos, podemos ver que en todos los casos se tiene el mismo comportamiento, es decir, se tiene un aumento del porcentaje de la fase monoclinica conforme aumenta la temperatura de calcinación, a expensas de la fase tetragonal metaestable, y de igual manera, un aumento conforme se incrementa la relación agua/metal.

En la figura 5.18, podemos ver que en el caso en el que se utiliza una relación ácido/metal de 0.2, se tienen mayores porcentajes de la fase monoclinica, para las mismas condiciones experimentales, que cuando utilizamos una relación ácido/metal de 0.5.

La figura 5.19 nos muestra que el porcentaje de la fase monoclinica es mayor en este caso, que en la figura 5.18, en donde se tabularon las mismas condiciones, a excepción del tipo de disolvente. Este aumento se atribuye al empleo del Isopropanol como disolvente. Por otro lado, la figura 5.19 corrobora los resultados de la figura anterior, ya que se observa un aumento en el porcentaje de la fase monoclinica presente, debido al empleo de la relación ácido/metal de 0.2.

PORCENTAJE DE FASE MONOCLINICA			
Disolvente: 2-Propanol			
Muestras a Secado Lento			
Temp. Calcinación: 500 °C			
		Rel. Acido/Metal = 0.5	Rel. Acido/Metal = 0.2
		% Fase Monoclinica	% Fase Monoclinica
Rel.	5	25.64	48.83
Agua/Metal	50	42.62	75.07
Temp. Calcinación: 800 °C			
		Rel. Acido/Metal = 0.5	Rel. Acido/Metal = 0.2
		% Fase Monoclinica	% Fase Monoclinica
Rel.	5	63.71	94.83
Agua/Metal	50	92.60	96.59

Figura 5.19 Determinación del Porcentaje de fase Monoclinica.

La figura 5.20 presenta el mismo comportamiento, pero podemos ver que el porcentaje de la fase monoclinica aumentó, con respecto a las reportadas en la figura 5.18. Lo anterior se atribuye al tipo de secado, ya que se trata de las mismas muestras, pero que siguieron diferente mecanismo de secado.¹

PORCENTAJE DE FASE MONOCLINICA			
Disolvente: 2-Propanol			
Muestras a Secado Rápido			
Temp. Calcificación: 500 °C			
Rel. Acido/Metal = 0.5		Rel. Acido/Metal = 0.2	
% Fase Monoclinica		% Fase Monoclinica	
Rel.	5	39.29	52.51
Agua/Metal	50	70.79	75.90
Temp. Calcificación: 800 °C			
Rel. Acido/Metal = 0.5		Rel. Acido/Metal = 0.2	
% Fase Monoclinica		% Fase Monoclinica	
Rel.	5	88.28	96.74
Agua/Metal	50	93.80	81.20

Figura 5.20 Determinación del Porcentaje de Fase Monoclinica.

Determinación del tamaño de los Cristallitos.

Para la determinación del porcentaje de fase monoclinica, se hizo la suposición de que no existía efecto de tamaño del cristallito, es decir, que no existía variación importante en el ancho de los diferentes picos del difractograma. Lo anterior resultó cierto, ya que durante la determinación del tamaño de los cristallitos se observó que las diferencias en las mediciones del ancho de los picos son tan pequeñas, que podemos afirmar son debidas principalmente a efectos instrumentales.

¹En la figura 5.20 podemos observar una disminución del porcentaje de la fase Monoclinica en el último punto, cuando en realidad lo que se esperaba es un aumento; lo anterior se puede deber a un error en la temperatura de calcificación de la muestra.

TAMAÑO DE LOS CRISTALITOS				
TEMPERATURA DE CALCINACION: 500 °C				
MUESTRAS A SECADO LENTO				
Localización del Pico 20 = 30.4°				
<u>Disolvente: Alcohol Etilico</u>				
		Rel. Acido/Metal = 0.5	Rel. Acido/Metal = 0.2	
		Diametro Dv (Å)	Diametro Dv (Å)	
Rel.	5	219	175	
Agua/Metal	50	175	175	
<u>Disolvente: 2-Propanol</u>				
		Rel. Acido/Metal = 0.5	Rel. Acido/Metal = 0.2	
		Diametro Dv (Å)	Diametro Dv (Å)	
Rel.	5	175	219	
Agua/Metal	50	175	175	

Figura 5.21 Determinación del Tamaño de los Cristallitos.

Como podemos ver, los valores de diámetros Dv calculados son grandes, además de que para la mayoría de las muestras son iguales. De hecho, las diferencias que se reportan son debidas a una variación en la medición del ancho del pico, de 0.1 unidades de ángulo. Se encontraron valores muy similares de los difractogramas de las muestras que se secaron en el horno, así como para la temperatura de calcinación de 800 °C.

5.2.3 Determinación del Área Superficial.

Los resultados obtenidos se presentan en las figuras que se muestran a continuación.

Las áreas superficiales de las Zirconias en las que se usó como disolvente el 2-Propanol, fueron mayores que las de las Zirconias en las que se uso el alcohol etílico. Además, el empleo de la relación ácido/metal de 0.2 también produjo muestras con mayores áreas superficiales.

AREAS SUPERFICIALES			
TEMPERATURA DE CALCINACION: 500°C			
MUESTRAS A SECADO LENTO			
<u>Disolvente: Alcohol Etilico</u>			
		Rel. Acido/Metal = 0.2 Area (m ² /g)	Rel. Acido/Metal = 0.2 Area (m ² /g)
Rel.	5	7.3914	17.9251
Agua/Metal	50	9.9177	37.6214
<u>Disolvente: 2-Propanol</u>			
		Rel. Acido/Metal = 0.2 Area (m ² /g)	Rel. Acido/Metal = 0.2 Area (m ² /g)
Rel.	5	13.7436	21.5300
Agua/Metal	50	22.0961	38.9819

Figura 5.22 Áreas Superficiales obtenidas para las muestras a secado lento, a la temperatura de calcinación de 500 °C.

AREAS SUPERFICIALES			
TEMPERATURA DE CALCINACION: 500°C			
MUESTRAS A SECADO RAPIDO			
<u>Disolvente: Alcohol Etilico</u>			
		Rel. Acido/Metal = 0.5 Area (m ² /g)	Rel. Acido/Metal = 0.2 Area (m ² /g)
Rel.	5	14.3025	19.8005
Agua/Metal	50	39.0555	42.7116
<u>Disolvente: 2-Propanol</u>			
		Rel. Acido/Metal = 0.5 Area (m ² /g)	Rel. Acido/Metal = 0.2 Area (m ² /g)
Rel.	5	27.1357	29.6369
Agua/Metal	50	40.9279	49.8292

Figura 5.23 Áreas Superficiales obtenidas para las muestras a secado rápido, a la temperatura de calcinación de 500 °C.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el tipo de secado resulta también de gran importancia. Las figuras 5.22 y 5.23 nos muestran las diferentes áreas obtenidas, para las mismas muestras, pero que siguieron diferente mecanismo de secado.

Como podemos ver, las áreas superficiales de las Zirconias cuyo secado fue realizado en el horno, fueron mayores que las que se dejaron secar a temperatura ambiente. Lo anterior puede deberse al hecho de que cuando dejamos que la muestra se seque lentamente, se da la oportunidad de un reacomodo de la estructura del gel, con lo que los poros resultantes son pequeños. En cambio, cuando secamos rápidamente las muestras, la eliminación del agua y el alcohol que se encuentran en el seno del gel es de manera abrupta, provocando la formación de poros de mayor tamaño.

ÁREAS SUPERFICIALES

Disolvente: 2-Propanol				
Temperatura de Calcinación: 500 °C				
<u>Muestras a Secado Lento</u>				
		Rel. Acido/Metal = 0.5 Área Sup. (m ² /g)	Rel. Acido/Metal = 0.3 Área Sup. (m ² /g)	
Rel.	5	15.7436	21.5300	
Agua/Metal	50	21.0961	34.9419	
<u>Muestras a Secado Rápido</u>				
		Rel. Acido/Metal = 0.5 Área Sup. (m ² /g)	Rel. Acido/Metal = 0.3 Área Sup. (m ² /g)	
Rel.	5	27.1537	29.6169	
Agua/Metal	50	46.5279	49.8272	

Disolvente: 2-Propanol				
Temperatura de Calcinación: 800 °C				
<u>Muestras a Secado Lento</u>				
		Rel. Acido/Metal = 0.5 Área Sup. (m ² /g)	Rel. Acido/Metal = 0.3 Área Sup. (m ² /g)	
Rel.	5	9.58971	11.0764	
Agua/Metal	50	16.3276	16.1909	
<u>Muestras a Secado Rápido</u>				
		Rel. Acido/Metal = 0.5 Área Sup. (m ² /g)	Rel. Acido/Metal = 0.3 Área Sup. (m ² /g)	
Rel.	5	15.4379	13.5106	
Agua/Metal	50	19.0499	21.8078	

Figura 5.24 Determinación de las áreas Superficiales de las zirconias obtenidas utilizando el 2-Propanol como disolvente.

Como se reporta en la literatura, con el aumento en la temperatura de calcinación se dió una disminución en el valor de las áreas, sin embargo, en comparación con los datos obtenidos por Mercera y colaboradores (21), esta disminución es mucho menor.

La figura 5.21 presenta la comparación entre los valores reportados por Mercera, y los datos que se evaluaron en el presente trabajo. Como podemos ver, la disminución en las áreas superficiales obtenidas de las Zirconias preparadas mediante el Proceso Sol-Gel, es de entre un 30 y un 55 %, para un rango de temperatura de 300 °C, mientras que, para un rango similar de temperatura, la disminución del área superficial de la Zirconia preparada por dicho autor tiene una disminución de aproximadamente el 97 %.

Lo anterior nos indica que, dependiendo de la preparación, podemos obtener materiales con diversos valores de áreas superficiales, y que presentan mayor estabilidad térmica que otras Zirconias puras preparadas mediante métodos alternos (es importante hacer la aclaración de que la discusión se enfoca a Zirconias puras, ya que sabemos que las Zirconias modificadas por Ytria, Ceria, Lantana, etc. tienen mayores áreas superficiales y que son mucho más estables).

Áreas Superficiales									
Temperatura de Calcinación (°C)	S _{ext} ^o (m ² /g)	Áreas Evaluadas (m ² /g)							
		Q18L	Q18R	Q25L	Q25R	R15L	R15R	R25L	R25R
600		13.7	27.1	21.3	29.8	22.1	40.8	38.9	49.8
580	98.8								
500		8.4	12.4	11.1	12.8	10.8	19.1	16.1	28.8
350	2.9								

* Datos reportados por Mercera y colaboradores (21)

Q^o Disolvente: 2-Propanol; Rel. Agua/Metal=5 ; Rel. Ácido/Metal=0.5
 Q^o Disolvente: 2-Propanol; Rel. Agua/Metal=5 ; Rel. Ácido/Metal=0.2
 R^o Disolvente: 2-Propanol; Rel. Agua/Metal=30; Rel. Ácido/Metal=0.5
 R^o Disolvente: 2-Propanol; Rel. Agua/Metal=30; Rel. Ácido/Metal=0.2

SL: Secado Lento
 SR: Secado Rápido

Figura 5.25 Comparación de las Áreas Superficiales.

6. CONCLUSIONES.

Se sabe que las velocidades de reacción de hidrólisis y de condensación dependen de la naturaleza de los grupos alcoxi (35); por ello, es posible modificar los tiempos de gelación, utilizando diferentes alcoholes como disolventes. Además, la modificación del disolvente no sólo afecta dichas rapidezces, sino también tiene una influencia importante sobre las propiedades del óxido resultante. Este hecho se demuestra claramente al realizar una comparación de los resultados obtenidos cuando empleamos el alcohol etílico absoluto y cuando se utilizó el 2-Propanol como disolvente.

De acuerdo con Yoldas (40), los estudios de síntesis de Zirconias producidas a diferentes relaciones agua/alcóxido, muestran que entre mayor sea la cantidad de agua empleada para la reacción de hidrólisis, la textura final es más fina.

Además, cuando la relación agua/alcóxido excede una concentración crítica, ocurre condensación localizada: la solución se vuelve lechosa, reflejándose el hecho de que se ha convertido en una suspensión de dos fases. Una de las razones para la condensación de las partículas en estos sistemas, es la eliminación casi completa de los grupos OH de la estructura molecular.

El ácido, entonces, juega un papel muy importante en el proceso de gelación. Al parecer, tiene un efecto tanto químico en naturaleza (funciona como catalizador de la reacción de hidrólisis), como electrolítico (para peptizar las partículas del precipitado). Como se menciona en el capítulo 2, hasta ahora no se ha logrado comprender totalmente el mecanismo de la reacción del Proceso Sol-Gel.

En el presente trabajo, se demostró también que la cantidad de ácido presente en la mezcla de reacción tiene un efecto muy importante en las características de los óxidos resultantes.

El producto de la hidrólisis del alcóxido de zirconio, tuvo el mismo peso independientemente de la cantidad de agua empleada durante la reacción. Yoldas nos indica (39) que este comportamiento único de la Zirconia es la prueba de que no forma hidróxidos verdaderos (sino óxidos hidratados). Sin embargo, y como se demostró aquí, tiene un impacto substancial en la estructura del mate-

rial resultante.

La estructura del alcóxido favorece la formación inicial de una fase amorfa de la Zirconia, que posteriormente se convierte a las fases tetragonal y monoclinica, por activación térmica, aproximadamente a los 500 y 800 °C respectivamente. La formación inicial de la fase tetragonal, al parecer ocurre como consecuencia de la similitud estructural entre dicha fase y el estado amorfo de la zirconia (estabilización cinética) (21).

Los análisis térmicos nos permitieron encontrar la temperatura a la cual se realiza la transición de la estructura amorfa a la cristalina (además de que pudimos observar las correspondientes a la eliminación de agua y de la fracción orgánica), y pudimos corroborar que la transición de la fase tetragonal metaestable a la monoclinica es atérmica. Además, nos mostró los primeros indicios de las diferencias en las características de los productos, dependiendo de su preparación (se encontró que el estado cristalino se alcanza a menor temperatura, para las muestras que fueron preparadas con la menor cantidad de ácido, y en las que se empleó como disolvente el 2-Propanol).

La difracción de rayos-X nos mostró la presencia de la fase amorfa para bajas temperaturas, y la formación de la fase Tetragonal metaestable a la temperatura mencionada. Al calcular los porcentajes en que se encuentra presente la fase monoclinica, pudimos observar que ésta se alcanza más rápidamente, para la misma temperatura, en los casos en los que se usó una relación ácido/metal de 0.2, y cuando se utilizó el 2-Propanol como disolvente. En cuanto al mecanismo de secado, casi no se aprecia diferencia.

En cuanto a la determinación del tamaño de los cristallitos, no se detectó ningún efecto importante, ya que las diferencias encontradas se atribuyen principalmente a la resolución del equipo.

La determinación de las áreas superficiales podría ser el resultado más interesante del presente trabajo, ya que, a diferencia de lo que se reporta en la mayor parte de la bibliografía (21-25), se obtuvieron Zirconias con áreas relativamente grandes, y que tuvieron una disminución máxima del 55 % ante el tratamiento térmico, en comparación con una disminución del 97 % reportada por Mercera (21) para Zirconias puras, aunque debemos reconocer que las

áreas que dicho autor obtiene a temperaturas bajas son muy altas.

Las mejores características del producto, fueron las que se encontraron para la preparación en la que se empleó como disolvente el 2-Propanol (que es el alcohol correspondiente al isopropóxido de zirconio), cuando se empleó una relación agua/metal de 50 y cuando se utilizó una relación ácido/metal de 0.2.

Tales características fueron: la formación de la estructura cristalina se dá a menor temperatura que las otras muestras, el porcentaje de la fase monoclinica es mayor (se logra la estabilidad de dicha fase a menor temperatura), y las áreas superficiales son mayores que las de las demás muestras. Podemos agregar que las muestras que fueron secadas en el horno tuvieron mayores áreas superficiales, lo cual puede deberse a que la remoción del exceso de agua y alcohol fue de manera abrupta, con lo que se produjo una mayor cantidad de poros en la estructura final.

Se podría realizar un seguimiento más minucioso de la transformación de la fase tetragonal metaestable a la fase monoclinica, realizando la calcinación de las muestras en intervalos de temperatura de 50 ó 100 °C, y obteniendo los difractogramas. De esta manera podríamos encontrar si dicha transformación es lineal.

Se podría hacer algo similar en cuanto a la determinación del área superficial, con el fin de encontrar un perfil de la disminución de dichos valores con respecto al aumento de temperatura.

Resultaría sumamente interesante realizar ahora la preparación de óxidos mixtos, con el fin de alcanzar una mayor estabilidad térmica de la Zirconia. Sabemos que la Zirconia modificada por otros óxidos (22-25), presenta mayores áreas superficiales, y se logra la estabilidad de la fase tetragonal a menores temperaturas. De acuerdo con los resultados obtenidos en esta Tesis, se esperaba que pudiéramos obtener Zirconias modificadas con áreas superficiales mayores que las que se han logrado preparar mediante los métodos convencionales.

Los productos obtenidos mediante el Proceso Sol-Gel presentan características interesante y únicas, lo cual ha sido demostrado en este trabajo. Este método de preparación se muestra como una herramienta muy importante e interesante para la síntesis de catalizadores y soportes de catalizador.

7. BIBLIOGRAFIA.

1. ARTÍCULOS.

- (1) GOTTARDI V.; "Gel Derived Glasses", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 73, No. 1-2 (1986), pp. 625-630
- (2) MACKENZIE J. D.; "Unusual Non-Crystalline Solids from Gels in 2004", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 73, No. 3 (1985), pp. 631-637
- (3) WENZEL J.; "Trends in Sol-Gel Processing: Toward 2004", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 73, No. 3 (1985), pp. 693-699
- (4) KLEIN L. C., ABRAMOFF B. & de LAMBILLY H.; "Microporous Conformal Coatings by the Sol-Gel Process", Ceram. Eng. Sci. Proc., Vol. 9 No. 9-10 (1988), pp. 1261-1264
- (5) HAAS P. A.; "Gel Processes for Preparing Ceramics and Glasses", Chem. Eng. Prog., Apr. 1989, pp. 44-52
- (6) HENCH L. H & WEST J. K.; "The Sol-Gel Process", Chem. Rev., Vol. 90 (1990), pp. 33-72
- (7) DISLICH H. & HINZ P.; "History and Principles of the Sol-Gel Process, and some new Multicomponent Oxide Coatings", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 48 (1982), pp. 11-16
- (8) PARTLOW D. P. & YOLDAS B. E.; "Colloidal versus Polymer Gels and Monolithic Transformation in Glass-Forming Systems", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 46 (1981), pp. 153-161
- (9) SEGAL D. L.; "Sol-Gel processing: Routes to Oxide Ceramics using Colloidal dispersions of Hydrous Oxides and Alcoxides intermediates", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 63 (1984), pp. 183-191

- (10) LARBOT A., FABRE J. P., GUIZARD C & COT L.; "Inorganic Membranes obtained by Sol-Gel Techniques", J. Mater. Sci., Vol. 39 (1988), pp. 203-212
- (11) LIVAGE J., HENRY M., JOLIVET J. P. & SANCHEZ C.; "Chemical Synthesis of Fine Powders", Mater. Res. Soc. Bull., Jan. 1990, pp. 18-25
- (12) YAMANE M., INOUE S. & NAKAZAWA K.; "Preparation of Gels to obtain Glasses of High Homogeneity by low Temperature Synthesis", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 48 (1982), pp. 153-159
- (13) GUGLIELMI M. & CARTURAN G.; "Precursors for Sol-Gel Preparations", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 100 (1988), pp. 16-30
- (14) MEHROTRA R. C.; "Synthesis and Reactions of Metal Alcoxides", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 100 (1988), pp. 1-15
- (15) MEHROTRA R. C.; "Chemistry of Alcoxide Precursors", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 121 (1990), pp. 1-6
- (16) CLOUGH D. J.; "ZrO₂ Powders for Advanced and Engineered Ceramics", Ceram. Eng. Sci. Proc., Vol. 6 No. 9-10 (1985), pp. 1244-1260
- (17) FISCHER G.; "Zirconia: Ceramic Engineering's Toughness Challenge", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 65 No. 10 (1986), pp. 1354-1360
- (18) CLARK G. L. & REYNOLDS D. H.; "Chemistry of Zirconium Dioxide", Ind. & Eng. Chem., Jun 1937, pp. 711-715
- (19) BLOCK S., DA JORNADA J. A. H. & PIERMARINI G. J.; "Pressure-Temperature Phase Diagram of Zirconia", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 68 No. 9 (1985), pp. 497-499

(20) YOSHIMURA M.; "Phase Stability of Zirconia", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 67 No. 12 (1988), pp. 1950-1955

(21) MERCERA P. D. L., VAN OMMEN J. G., DOESBURG E. B. M., BURGGRAAF A. J. & ROSS J. R. H.; " Zirconia as a Support for Catalysts: Evolution of the Texture and Structure on Calcination in Air", Appl. Catal., Vol. 57 (1990), pp. 127-148

(22) MERCERA P. D. L., VAN OMMEN J. G., DOESBURG E. B. M., BURGGRAAF A. J. & ROSS J. R. H.; " Stabilized Tetragonal Zirconium Oxide as a Support for Catalysts: Evolution of the Texture and Structure on Calcination in Static Air", Appl. Catal., Vol. 71 (1991), pp. 79-96

(23) MERCERA P. D. L., VAN OMMEN J. G., DOESBURG E. B. M., BURGGRAAF A. J. & ROSS J. R. H.; " Zirconia as a Support for Catalysts: Influence of Additives on the Thermal Stability of the Porous Texture of Monoclinic Zirconia", Appl. Catal., Vol. 71 (1991) pp. 363-391

(24) DUCHET J. C., TILLIETTE M. J. & CORNET D.; "Preparation and Stabilization of High Specific Area Zirconia Carriers", Catalysis Today, Vol. 10 (1991) pp. 507-520

(25) HAMON D., VRINAT M., BREYSSE M., DURAND B., JEBROUNI M., ROUBIN M., MAGNOUX P. & des COURIÈRES T.; "Molten Salt Preparation of Stabilized Zirconia Catalysts: Characterization and Catalytic Properties", Catalysis Today, Vol. 10 (1991), pp. 613-627

(26) NITTA M., SAKOH H. & AOMURA K.; "The Conversion of Methanol into Hydrocarbons over modified Zirconia", Appl. Catal., Vol. 10 (1984), pp. 215-217

(27) TURLIER P., DALMON J. A., MARTIN G. A. & VERGNON P. "Non-porous stabilized ZrO_2 Particles as Support for Catalysts", Appl. Catal. Vol. 29 (1987), pp. 305-310

- (28) IIZUKA T., TANAKA Y. & TANABE K.; "Hydrogenation of CO and CO₂ over Rhodium Catalysts Supported on Various Metal Oxides", *J. Catal.*, Vol. 76 (1982), pp. 1-8
- (29) DUCHET J. C., TILLIETE M. J., CORNET D., VIVIER L., PEROT G., BEKAKRA L., MOREAU C. & SZABO G.; "Catalytic properties of nickel molybdenum sulphide supported on Zirconia", *Catalysis Today* Vol. 10 (1991), pp. 579-592
- (30) KUNDU D. & GANGULI D.; "Monolithic zirconia gels from metal-organic solutions", *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 5 No. 3 (1986), pp. 293-295
- (31) SIM S. M. & CLARK D. E.; "Preparation of Zirconia Fibers by Sol-Gel Method", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 10 No. 9-10 (1989) pp. 1271-1282
- (32) DEBSIKDAR J. C.; "Transparent Zirconia Gel-Monolith from Zirconium Alcoxide", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 86 (1986), pp. 231-240
- (33) DEBSIKDAR J. C.; "Thermal Evolution of Alcoxy-derived "Glass-like" transparent Zirconia Gel", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 87 No. 3 (1986), pp. 343-349
- (34) YAMADA K., CHOW T. Y., HORIHATA T. & NAGATA M.; "A low temperature Synthesis of Zirconium oxide coating using Chelating Agents", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 100 No. 1-3 (1988), pp. 316-320
- (35) NABAVI M., DOEUFF S., SANCHEZ C & LIVAGE J.; "Chemical Modification of Metal Alcoxides by Solvents: A way to control Sol-Gel chemistry", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 121 (1990), pp. 31-34
- (36) FEGLEY B., WHITE P. & BOWEN H. K.; "Processing and Characterization of ZrO₂ and Y-Doped ZrO₂ Powders", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 64 No.8 (1985), pp. 1115-1120

(37) GUIZARD C., CYGANKIEWICZ N., LARBOT A. & COT L.; "Sol-Gel transition in Zirconia systems using Physical and Chemical Processes", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 82 (1986), pp. 86-91

(38) KOMARNENI S., BREVAL W. & ROY R.; "Structure of Solid Phases in Titania and Zirconia Gels", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 79 (1986), pp. 195-203

(39) YOLDAS B. E.; "Effect of Variations in Polymerized Oxides on Sintering and Crystalline Transformations", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65 No. 8 (1982), pp. 387-393

(40) YOLDAS B. E.; "Zirconium oxides formed by hydrolytic condensation of alcoxides and parameters that affect their morphology", J. Mater. Sci., Vol. 21 (1986), pp. 1080-1086

(41) RIBOT F., TOLEDANO P & SANCHEZ C.; "Hydrolysis-Condensation Process of β -Diketonates-Modified Cerium (IV) Isopropoxide", Chem. Mater., Vol. 3 (1991), pp. 759-764

(42) GIMBLETT G., RAHMAN A. A. & SING K. S. W.; "Thermal and Related Studies of Some Zirconia Gels", J. Chem. Tech. Biotechnol., Vol. 39 (1980), pp. 51-64

(43) TORRALVO M. J., ALARIO M. A. & SORIA J.; "Crystallization Behavior of Zirconium Oxide Gels", J. Catal., Vol. 86 (1984), pp. 473-476

(44) MONTOYA DE LA FUENTE A., LARA CORONA V. H. & BOSCH GIRAL P.; "Materiales no cristalinos, su caracterización por difracción de rayos x", Rev. Inst. Mex. Pet., Vol. 23 No. 1 (1991), pp. 111-114

(45) DOLLIMORE D. & HEAL G. R.; "The Analysis of Gas Adsorption Data to determine Pore Structure", Surf. Technol., Vol. 6 (1978), pp. 231-258

2. LIBROS.

- (46) BRINKER C. Jeffrey & SCHERER George W.
"SOL-GEL SCIENCE. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"
Ed. Academic Press, Inc. San Diego, Ca. 1990
- (47) SEGAL David
"Chemical Synthesis of advanced ceramic materials"
Ed. Cambridge University Press. Cambridge, 1989
pp. 58-88
- (48) HENCH Larry L. & ULRICH Donald R. Editores
"Science of Ceramic Chemical Processing"
Ed. John Wiley & Sons. U. S. A., 1986
- (49) KLEIN Lisa C. Editor
"Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes"
Ed. Noyes Publications. New Jersey, 1988
- (50) LINSSEN B. G. Editor
"Physical & Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts"
Ed. Academic Press. New York, 1970
pp. 315-372
- (51) STILES Alvin B.
"Catalyst Supports and Supported Catalysts"
Ed. Butterworth Publishers. Stoneham, MA. 1987
pp. 69-71
- (52) HEUER A. H. & HOBBS L. W. Editores
"Science and Technology of Zirconia"
Advances in Ceramics, Volume 3
Ed. The American Ceramic Society Inc. Columbus, Ohio 1981

- (53) CLAUSSEN Nils, RÜHLE Manfred & HEUER Arthur H. Editores
"Science and Technology of Zirconia II"
Advances in Ceramics, Volume 12
Ed. The American Ceramic Society Inc. Columbus, Ohio 1984
- (54) SŌMIYA Shigeyuki, YAMAMOTO Noboru & HIROAKI Yanagida Editores
"Science and Technology of Zirconia III"
Advances in Ceramics, Volume 24A & 24B
Ed. The American Ceramic Society Inc. Westerville, Ohio 1988
- (55) BROWN Micheal E.
"Introduction to Thermal Analysis. Techniques and applications."
Ed. Chapman and Hall. London, 1988
- (56) WUNDERLICH Bernard
"Thermal Analysis"
Ed. Academic Press Inc. San Diego, CA. 1990
- (57) KLUG Harold P. & ALEXANDER Leroy E.
"X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials"
Ed. John Wiley & Sons. U. S. A., 1974
- (58) BOSCH Giral Pedro, DOMINGUEZ José Manuel, ZÉNITH Rivera Julio, DE ROUFFIGNAC Julio, GUZMÁN Oel & TEJEDA Ruiz Javier
"Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores"
Series Científicas.
Ed. Instituto Mexicano del Petróleo. México, D. F. 1986
- (59) SMITH J. M.
"Chemical Engineering Kinetics"
Ed. McGraw-Hill. Singapore, 1981
pp. 329-348

3. ENCICLOPEDIAS.

- (60) MARK Herman F., OTHMER Ronald F., OVERBAGER Charles G. & SEABORG Glenn T. Editores
Executive Editor: Martin Grayson
Associate Editor: David Eckroth
"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"
Volume 24, 3d. Edition.
Ed. John Wiley & Sons. U. S. A. 1984
pp. 863-891
- (61) PARMEGGIANI Luigi. Technical Editor
"Encyclopedia of Occupational Health and Safety"
Volume 1. Third Edition.
Ed. International Labour Organisation.
Switzerland, Geneva. 1985
pp. 109, 791 - 792
Volume 2. Third Edition.
pp. 1443 - 1444

4. TESIS.

- (62) LÓPEZ GOERNE TESSY MARIA. "Obtención de Catalizadores y Soportes por el Método Sbl-Gel". Tesis (doctorado), Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, 1989
- (63) PERALTA MELLADO DORIS. "Preparación y Caracterización de Catalizadores de Níquel Soportados". Tesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Escuela de Ingeniería Química, 1992.
pp. 17-20