



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

ESTUDIO DE OXIDO DE ZIRCONIO ( $ZrO_2$ )  
NANOESTRUCTURADO.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

**LUIS ANTONIO SOLIS RODAS**

ASESORA DE TESIS:

DOCTORA ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO.



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN**  
**UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR**  
**DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

**DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO**  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

" Estudio de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) nanestructurado "

que presenta el pasante: Luis Antonio Solís Rodas  
con número de cuenta: 9338519-8 para obtener el título de :  
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

**A T E N T A M E N T E**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 23 de Octubre de 2003

PRESIDENTE	<u>Dr. Adolfo Obaya Valdivia</u>	
VOCAL	<u>IQ. Gloria Borjón Apan</u>	
SECRETARIO	<u>MC. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Q. Ofelia Vega Vázquez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Antonio García Osornio</u>	

En este año he podido ascender a dos cumbres muy importantes en mi vida, la de mi venerada Iztacihuatl y la culminación del trabajo de tesis, nunca pude haber hecho esto solo; hay una energía muy especial que en todo momento mantiene los destinos del planeta en perfecta armonía, los antiguos mexicanos la llamaban Tloque Nahuaque, en la actual cultura occidental la palabra más parecida es Dios, a este ser tan portentoso e ininteligible ofrezco mi más humilde y sincero agradecimiento.

Si no fuera por todas la ganas que le echaste querida mamá jamás hubiera llegado adonde estoy, eres cascada a la hora en que canta el primer grillo, extraordinaria fuente de todo lo bueno que hay en el mundo. Paty eres la mejor hermana que se pudiera pedir, siempre encuentro algún aliento tuyo cuando lo necesito en los tiempos de flaqueza.

Papá el apoyo que me brindas es incommensurable, muy a nuestro modo nos mantenemos unidos. A estás tres amadas y maravillosa personas agradezco a corazón abierto.

Mis abuelos con su enseñanza y su cariño están siempre presentes, Queta, Raul, Mode, nunca olvidaré los momentos infinitos que vivimos, son una bendición enorme a lo largo del camino que recorro, gracias. Saul, Kitty, que buena fortuna tengo de que sean mis hermanos, gracias por enriquecer mi vida con su existencia. Abuelos, hermanos, tío Tony y tía Claudia, los quiero mucho.

Doctora Ana Leticia, usted, con su entusiasmo y su saber, con todas esas ganas que tiene de ver triunfantes a sus alumnos, es una inspiración y un punto a favor de los profesores universitarios, vaya persona tan excepcional ¡Qué privilegio hacer la tesis con usted como asesora! Mil gracias.

Ale Lechu y demás amigos y compañeros de esta aventura que es la vida, no me atrevo a mencionarlos uno a uno por temor a que en un descuido terrible de mi mala memoria cometa alguna omisión que no me perdonaría después, va para todos ustedes pues un agradecimiento por los ratos compartidos.

La U.N.A.M. es el gran patrimonio que tenemos los mexicanos en todos los aspectos significativos del desarrollo humano.

Sinceramente:  
Luis Antonio Solis Rodas.

## Índice

Objetivos.....	3
Introducción.....	4
<b>Capítulo I <i>Antecedentes</i></b> .....	<b>5</b>
<i>1.1 Propiedades</i> .....	<i>6</i>
1.1.1 Evolución de la geometría y propiedades físicas.....	6
1.1.2 Evolución del espectro electrónico y las propiedades químicas.....	7
1.1.3 Magnetismo en partículas de dimensiones reducidas.....	8
1.1.4 Variación del momento magnético de acuerdo con el tamaño de partícula.....	9
1.1.5 Magnetismo en los racimos sólidos no magnéticos.....	10
1.1.6 Comportamiento magnético de partículas pequeñas.....	10
1.1.7 Comportamiento metálico.....	11
1.1.8 Propiedades electrónicos y magnéticas.....	11
<i>1.2 Posibles aplicaciones de las nanopartículas</i> .....	<i>12</i>
1.2.1 Purificación de agua.....	12
1.2.2 Nuevos catalizadores.....	12
1.2.3 Almacenamiento de información.....	13
1.2.4 Computadoras ópticas.....	13
1.2.5 Refrigeración.....	14
1.2.6 Celdas solares y limpieza del ambiente.....	14
1.2.7 Mejoramiento en cerámicos y aislantes.....	14
1.2.8 Utilización de nanopartículas de ZrO <sub>2</sub> .....	15
1.2.8.1 ZrO <sub>2</sub> utilizado como sensor de oxígeno.....	15
1.2.8.2 Uso de zirconia nanoestructurada en membranas de filtración.....	16
1.2.8.3 Usos de nanozirconia en odontología.....	18
<b>Capítulo II <i>Formas de obtención</i></b> .....	<b>19</b>
<i>2.1 Preparación de partículas metálicas</i> .....	<i>19</i>
2.1.1 Reducción de iones metálicos.....	20
2.1.2 Reducciones Borhídricas.....	20
2.1.3 Reducción de metales alcalinos.....	21
2.1.4 Método de radiólisis.....	22
<i>2.2 Reducción por Glicoles orgánicos o Hidracinas</i> .....	<i>22</i>
<i>2.3 Partículas semiconductoras</i> .....	<i>23</i>
<i>2.4 Zeolitas y otros sólidos porosos</i> .....	<i>23</i>
<i>2.5 Mezcla de polvos</i> .....	<i>23</i>
<i>2.6 Coprecipitación</i> .....	<i>24</i>
<i>2.7 Fusión</i> .....	<i>24</i>

2.8 <i>Método sol-gel (proceso en estado coloidal)</i> .....	25
2.8.1 Preparación del sol.....	25
2.8.2 Conversión de sol a gel y óxido.....	26
2.9 <i>Proceso sol-gel para compuestos metal-orgánicos</i> .....	26
2.9.1 Compuestos metal-orgánicos.....	26
2.9.2 Síntesis y propiedades de los alcóxidos.....	27
2.9.3 Procesos sol-gel de alcóxidos.....	28
2.10 <i>Proceso sol-gel en medio acuoso</i> .....	29
<b>Capítulo III <i>Trabajo experimental</i></b> .....	30
3.1 <i>Síntesis</i> .....	30
3.1.1 Método sol-gel en alcoholes.....	30
3.1.2 Método sol-gel en medio acuoso.....	30
3.2 <i>Caracterización</i> .....	31
3.2.1 Difracción de rayos X.....	31
3.2.1.1 Identificación de la muestra.....	31
3.2.1.2 Determinación del tamaño de partícula.....	32
3.2.2 Análisis térmicos.....	32
3.2.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	32
3.2.2.2 Análisis térmico diferencial.....	32
3.2.3 Análisis de infrarrojo.....	33
3.2.4 Análisis con microscopio electrónico de barrido.....	33
<b>Capítulo IV <i>Análisis y discusión de resultados</i></b> .....	34
<b>Conclusiones</b> .....	43
<b>Referencias bibliográficas</b> .....	44

**Objetivo general**

-Sintetizar nanopartículas de óxido de zirconio por el método de sol-gel.

**Objetivos particulares**

-Caracterizar sus estructuras cristalinas.

-Determinar su morfología por microscopía electrónica de barrido.

-Determinar el tamaño de partícula.

## *Introducción*

La física y la química son dos ciencias que se relacionan de una manera muy especial y en un sentido práctico son inseparables. Si definimos la química como el estudio de los átomos y las moléculas, partículas tan pequeñas que miden entre  $10^{-14}$  y  $10^{-10}$  m, y la física de sólidos estudia los arreglos y estructuras que forman esos átomos o moléculas, podemos apreciar una relación significativa.

En escala nanométrica se observa que ni la química cuántica ni las leyes de la física clásica se aplican con buenos resultados. En los materiales (metales, semi-conductores, aislantes) que tienen arreglo estructural la deslocalización de los electrones de valencia puede ser muy grande, y esta deslocalización es función del tamaño de partícula. Este efecto, aunado con los cambios estructurales que conlleva un cambio de dimensiones dan como resultado nuevas propiedades físicas y químicas, propiedades que dependen del tamaño.

Ahora se sabe que muchas propiedades se modifican en una magnitud nanométrica tal es el caso de las propiedades magnéticas, ópticas, puntos de fusión, calores específicos y la reactividad de superficie.

En este sentido la manera de obtener óxido de zirconio nanoestructurado ha llamado mucho la atención ya que tiene una gran aplicación en los campos de cerámicos estructurales, sensores de oxígeno y soportes catalíticos.

En el trabajo de tesis nos proponemos sintetizar el óxido de zirconio nanoestructurado por medio del método de sol-gel.

Primeramente se partirá de un alcóxido de Zirconio, al que modificaremos sistemáticamente el pH hasta que se forme el gel esperado, se añade calor para que el alcohol se evapore, el producto se calcinará de manera gradual hasta que se obtenga la estructura y propiedades deseadas, en esta sección del experimento también analizaremos la influencia de la temperatura sobre la estructura final del producto.

También seguiremos el método que se basa en la química húmeda del cloruro de zirconio, a partir de este reactivo obtendremos el producto esperado.

La zirconia que obtengamos por este método puede ser hecha película delgada y funcionar como detector de oxígeno, que sería su principal aplicación.

En la década pasada, la ciencia de los materiales ha sido testigo de los avances en la síntesis y caracterización de los materiales nanoestructurados.<sup>[1]</sup> Usando técnicas como pulverización, deposición química de vapor, litografía, formación sol-gel, scaneo microscópico, y corrientes moleculares supersónicas, es posible obtener materiales con dimensiones que van desde unos pocos Å hasta varios nanómetros . Esto incluye, por ejemplo, multicapas, cadenas de átomos, racimos atómicos en superficies, niveles cuánticos, películas nanoestructuradas en tres dimensiones y materiales a escala nanométrica.

Las propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas y químicas que se han encontrado varían enormemente en función del tamaño de partícula, su forma y su composición. Por ejemplo, pequeños racimos de átomos de un metal de transición son mucho más reactivos entre más pequeñas sean las partículas que lo conforman. Hay algunos sólidos que se consideraban no magnéticos y que a esta escala muestran comportamiento magnético, estos nanocompuestos muestran una resistencia magnético enorme y otras propiedades de materiales magnéticos.<sup>[2]</sup>

Estos descubrimientos han ampliado las fronteras de la ciencia de los materiales e incrementan las esperanzas de crear nuevos materiales en los cuales se puedan combinar propiedades deseables dependiendo de su tamaño.

Los cambios más dramáticos ocurren en tamaños pequeños, es difícil mencionar todas las áreas en las que este tema incurre, por lo que se darán ejemplos que muestren como las propiedades térmicas, magnéticas y electrónicas cambian en función del tamaño y como se modifica la geometría de las partículas. Las propiedades que más se ven afectados por el cambio de dimensiones son las magnéticas, por lo que son las que más aplicaciones potenciales tienen.

## 1.1 Propiedades

### 1.1.1 Evolución de la morfología y propiedades físicas

Una de las preguntas básicas es como cambia el arreglo geométrico de las partículas con el tamaño. Empezando con el volumen, se aprecia un aumento en el área superficial, esto implica un cambio en la presión superficial lo que ocasiona una variación en el espacio entre partículas. Estos cambios se muestran en la figura 1 para el caso de pequeñas partículas de Cobre.<sup>[3]</sup>

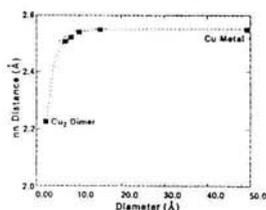


figura 1. Distancia interatómica de Cu en función del tamaño.

Es interesante observar como decrece el espacio vacío entre partículas cuando disminuye el tamaño de partícula, esto se debe a que existe una gran competencia entre las fuerzas electrónicas y el pequeño intervalo de repulsión superficial.

Este decremento en el espacio entre partículas cuando disminuye el tamaño es típico en racimos atómicos de metales. Se ha encontrado que en los semiconductores o en los óxidos metálicos el espacio entre partículas se incrementa cuando el tamaño disminuye.

Se sabe que aun en las partículas grandes cambia el espacio entre partículas con el tamaño, pues bien estos cambios son todavía más drásticos en las partículas pequeñas. Los átomos se pueden arreglar en patrones geométricos de tamaños regulares. Por ejemplo, grandes cadenas de  $\text{Ca}_n$  y otros metales formados en escalas nanométricas son de geometría icosaédrica.<sup>[4]</sup>

Los cambios en el área superficial producen un efecto en las propiedades de los materiales. Las variaciones en la energía libre de superficie cambian el potencial

químico. Esto afecta las propiedades termodinámicas, de las cuales el ejemplo más sencillo es el punto de ebullición. La figura 2 muestra el cambio en el punto de ebullición del  $Au_n$  en función del tamaño de partícula, se debe notar que el punto de ebullición disminuye con el tamaño de partícula y en tamaños pequeños esta disminución es bastante substancial.<sup>[5]</sup>

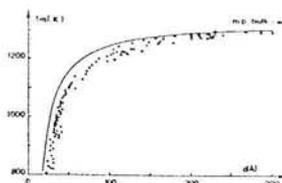


Figura 2. Punto de ebullición de partículas de Cu en función del tamaño

### *1.1.2 Evolución del espectro electrónico y las propiedades químicas*

La variación en el espacio entre partículas también genera una variación en las propiedades electrónicas. En función de la disminución del tamaño, las bandas electrónicas de los metales se van haciendo más delgadas y los estados electrónicos deslocalizados se van localizando en arreglos moleculares. Surge una pregunta interesante: ¿En que tamaño los átomos metálicos se comportan como un metal voluminoso? ¿La transición se da gradualmente o es espontánea?. Es muy difícil contestar estas preguntas, ya sea teórica o experimentalmente. La propiedad electrónica más fácil de medir es el potencial de ionización, recientemente, ha habido muchos estudios que relacionan el potencial de ionización con el tamaño de partícula, estos estudios han mostrado que el potencial de ionización es mayor cuando la partícula es menor, y muestra una gran variación con respecto al tamaño.

Una técnica muy usada para probar los cambios en el potencial de ionización en relación con el tamaño es la espectroscopía fotoelectrónica sobre racimos libres. En esta técnica, se generan corrientes moleculares en racimos cargados negativamente, éstos se obtienen de exponer los racimos a electrones de baja energía, estos racimos se cruzan después con una corriente de rayo láser que tiene una frecuencia

predeterminada, de esto se obtienen electrones fotodetectados que se analizan, el espectro resultante muestra los estados excitados de los racimos neutrales, esto proporciona información de las afinidades verticales y adiabáticas del electrón, así como la disminución de los niveles electrónicos. Particularmente, la diferencia entre el orbital molecular más ocupado y el menos ocupado muestra la transición del régimen metálico. Esta técnica ha sido utilizada para una gran variedad de racimos que van desde los de carbono, pasando por los elementos semiconductores como el silicio o el germanio hasta los elementos metálicos como son Na, K, Al, Fe, Co y Cu.<sup>[6]</sup>

Se debe notar que los racimos que contienen 8, 20 y 40 átomos tienen menos afinidad electrónica y una variación entre orbitales ocupados y desocupados mayor que como se ha mencionado puede influir con el acomodamiento electrónico en la superficie metálica.

Esta estructura electrónica aunada a la mayor área volumétrica y a los cambios en la geometría presentan un efecto en las propiedades catalíticas. Por ejemplo, se ha encontrado que la reactividad de pequeños racimos cambia en su magnitud cuando se añaden o se remueven algunos pocos átomos.

### *1.1.3 Magnetismo en partículas de tamaño y dimensiones reducidas*

Los efectos de la variación de tamaño más observables son los de las propiedades magnéticas. Un imán tradicional se caracteriza por tener varios dominios, en cada uno de ellos se llevan a cabo muchos miles de giros atómicos, los átomos están alineados dentro de estos dominios, pero cada dominio está ubicado en diferentes direcciones, la fase de transición ferromagnética corresponde al establecimiento de un gran rango de orden magnético en donde los dominios se encuentran alineados, así uno podría creer que cuando las partículas se vuelven más chicas, es decir, escala atómica o nanométrica, el sistema se vuelve más simple, debido a la ausencia de límites de dominios o de correlaciones de grandes rangos, pero la realidad nos muestra todo lo contrario. Las pequeñas partículas de materiales magnéticos e incluso de los no magnéticos nos muestran una clase nueva de magnetismo, basado en mecánica cuántica que aun se encuentra lejos de ser completamente entendido.<sup>[7]</sup>

Se debe notar el cambio cualitativo en casi todos los casos, esto nos muestra que las nanopartículas pueden tener una gran aplicación en el campo del magnetismo como el

caso de el almacenamiento imanes no volátiles, diseño de sensores y en imanes de larga duración.

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas son el resultado de una combinación del área y el volumen reducidos. El efecto del tamaño es particularmente interesante porque se han observado nuevas propiedades en multicapas de materiales de tamaño normal. Por ejemplo se ha encontrado en materiales magnéticos e incluso no magnéticos que existe un acoplamiento y un intercambio oscilatorio. También se ha encontrado que los materiales ferromagnéticos y los antiferromagnéticos muestran una gran resistencia magnética.

#### ***1.1.4 Variación del momento magnético con el tamaño***

Las partículas pequeñas se diferencian de las de tamaño normal ya que en las primeras casi todos los átomos se encuentran en la superficie, estos átomos superficiales tienen un menor número de coordinación que los átomos que se encuentran dentro de la partícula, además, dependiendo de la geometría el número de coordinación también variará en diferentes sitios de la superficie.

Algunas consideraciones generales nos podrán mostrar como cambia el momento magnético con el tamaño. Se han hecho unas investigaciones teóricas en las que se estudió el momento magnético de Fe, Co y Ni en varios tamaños como partículas normales, geometría plana, racimos y cadenas, el resultado encontrado muestra que el momento magnético depende en primera instancia de el número de coordinación local.<sup>[8]</sup>

Estos estudios demuestran que los materiales nanoestructurados pueden ser más magnéticos que los de tamaño de partícula normal. Un experimento reciente, realizado en partículas de cobalto que oscilan entre 1.8 a 4.4 nm demostró que las partículas de 1.8 nm son más magnéticas que las de tamaño normal en aproximadamente un 20%. El aumento en el magnetismo continua cuando las partículas se van haciendo más pequeñas.

### *1.1.5 Magnetismo en los racimos de sólidos no magnéticos*

La mayoría de los átomos y moléculas tiene múltiples giros, pero solo algunos sólidos son magnéticos. ¿Afecta el tamaño de partícula al comportamiento magnético de los materiales?. ¿Pueden los racimos de los sólidos no magnéticos tener magnetismo?.

Estas preguntas se pueden contestar haciendo referencia de un estudio realizado con racimos de 13- 32 átomos de Rh. En este estudio se encontró que los átomos presentan propiedades magnéticas, demostrando así que el magnetismo decrece cuando aumenta el tamaño de partícula. Así se ha encontrado que las pequeñas partículas de sólidos no magnéticos se vuelven espontáneamente magnéticas.<sup>[9]</sup>

### *1.1.6 Comportamiento magnético de partículas pequeñas*

La variación en el tamaño también conduce a una variación en el comportamiento magnético. Los tamaños de partículas son generalmente menores que los dominios en los sólidos y los giros atómicos son de intercambio acoplado. Entonces la partícula se comporta como un solo átomo de un gran momento magnético. La reducción en el tamaño lleva también a una reducción en la energía. El momento puede entonces fluctuar de una a otra dirección por medio de la energía térmica. Arriba de una cierta temperatura llamada temperatura de bloqueo; existe suficiente energía térmica para que el sólido se comporte como un átomo paramagnético con un gran momento magnético. Este comportamiento llamado superparamagnetismo se observa en pequeñas partículas así como en pequeños racimos.

Es importante notar que se ha encontrado que la temperatura de bloqueo disminuye si las partículas decrecen en su tamaño.

Esto nos lleva a pensar que podrán desarrollarse nuevas síntesis de nanocompuestos magnéticos. Estos nanoimanes presentarán mayor fuerza magnética así como un aumento en la vida útil.

### ***1.1.7 Comportamiento metálico***

Harrison y Edwards han ofrecido una excelente discusión acerca del comportamiento de los electrones en partículas de tamaño reducido. Por supuesto, no se puede considerar que un solo átomo pueda presentar un comportamiento metálico, de hecho racimos de hasta 100 átomos tampoco presentan este comportamiento; pero teóricamente a partir de 100 y hasta 10,000 átomos, presentan un comportamiento cuántico y probablemente compuestos no metálicos puedan presentar propiedades metálicas.

### ***1.1.8 Propiedades electrónicas y magnéticas***

Las partículas ultra-pequeñas, metálicas o semiconductoras, exhiben propiedades ópticas únicas. El primero en descubrir ésto fue Faraday en su descripción de los diversos colores que presentaban las soluciones coloidales de oro.

Si una partícula es lo suficientemente pequeña, los átomos forman un arreglo molecular que absorbe la luz visible, la energía absorbida decrece cuando el arreglo aumenta su tamaño, tiende cada vez más al color rojo que es el de menor energía. Por ejemplo las partículas de 5 a 6 nm presentan una banda de absorción de 530 a 570 nm en solventes no acuosos.

También se han hecho estudios con partículas semiconductoras, de esta manera si la partícula semiconductora es suficientemente pequeña, el material se vuelve conductor de luz presentando luminiscencia.

## *1.2 Posibles aplicaciones de las nanopartículas*

En el siguiente espacio describiremos algunas de las posibles aplicaciones que pueden tener las nanopartículas en los años venideros.

### *Adsorbentes destructivos*

La reactividad superficial intrínseca asociada con la gran área superficial, permiten a las nanopartículas de óxidos metálicos ser consideradas como una nueva familia de adsorbentes que tienen una fuerte adsorción química que se lleva a cabo por procesos de disociación. De esta manera el término adsorbente destructivo resulta apropiado.

Dos son las principales aplicaciones en este tema:

- 1- Se pueden usar para la purificación de aire en edificios, vehículos militares, aviones y en otros espacios cerrados.
- 2- Se pueden utilizar como una alternativa a la incineración de sustancias tóxicas, como son clorocarbonados, algunos tipos de plásticos y otros químicos tóxicos. Para este proceso las nanopartículas hacen que se necesiten temperaturas mucho menores que las requeridas en la incineración y no se utilizan grandes volúmenes de gases de combustión.<sup>[10]</sup>

### *1.2.1 Purificación de agua*

Las nanopartículas de metales como Fe, Zn y Sn han demostrado ser muy reactivas con agentes clorocarbonados en medio acuoso.<sup>[11]</sup> Esto implica que se podrán construir membranas a partir de estas partículas y utilizarlas como agentes que eliminen la contaminación de las aguas subterráneas.

### *1.2.2 Nuevos catalizadores*

Dentro del campo de la catálisis heterogénea se realizó la primer aplicación verdadera de las nanopartículas, en especial proporcionando soporte a las partículas metálicas en la catálisis de soporte. En cierto sentido, la investigación en la catálisis por nanopartículas se ha desarrollado de una manera importante en Estados Unidos, de forma tal que ya se convirtió en una parte esencial de la economía de ese país.<sup>[12]</sup>

De esta manera las nanopartículas se han vuelto muy importantes en la economía, además se debe considerar que es muy probable que se puedan desarrollar nuevas aplicaciones catalíticas, esto es especialmente cierto en las partículas ultra-finas.

Se ha demostrado que en la dehidrogenación, hidroformilación, hidrogenación e isomerización, la reacción Fischer-Tropsch y otros procesos catalíticos son considerablemente mejorados en la presencia de nanopartículas.

Con las nanopartículas se reduce considerablemente la cantidad de agentes catalizadores necesarios, además es muy importante en el tratamiento de las sales metálicas de transición, ya sea en medio acuoso o no acuoso, en estos tiempos las partículas metálicas nanoestructuras usadas como catalizadores son imprescindibles en varios campos de la ciencia.<sup>[13]</sup>

### ***1.2.3 Almacenamiento de información***

En este campo se ha encontrado que las nanopartículas también cobran importancia de manera comercial.<sup>[14]</sup> Todos los dispositivos de audio y video utilizados para almacenar información dependen de las propiedades magnéticas de las partículas ultrafinas.

Ahora se están desarrollando métodos en que se pueden producir partículas más pequeñas con un magnetismo mayor mejorando así el control sobre este tipo de equipo.

Estudios posteriores permitirán mejorar la calidad a costos menores, y las posibles aplicaciones que provengan de estos estudios son inimaginables.

### ***1.2.4 Computadoras ópticas***

Otro sueño de los científicos es usar sistemas de semiconductores cuánticos en transiciones ópticas, en la modulación de tonalidades y otros aspectos relacionados con las propiedades ópticas no lineales de las partículas nanoestructuradas.<sup>[15]</sup>

### ***1.2.5 Refrigeración***

La promesa de que existan refrigeradores o dispositivos de aire acondicionado que no necesiten fluidos de refrigeración, es un aliciente para que sigan las investigaciones en el campo de las nanopartícula magnéticas, esta posibilidad es debida a la capacidad entrópica que presentan las partículas pequeñas. Es decir, que en las partículas magnéticas pequeñas se presenta un cambio en la entropía, si durante este cambio se logran mantener las condiciones adiabáticas, el proceso resultará en una variación de temperatura, esta variación es conocida como el efecto magnetocalórico y su magnitud depende de el tamaño de la partícula, su capacidad calorífica y su momento magnético. Todas estas propiedades son diferentes entre las nanopartícula y las partículas de tamaño normal, estas diferencias son las que hacen posible que se puedan construir unidades de refrigeración magnetocalórica, si se logran producir nanopartículas con las propiedades magnéticas óptimas; los avances sociales y ecológicos obtendrían un inconmensurable beneficio.<sup>[16]</sup>

### ***1.2.6 Celdas solares y limpieza del ambiente***

Las nanopartículas semiconductoras tienen la propiedad de incrementar la eficiencia de las celdas solares fotovoltaicas. Además existe la promesa de la eliminación de la contaminación del agua a través de la foto-oxidación y la foto-reducción de contaminantes, ya que con las nano partículas se aprovechan de manera más óptima las propiedades intrínsecas de la luz .

### ***1.2.7 Mejoramiento en cerámicos y aislantes***

Se ha demostrado que las nanopartículas de los materiales cerámicos pueden ser comprimidas a relativamente bajas temperaturas y así convertirse en sólidos más flexibles y con mayor maleabilidad. Tal vez en el futuro sea posible reemplazar los metales con materiales cerámicos nanoestructurados.

También se ha notado que los materiales nanoestructurados preparados por aerogel tiene una densidad muy baja, pueden ser translúcidos o transparentes, tienen baja conductividad térmica y propiedades acústicas inusuales.

Han sido descubiertas varias aplicaciones, incluyendo detectores de radiación, super-aislantes, concentradores solares, recubrimientos, precursores de vidrio, catálisis, insecticidas y adsorbentes destructivos.

### *1.2.8 Utilización de nanopartículas de $ZrO_2$*

#### *1.2.8.1 $ZrO_2$ utilizado como sensor de oxígeno*

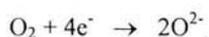
Los sensores de oxígeno son utilizados en varios campos del quehacer humano, se utilizan en mediciones experimentales, en la manufactura de acero, en biología, en ingeniería médica y en el monitoreo y control de grandes reacciones de combustión. También se utiliza en el control de combustión de estufas de gas.

Generalmente se utilizan conductores iónicos para la creación de sensores de oxígeno, el principal conductor utilizado en este campo es el óxido de zirconio nanoestructurado en forma de películas delgadas.

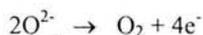
Esta rápida respuesta y gran sensibilidad en detección de oxígeno se pueden explicar por el pequeño tamaño de grano de las partículas que forman la película, este tamaño permite una mayor área superficial resultando así que hay un mayor número de átomos activos en la superficie y la película se vuelve mucho más activa.

Debido al tamaño reducido de las partículas el proceso de absorción y disociación del oxígeno se vuelve más fácil, también se facilita la difusión del oxígeno a través de la película, de esto se deriva la alta velocidad de respuesta.

La reacción electroquímica que se lleva a cabo en cada electrodo se expresa como:



En el electrodo en donde la presión parcial del oxígeno es mayor y:



en el electrodo donde la presión parcial del oxígeno es menor.

Se debe notar que el tiempo que tarda la reacción en llegar al equilibrio es determinado principalmente por la velocidad de dispersión en la superficie, por ésto es que en las partículas nanoestructuradas de Zirconio es menor este tiempo de respuesta.

Se ha propuesto un modelo matemático para explicar la sensibilidad de la película de Zirconio nanoestructurada.

Se puede asumir que el nivel de energía en los espaciamientos electrónicos aumenta en partículas pequeñas.

Por ejemplo, en una partícula de 50Å la energía de Fermi depende de la densidad electrónica de la manera siguiente:

$$E_F = 3\pi^2 n^{2/3} / 2m$$

Donde  $E_F$  es la energía de Fermi,  $n$  es la densidad electrónica y  $m$  es la masa, la cantidad de energía se puede representar por:

$$\delta = 2 / \rho (E_F) \text{ donde } \rho (E_F) \text{ es la densidad de condición} = 3/2N / E_F.$$

De esta manera la cantidad de energía en un semiconductor se puede expresar como:

$$\delta = 3 E_F / 4N \propto d^{-3}$$

donde  $d$  es el tamaño de partícula y  $N$  es el número total de átomos en la partícula, se puede observar que es mayor la cantidad de energía cuando el tamaño de partícula es menor.

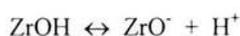
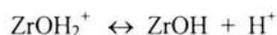
Otra propiedad de las nanopartículas es que disminuyen la resistencia eléctrica asegurando que en la superficie habrá más átomos activos, estos átomos activos son los responsables del alto nivel de sensibilidad de la película.<sup>[17]</sup>

#### *1.2.8.2 Uso de zirconia nanoestructurada en membranas de filtración.*

En los últimos años se han desarrollado tecnologías de filtración basados en el tamaño de la partícula del material con el que esta hecho la membrana de filtración.

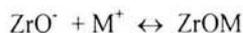
No se sabe a ciencia cierta la relación que existe entre el tamaño de partícula y la capacidad separadora de una membrana, los experimentos hacen suponer que el efecto filtrante se debe a la alta actividad atómica en la superficie de las membranas hechas a base de nanocompuestos, ya que el gran número de átomos superficiales existentes mejoran o crean nuevas propiedades que incrementan el número de sitios activos.

El carácter anfotérico de la zirconia hace que su capacidad separadora dependa en gran medida del pH de trabajo, ésta situación se entiende al observar las siguientes ecuaciones de equilibrio:



La densidad de carga superficial de la membrana cambia con el pH debido a que la protonación es muy dependiente del pH.

La presencia de una solución electrolítica también afecta la carga superficial de las partículas de la zirconia de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Los experimentos demuestran que a pH ácido la capacidad de la membrana para rechazar electrolitos disminuye, esto se debe a que a pH bajo el óxido de zirconio tiende a protonarse resultando así con una carga positiva que no rechaza los iones negativos.<sup>[18]</sup>

### 1.2.8.3 Usos de nanozirconia en odontología

Cada día va en aumento la demanda de restauraciones libres de metal, por lo cual han proliferado varias alternativas de cerámica. En el consultorio, los pacientes piden cada vez más restauraciones estéticas, sobre todo que no tengan márgenes oscuros por el metal. La única opción que se tenía era el Empress 2A, pero su limitante es que únicamente se puede restaurar hasta premolares como prótesis fija. Este sistema de cerámica de nanozirconia es una opción para prótesis fijas, incluyendo coronas de molares, coronas individuales y estructuras de implantes, debido a que la zirconia es de color blanco.

Cada gema preciosa, cada metal, todos los superconductores, cada partícula de polvo, todos los cristales semiconductores, absolutamente cada material que ha existido, está compuesto de los elementos que conforman la tabla periódica creando un número infinito de posibilidades, que crecen cuando las propiedades de estos materiales cambian al cambiar su tamaño.

Ahora examinaremos como podemos llegar a preparar estos compuestos de tamaños nanométricos.

### ***2.1 Preparación de partículas metálicas***

El método más utilizado para obtener nanopartículas metálicas es el de la evaporación de gas; que consiste en alimentar con una corriente de gas de partículas metálicas a una cámara que contiene Helio, Argón, o cualquier otro gas inerte que se debe encontrar a una presión de 10-50 Torr, de esta manera se obtienen partículas metálicas nanométricas que se depositan en un compartimento térmico que contiene nitrógeno líquido o en las mismas paredes de la cámara en donde se encuentra gas.

Este método se basa en la temperatura del gas metálico y en la presión que tenga la cámara de gases, ya que el efecto de esta presión es el que induce la formación de racimos de átomos metálicos.

Una variación a este método puede generar óxidos metálicos, ya que después de haber seguido los pasos descritos, se puede pasar una corriente de gas oxidante por donde se encuentran los nanocristales metálicos, formando así el óxido del metal a una escala nano- métrica.<sup>[19]</sup>

### 2.1.1 Reducción de iones metálicos

Por medio de la reducción de iones metálicos en solución, se pueden obtener átomos metálicos, que posteriormente se aglomeran en forma de nanopartículas. El proceso mediante el cual ocurre la reducción y la conglomeración de partículas de metal tiende a ser muy complejo, pero lo que nos interesa es que finalmente el resultado son partículas metálicas a escala nanométrica.

A continuación se mencionaran algunos métodos de reducción.

### 2.1.2 Reducciones Borhídricas

La reducción de partículas metálicas en medio acuoso para la obtención de nanopartículas se conoce aproximadamente desde 1950, esta fue resultado de la investigación secreta que se hizo durante la segunda guerra mundial en el proyecto Manhattan, el trabajo continuo en este tema ha mostrado que este es un procedimiento idóneo para crear partículas metálicas ultrafinas o boruros metálicos que se utilizan para efectos catalíticos.<sup>[20]</sup> De hecho se ha encontrado que las partículas metálicas formadas catalizan la hidrólisis borhídrica en un medio acuoso:



\*(partículas catalíticas)

A través de los años, el aprovechamiento de la reducción de los iones metálicos en medio acuoso, se ha extendido y permitido la preparación de materiales metálicos.

Una serie de investigaciones acerca de la reducción de los metales ha sido reportada, en estas investigaciones se elucida la química compleja que ocurre durante el proceso de reducción.

Se ha demostrado que los resultados difieren mucho cuando la reacción ocurre en un medio acuoso y cuando ocurre en un medio no acuoso. Por ejemplo, con la reducción de  $\text{Co}^{2+}$  en una solución acuosa, se producen partículas de  $\text{Co}_2\text{B}$ , como se puede observar en la estequiometría completa:<sup>[21]</sup>



En el otro caso un medio no acuoso utilizando  $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)$  diglima como catalizador la reducción de  $\text{CoBr}_2$  nos lleva al metal de cobalto nanométrico.



Además se ha encontrado que si se añade agua progresivamente, el cobalto metálico se va transformando en  $\text{Co}_2\text{B}$ . Así se ha encontrado que el  $\text{Co}_2\text{B}$  y el  $\text{Co}$  sirven como catalizadores para la hidrólisis de  $\text{BH}_4^-$ .

### 2.1.3 Reducción con metales alcalinos

Se han descrito muchos procedimientos que utilizan el alto potencial de reducción de los metales alcalinos para obtener metales a escalas nanométricas. Es muy importante utilizar solventes secos (generalmente éteres) en este método, también es indispensable que se lleve a cabo bajo condiciones anaeróbicas. El solvente puede disolver al menos parcialmente la sal del metal que se quiere preparar. Por ejemplo:



\*solvente seco

Como se puede observar en el caso del cloruro de aluminio, un compuesto que no puede ser reducido por el método borhídrico, el método de reducción alcalina se puede aplicar para casi todas las sales metálicas y el producto es generalmente un metal nanocristalino depositado en microcristales de  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ , o  $\text{LiCl}$ . Estos productos son extremadamente reactivos con oxígeno y muchos compuestos orgánicos, de hecho, este tipo de reacciones han contribuido al mejoramiento de la química orgánica moderna.

Una importante mejora se ha desarrollado para este método cuando se añade naftaleno en presencia de diglima ligada a  $\text{K}$ , el naftaleno se disuelve en la diglima haciendose

muy afin a los electrones, los cuales obtiene del K, así formando naftalina de potasio, sustancia que es un agente altamente reductor, que hace que las sales metálicas reaccionen más rápidamente.

#### 2.1.4 Método de radiólisis

Si se hace incidir radiación en una solución de cloruro de plata se causa la reducción de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$  debido a la presencia de electrones solvatados.

Cuando en la solución se encuentran presentes coloides estabilizadores como son los polifosfatos, se pueden observar racimos de Plata extremadamente pequeños, al igual que racimos de cationes.

Estos racimos han sido estudiados y se obtuvo que, por ejemplo, los átomos de  $\text{Ag}^0$  reaccionan con los de  $\text{Ag}^+$  para dar  $\text{Ag}_2^+$ , una dimerización puede ocurrir para formar  $\text{Ag}_4^{2+}$ , llegando así a un equilibrio.<sup>[22]</sup>



Básicamente, los métodos de radiólisis permiten el estudio espectroscópico del proceso de crecimiento de racimos en las soluciones acuosas en las mezclas alcohol/agua.

#### 2.2 Reducción por Glicoles orgánicos o Hidracinas

Las sales metálicas pueden ser reducidas si se encuentran disueltas en polialcoholes como glicol etileno, esto se logra calentando la solución para evaporar el alcohol, entonces se forman las diminutas partículas de metales.<sup>[23]</sup>

También se puede lograr la reducción de cobre mediante hidracina hidratada en etanol hirviendo lo que conlleva a nanopartículas de cobre metálico.

Las partículas formadas se deben estabilizar con algún polialcohol u otro estabilizador. El intervalo en el tamaño de la partícula es de 3-30 nm.

### 2.3 Partículas semiconductoras

Los avances logrados más relevantes en cuanto a la formación de nanopartículas son los que se basan en precipitación y encapsulado, en compuestos binarios como CdS, CdSe, PdTe y otras combinaciones entre metales y no metales, ahora examinaremos algunas innovaciones en estos métodos sintéticos. Por supuesto, la precipitación de sulfuros y selenuros se ha llevado a cabo desde hace mucho tiempo, métodos muy exactos se han descrito en libros de análisis cualitativo. Muy pequeñas partículas se pueden lograr en soluciones muy diluidas y a bajas temperaturas. Recientemente se han reportado procedimientos de encapsulado y protección con los que se puede controlar el tamaño de las partículas formadas, se pueden utilizar zeolitas, gel de vasos porosos, metafosfatos y micelas.<sup>[24]</sup>

### 2.4 Zeolitas y otros sólidos porosos

Las zeolitas contienen cationes metálicos intercambiables en su estructura. Se ha estudiado el intercambio de los iones de Cd-Na vertiendo varios gramos de zeolita LZY-52 (zeolita de sodio) en una solución acuosa de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_4$ . después de filtrar, lavar, secar y tratar en presencia de oxígeno la zeolita de cadmio intercambiada fue tratada con  $\text{H}_2\text{S}$ , el resultado fueron pequeñas partículas de  $(\text{CdS})_4$ .

Resultados similares han sido observados con zeolitas de Cd y  $\text{H}_2\text{S}$ , que proporcionan racimos de  $(\text{CdSe})_x$  encapsulado. De una forma similar las nanocavidades sirven como campos de cultivo de nanopartículas, se han reportado algunos métodos basados en membranas poliméricas.<sup>[25]</sup>

### 2.5 Mezcla de polvos

Óxidos multicomponentes se obtienen mezclando óxidos, hidróxidos o carbonatos, después de lo cual, la mezcla es triturada y calcinada. Para asegurar la homogeneidad de la mezcla; el producto se debe mantener agitado y caliente, algunas veces los polvos se deben compactar antes de calentarlos, con esto se logra una mejor reacción en estado sólido. Con este método se elabora las ferritas de bario, que se obtiene de la mezcla de  $\text{BaCO}_3$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Por este método de mezcla de polvos también se elabora

el Titanato de Zirconio y el Niobato de Hierro, que son utilizados en piezas piroeléctricas y transductores piezo- eléctricos.<sup>[26]</sup>

A pesar de que este es un método relativamente económico, tiene muchas desventajas. Primero, es difícil obtener homogeneidad a nivel molecular cuando en la mezcla existe un componente en menor escala. El siguiente inconveniente es que existe en la superficie del polvo un defecto, que consiste en la formación de conglomerados, que causa una variación en las propiedades eléctricas.

El mecanismo para triturar los polvos, generalmente hecho de acero inoxidable introduce impurezas, que también afectan a las propiedades eléctricas del producto.

Por último, las altas temperaturas requeridas, aproximadamente de 1500<sup>0</sup> K, implican una pérdida de los elementos más volátiles.

## ***2.6 Coprecipitación***

Los hidróxidos o los oxalatos se pueden precipitar de una mezcla de soluciones electrolíticas, después se lavan, se secan, se calcinan y se trituran. La alúmina que se utiliza en los sustratos es preparada por el método Bayer en el cual, se disuelve bajo presión baxturita que es un mineral natural, en una solución de Hidróxido de sodio, después de eso se separan las impurezas (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>4</sub>), quedando como producto aluminato de sodio, al cual se añaden cristales de Gibbsite ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*3H<sub>2</sub>O), con alta temperatura el sistema se sobresaatura de alúmina, y la cantidad de Gibbsite agregada influye sobre el tamaño de los cristales que se forman.

La coprecipitación es utilizada para elaborar óxidos de múltiples componentes, de los que se puede eliminar un componente no deseado con un correcto lavado.

Como en el caso de la mezcla de polvos, se necesitan altas temperaturas para la reacción en estado sólido, lo que dificulta la homogeneidad de la mezcla.<sup>[27]</sup>

## ***2.7 Fusión***

Este método consiste en fundir los óxidos mezclados, después solidificarlos, posteriormente se pulverizan hasta convertirse en polvo. En el proceso se pueden perder componentes volátiles por lo que el método está restringido por el punto de fusión de los componentes.

Este método no se limita a materiales cerámicos, pues también muchas fibras ópticas son producidas por fusión directa de polvos de  $ZrF_4$ ,  $BaF_2$ ,  $LaF_3$ ,  $AlF_3$  y  $NaF$ .<sup>[28]</sup>

## ***2.8 Método sol-gel (proceso en estado coloidal)***

Un coloide es una mezcla de compuestos en la que existe una fase dispersante y una fase dispersa, esta mezcla no se puede separar por filtración ni precipitación, sin embargo se nota cierta turbidez en el medio dispersante. El tamaño de las partículas en la fase dispersa va de 1 a 1000 nm.

Muchas síntesis no convencionales de materiales cerámicos involucran dispersiones coloidales que se asocian particularmente con el proceso sol-gel que se describirá a continuación.

### ***2.8.1 Preparación del sol***

El material del que se parte para el proceso de sol-gel puede ser un agente químico que bajo un tratamiento térmico genera un óxido dispersable. Este se dispersa en agua o en cualquier ácido mineral para formar una dispersión coloidal o sol de un óxido hidratado. Los soles se derivan de los cationes hidrolisables, generalmente trivalentes o tetravalentes que contienen una gran carga electrónica, o una gran densidad de carga en la superficie.

La solvatación de los cationes por el agua da como resultado estructuras de  $Fe-OH_2$ , que generan la transferencia de electrones de los orbitales llenos, a orbitales relativamente vacíos de los cationes, favoreciendo así la formación de cadenas de  $Fe-OH_2$ .

De esta manera se generan polímeros inorgánicos que van decreciendo en carga según aumenta el grado de polimerización.<sup>[29]</sup>

En la práctica el grado de polimerización se puede controlar aumentando el pH con una base o disminuyendo el radio molar anión/catión en la solución salina. Esta ruta coloidal involucra el crecimiento de las partículas de las especies moleculares. Así cuando se aumenta el grado de polimerización, disminuyendo la carga da como resultado óxidos hidratados en forma de precipitado, que son hidróxidos metálicos, de la solución.

Estos precipitados están compuestos de cristales primarios que después se descomponen o se peptizan en soles. Las dispersiones obtenidas en el proceso sol-gel tiene una alta concentración de óxidos, sobre los 800 #/l y tienen pHs menores de 3, los bajos radios molares conducen a una coagulación estable.

### 2.8.2 Conversión de sol a gel y óxido

La remoción de agua del sol conduce al gel y esta transición sol-gel es generalmente reversible. Si el gel se calcina se produce el óxido nanoestructurado. Se puede realizar una mezcla de compuestos para obtener óxidos de múltiple composición, y en caso de que no haya un compuestos disponible en forma de sol se puede añadir en forma de polvo fino o como solución salina. La forma del óxido producido depende de la transición de sol a gel, de manera que se puede preparar de manera diferente según sea su aplicación, por ejemplo para recubrimiento o fibras.

Secar las dispersiones a temperatura ambiente produce fragmentos de gel que se pueden moler y calcinar hasta producir los óxidos.

## 2.9 PROCESO SOL-GEL PARA COMPUESTOS METAL-ORGÁNICOS

### 2.9.1 Compuestos metal-orgánicos

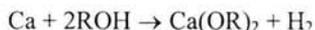
Las partículas de los óxidos en las dispersiones coloidales acuosas contienen entre  $10^3$  y  $10^9$  moléculas. Aunque una mejora en la homogeneidad del compuesto obtenida se muestra en el proceso sol-gel con respecto al método de mezcla de polvos, los componentes no se pueden mezclar bien a un nivel molecular lo que puede llevar a una falta de homogeneidad. El proceso sol-gel utilizando compuestos metal-orgánicos permite una mayor homogeneidad que el nivel coloidal. Metal-orgánico se refiere a compuestos que en su estructura orgánica tienen un átomo metálico, M, que se une a un oxígeno, ejemplo de estos son los formatos  $M(\text{CHOO})_z$  acetatos  $M(\text{CH}_3\text{COO})_z$  y acetilacetonas  $M(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_z$  donde z es la valencia metálica. Los compuestos metal-orgánicos se relacionan generalmente con los alcóxidos metálicos, ejemplos de los cuales son,





### 2.9.2 Síntesis y propiedades de los alcóxidos

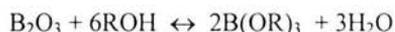
La electronegatividad de los elementos altera la ruta para obtener alcóxidos. Así los elementos altamente electropositivos, con una valencia superior a 3 reaccionan directamente con alcoholes,



Donde R es un grupo alquilo. La reacción de alcoholes con haluros de metal es muy usada para los elementos electronegativos, por ejemplo:



Los alcóxidos de no metales también llamados esteres se pueden preparar por la reacción de óxidos con alcoholes, por ejemplo:



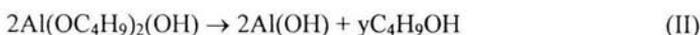
La electronegatividad de los elementos no solo afecta la ruta sintética sino también las propiedades de los alcóxidos. De esta manera los alcóxidos de sodio son sólidos iónicos; los alcóxidos de titanio, zirconio y silicón son líquidos covalentes mientras que los alcóxidos de lantánidos y de Itrio con electronegatividad intermedia son sólidos.

Como muchos alcóxidos son líquidos o volátiles se pueden purificar por medio de la destilación para obtener reactivos excepcionalmente puros.<sup>[30]</sup> Es por eso que los alcóxidos son importantes para obtener los óxidos nanoestructurados de alta pureza que son necesarios en muchas aplicaciones científicas.

### 2.9.3 Procesos sol-gel de alcóxidos

La mayoría de los estudios sol-gel tienen que ver con un solo alcóxido. Cada uno de éstos alcóxidos tiene su propio rango de reacción y presenta una complicada interdependencia con el pH, con la concentración y con el solvente utilizado.

Pongamos como ejemplo el caso de la alúmina que es un caso relativamente sencillo, si utilizamos sec-butóxido de aluminio las reacciones esperadas son:



Se utiliza un catalizador para iniciar la reacción y controlar el pH. La primera reacción es una hidrólisis para activar la solución (I), seguida por una condensación polimerización (II), seguida de otra hidrólisis (III). Estas reacciones incrementan el peso molecular del óxido polimérico, del cual se desprenden dos productos el monohidróxido  $\text{AlO}(\text{OH})$  (boemita) o el trihidróxido  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (bayerita) (IV).

Se ha estudiado que en la producción de geles de alúmina activada transparente derivados de sec-butóxido de aluminio; es conveniente tener un exceso de agua en la solución inicial del orden de 100 moles de agua por mol de sec-butóxido de aluminio. Si el proceso se lleva a cabo a una temperatura superior de  $80^\circ\text{C}$  se favorece la formación de boemita sobre la de bayerita.

Muchos óxidos metálicos son preparados por el método sol-gel de alcóxidos, en sistemas con valencias múltiples, las especies intermedias son oligómeros de escala nanométrica.

### 2.10 Proceso sol-gel en medio acuoso

También los soles coloidales en medio acuoso se utilizan para procesos sol-gel. Como el sol contiene partículas de tamaño nanométrico, es conveniente utilizarlo como precursor, se debe tener claro que en este proceso hay una marcada diferencia con el de alcóxidos. En soles como Ludox, la agregación de partículas de sol se puede lograr mediante un cambio en el pH o en la concentración. Los soles pueden ser gelificados de tal manera que la estructura del óxido es un encadenamiento continuo de partículas del sol. Hay diferentes formas de que la estructura del gel tenga un tamaño similar al del sol, por ejemplo con poros dentro de partículas secundarias o poros entre partículas secundarias. Las diferencias estructurales y químicas entre los procesos sol-gel en estado acuoso y alcóxidos desaparecen después del proceso.

### 3.1 Síntesis

Para realizar este trabajo seguimos dos métodos para la obtención de  $ZrO_2$ , el método sol-gel en medio acuoso y el método sol-gel en alcoholes.

#### 3.1.1 Método sol-gel en alcoholes

Para realizar esta síntesis partimos del Propóxido de Zirconio, cuya fórmula es:



Su peso molecular es: 327.58

#### PROCEDIMIENTO

A 20 ml de propóxido de Zirconio añadimos agua paulatinamente, esperando que se formara un conglomerado de color blanco, el pH inicial del alcohol era de 5, este aumentaba también conforme se le iba añadiendo agua, cuando la solución presentó un aspecto totalmente lechoso se dejó de agregar agua, este fenómeno ocurrió a un pH de 6, el volumen de agua agregada fue de 15 ml.

Después se secó a una temperatura de  $100^{\circ}C$  durante 2 horas, posteriormente se continuó el proceso de secado a temperatura ambiente durante 48 horas.

El mismo experimento se llevó a cabo con la diferencia única de que en el fondo del recipiente que contenía el alcohol se colocó un dispositivo de agitación magnético, con el que se mantuvo a la reacción en constante movimiento. Se siguió el mismo procedimiento de secado.

El siguiente paso fue llevar el producto a diferentes temperaturas para posteriormente estudiar el efecto de la temperatura sobre el producto obtenido, las temperaturas fueron: 300, 400, 500, 600 y  $700^{\circ}C$ .

### 3.1.2 Método sol-gel en medio acuoso

Este proceso se llevo a cabo con Cloruro de Zirconio que es un polvo blanco que sublima  $331^{\circ}\text{C}$ . En fase vapor es monomérico con estructura tetraédrica.

Este reactivo se mezcló con agua, esta mezcla tenía un pH de 1 y no se observa un cambio aparente, no es sino hasta que se agregó Hidróxido de Amonio que se observó como se formaba un compuesto blanco gelatinoso.

Se secó a una temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas y después se continuó el proceso de secado dejando el producto a una temperatura ambiente durante 72 horas.

Al igual que en el método de alcoholes se llevo al difractor de rayos X para determinar que compuesto se obtuvo, que tamaño de partícula presenta al igual que definir su estructura cristalina.

## **3.2 Caracterización**

Se realizaron 4 tipos de estudios a fin de conocer con mayor profundidad la composición y propiedades del producto obtenido, Difracción de rayos X, Microscopia electrónica de barrido, Análisis térmicos y Estudio de Infrarrojo.

### **3.2.1 Difracción de rayos X**

#### *3.2.1.1 Identificación de la muestra*

La difracción de rayos X es una de las maneras más simple y no destructivas de saber la estructura cristalina así como la composición de una muestra.

Esta caracterización se lleva a cabo comparando la posición y la intensidad de los picos energéticos de una muestra desconocida con los que se encuentran previamente identificados en una base de datos, esto se puede lograr debido a que cada sustancia presenta un espectro de difracción propio, único e irrepetible en otra sustancia, la diferencia en la difracción se debe a la forma y tamaño de la celda unitaria, el número de átomos por celda y la posición de los átomos en la misma, el difractograma de una sustancia puede compararse con la huella digital de un humano.

El estudio consiste en hacer incidir rayos X sobre la muestra y medir los rayos difractados con un detector de energía.

### *3.2.1.2 Determinación del tamaño de partícula*

El tamaño de partícula se puede determinar también por medio de la difracción de rayos X, esto se logra midiendo el ancho (en radianes) de la mitad del pico en el que exista la mayor intensidad.

Existe una ecuación que relaciona dicha anchura con el tamaño de la partícula, esta ecuación es conocida como la fórmula de Scherrer y es:

$$t = 0.9 \lambda / B \cos \theta$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  es el ángulo en que se produce la mayor intensidad y B es la diferencia de la anchura de la mitad del pico de mayor intensidad y la anchura mínima que puede detectar el equipo.

Los difractogramas se obtuvieron de un difractómetro de rayos X, modelo D5000 marca Siemens, en un intervalo para  $2\theta = 2.5 - 70^\circ$  en condiciones de operación de 30kV y 20mA, con radiación  $K\alpha$  Cu = 1.54

### *3.2.2 Análisis térmicos*

Los análisis térmicos pueden ser definidos como la medición de las propiedades físicas o químicas de una sustancia en función de la variación de temperatura.

#### *3.2.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)*

La termogravimetría es una técnica que se utiliza para conocer la variación de la masa de una sustancia en función del cambio de temperatura.

### *3.2.2.2 Análisis térmico diferencial*

Es una técnica en la cual la temperatura de la muestra es comparada con la de un material de referencia inerte durante un cierto intervalo de temperatura, la diferencia entre sus temperaturas debe ser igual o muy cercana a 0 a menos que ocurra en la muestra un evento térmico como puede ser; deshidratación o fusión por ejemplo.

Para hacer estos análisis se utilizó un analizador térmico marca Netz SCH tipo STA 449.

Las muestras fueron calentadas desde 20<sup>0</sup>C hasta 1000<sup>0</sup>C a una velocidad de calentamiento de 2<sup>0</sup>C/s bajo flujo dinámico de aire.

### *3.2.3 Análisis de infrarrojo*

Es una técnica en la que se aplica infrarrojo a la muestra para obtener información de los grupos presentes en la misma.

Esta técnica se basa en la vibración de los átomos que al ser excitados por IR absorben y emiten cierta cantidad de energía.

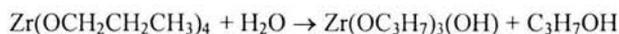
Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en pastillas de KBr en un espectrómetro FT-IR Perkin Elmer System 2000.

### *3.2.4 Análisis con microscopio electrónico de barrido*

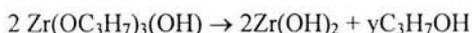
Con esta técnica se puede estudiar la textura, topografía y fenómenos superficiales con una calidad de tres dimensiones.

El estudio se realizó con un equipo de microscopía electrónica de barrido: SEM: JEOL. JSM-840.

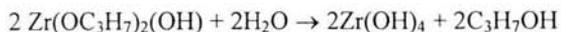
En la síntesis realizada a partir de propóxido de Zirconio la reacción que se llevó a cabo fue:



Esta primera reacción es una hidrólisis de la que se obtiene una solución activa. Después sigue:



Que es una condensación. Después se continua hidrolizando, aumenta su peso molecular de la siguiente manera:



Para finalmente dar el óxido:



se observó que el producto esperado, es decir, Óxido de Zirconio, se comenzó a formar a 400<sup>0</sup>C, lo cual muestra congruencia con los datos bibliográficos, esto se puede determinar con seguridad debido a dos de los estudios realizados, la difracción de rayos X y el análisis térmicos.

A continuación se muestra el difractograma que se obtuvo de la muestra del producto llevado a 400<sup>0</sup>C:

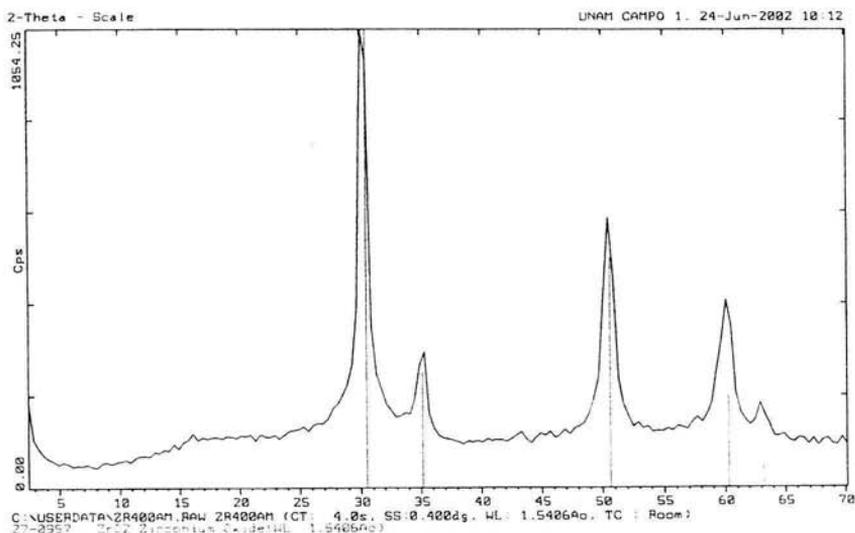


figura 4.1 difractograma del producto obtenido a partir del propóxido de Zirconio a  $400^{\circ}\text{C}$ .

En la figura anterior se puede observar que a la temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  el óxido de Zirconio ya se encuentra formado, las líneas que se ven entre los picos son las que permiten la caracterización del óxido, de esta forma se encuentra una perfecta congruencia entre la base de datos de difracción y el producto obtenido.

La tarjeta correspondiente nos muestra que el producto es óxido de Zirconio de estructura cúbica centrada en caras, con parámetros de red de  $a = b = c = 5.09 \text{ \AA}$ .

Con este difractograma también se puede conocer el tamaño de partícula del producto por medio de la ecuación de Scherrer:

$$t = 0.9 \lambda / B \cos \theta$$

en donde:  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $B = \frac{2\pi}{360} (0.9-0.16)$  y  $\theta = 30$ .

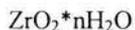
$$t = 0.9 * 1.54 / 0.0129 * \cos 30$$

$$t = 123.9 \text{ \AA} = 12.39 \text{ nm}$$

En la síntesis de  $ZrO_2$  a partir de cloruros, la reacción que se llevó a cabo fue la hidrólisis parcial del cloruro de Zirconio que es de la siguiente manera:



Como es difícil que existan iones de  $Zr^{4+}$  en soluciones fuertemente ácidas se debe agregar una solución de hidróxido de amonio ya que en presencia de  $OH^-$  se lleva a cabo la formación del óxido hidratado:



Que es blanco gelatinoso y su contenido de agua es variable.

Por calentamiento enérgico se obtiene  $ZrO_2$ , éste se caracteriza por su dureza y su punto de fusión particularmente alto de  $2700^\circ C$ .

De la misma manera que en el caso de propóxido a  $400^\circ C$  ocurre la formación de la estructura cúbica de Zirconio lo cual se puede observar en la figura 4.2.

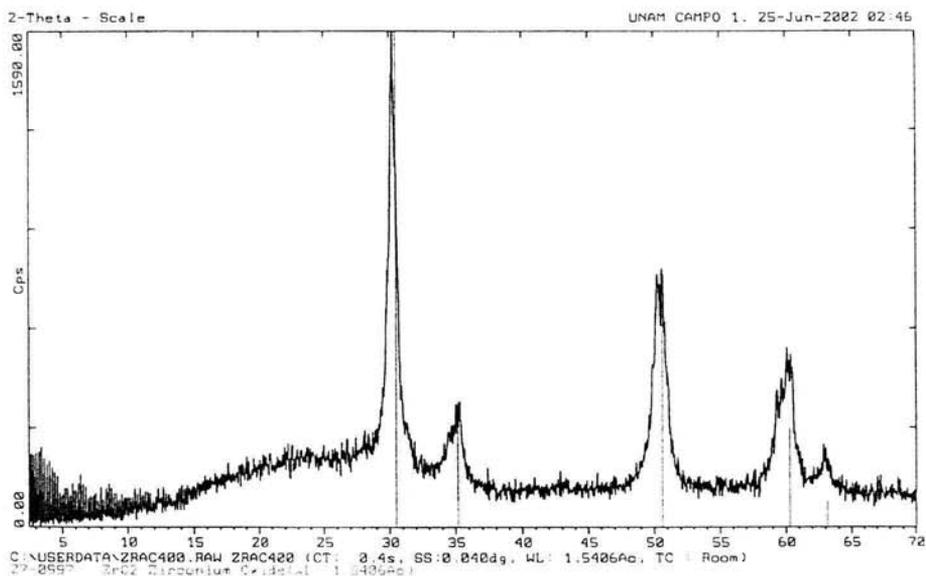


Figura 4.2 difractograma obtenido del gel calcinado, sintetizado a partir de  $ZrCl_4$

Si comparamos el tamaño de partícula obtenida a partir del alcóxido y la obtenida a partir del  $ZrCl_4$  a  $400^{\circ}C$ , se observa que el tamaño de esta última es ligeramente mayor, ya que en el producto de la reacción del cloruro la ecuación de tamaño de partícula es:

$$t = 0.9 \lambda / B \cos \theta$$

$$t = 0.9 * 1.54 / 0.0116 * \cos 30$$

$$t = 137 \text{ \AA} = 13.7 \text{ nm}$$

este resultado experimental se muestra acorde con la teoría, llegando así a la conclusión de que el método sol-gel en alcóxidos es más conveniente que el método sol-gel en agua para obtener partículas de escala manométrica.

También resulta importante señalar que el tamaño de partícula aumenta cuando la temperatura de formación también aumenta.

Tabla 4.1 Relación entre la temperatura y el tamaño de partícula.

Temperatura $^{\circ}C$	Tamaño de partícula nm
400	12.39
500	20.84
600	29.56
700	38.207

Con este resultado observamos que existe una dependencia lineal del tamaño de partícula en función de la temperatura como lo muestra la figura siguiente:

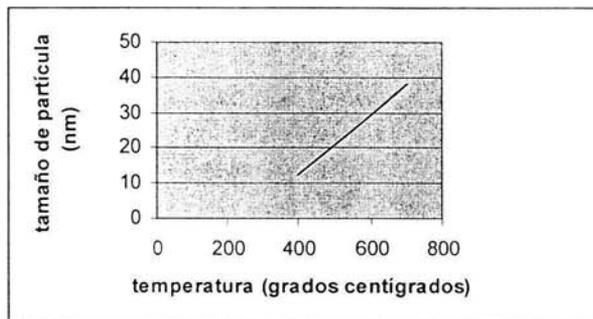


Figura 4.3 Dependencia del tamaño de partícula en función de la temperatura.

A continuación se muestra el difractograma obtenido a 700°C.

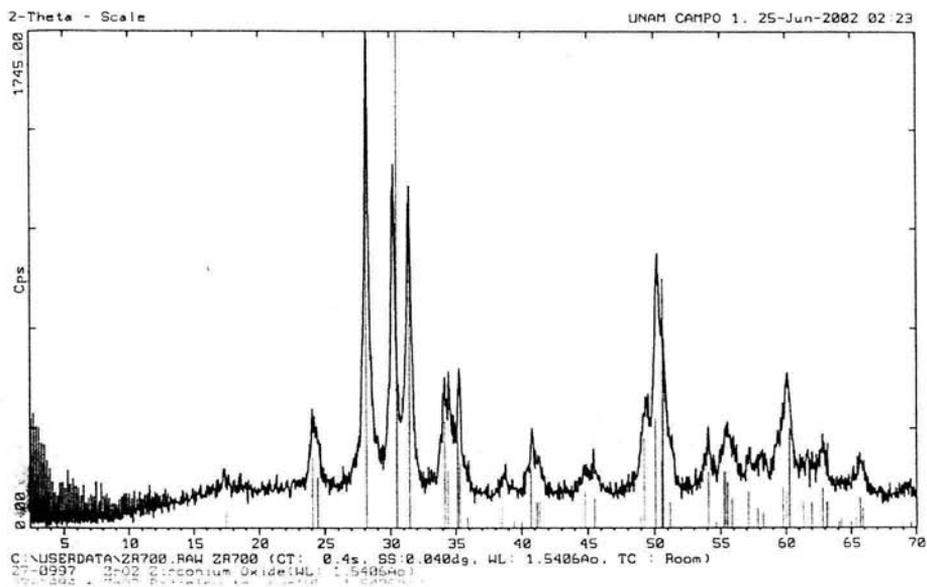


figura 4.4 Difractograma del producto obtenido a 700°C.

Es interesante notar que en este último difractograma se observa un cambio de fase cristalina, ya que coexisten la fase cúbica detectada a 400°C y una nueva que es conocida como Baddeleyita, que presenta una estructura cristalina monoclinica con parámetros de red:  $a = 5.31 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.21 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.14$ .

Para caracterizar el gel se realizaron estudios térmicos sobre el gel que se obtuvo de alcóxidos para determinar los cambios ocurridos en el producto en función de la temperatura, para hacer estos análisis se utilizó un analizador térmico marca Netz SCH tipo STA 449.

Las muestras fueron calentadas desde 20°C hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/s bajo flujo dinámico de aire.

La siguiente figura muestra el análisis térmico diferencial y el análisis termogravimétrico que muestran el desarrollo del gel desde la temperatura ambiente hasta 1000°C, en esta figura se podrá observar la pérdida de masa del gel, la temperatura a la que esta ocurre, así como la diferencia de temperatura entre la muestra del producto y un material inerte en el cual no ocurren fenómenos que provoquen cambios de temperatura.

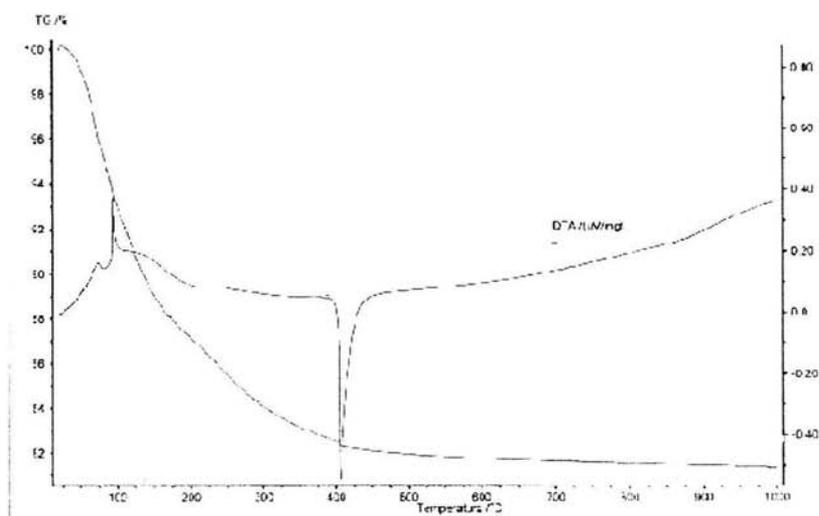


Figura 4.5 Análisis térmicos (TGA y DTA) del gel obtenido a partir del propóxido de zirconio.

La figura anterior muestra los estudios térmicos realizados en el gel, la línea roja muestra el análisis termogravimétrico y la línea azul muestra el análisis térmico diferencial.

Esta figura nos muestra que ocurre un fenómeno térmico entre  $90^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ , este fenómeno es la evaporación de agua de adsorción de la muestra, también se puede observar un fenómeno aun más notable que el anterior a  $400^{\circ}\text{C}$ , en este punto libera los compuesto que contienen OH, estos se liberan en forma de agua, en esta temperatura se puede observar una gran congruencia con los estudios realizados con el difractómetro de rayos X, que como ya se mencionó anteriormente, muestra que a esa temperatura ocurre la cristalización del óxido de Zirconio.

Por otro lado en la misma gráfica se puede observar que hay una pérdida de masa en el producto desde  $20^{\circ}\text{C}$  que inicia el estudio hasta los  $400^{\circ}\text{C}$ , esta pérdida es de 18% en masa, después de los  $400^{\circ}\text{C}$  la línea es prácticamente una recta con una variación prácticamente inexistente, lo que demuestra que a partir de esa temperatura ya no existe pérdida de masa, es decir, que el producto ya está formado y se mantiene constante.

En la siguiente figura se muestra la espectroscopia de infrarrojo del gel obtenido a partir del propóxido de zirconio. (Transformada de Fourier).

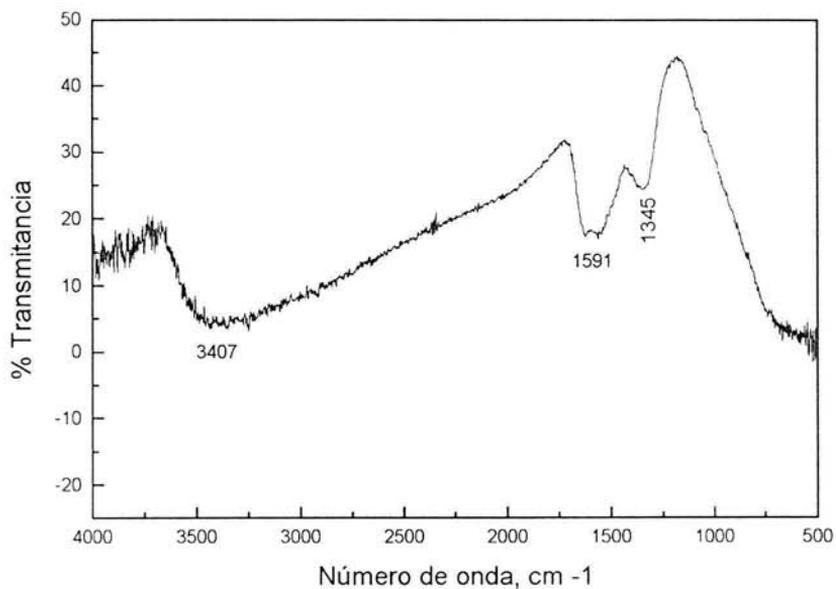


Figura 4.6 Espectro FTIR del gel (alcóxido)

Tabla 4.2 Asignación de bandas del espectro:

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3407	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1591	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1345	$\nu(\text{MO-OH})$

Finalmente se realizó un estudio de microscopía electrónica de barrido, la figura siguiente nos muestra la morfología del óxido de zirconio nanoestructurado.

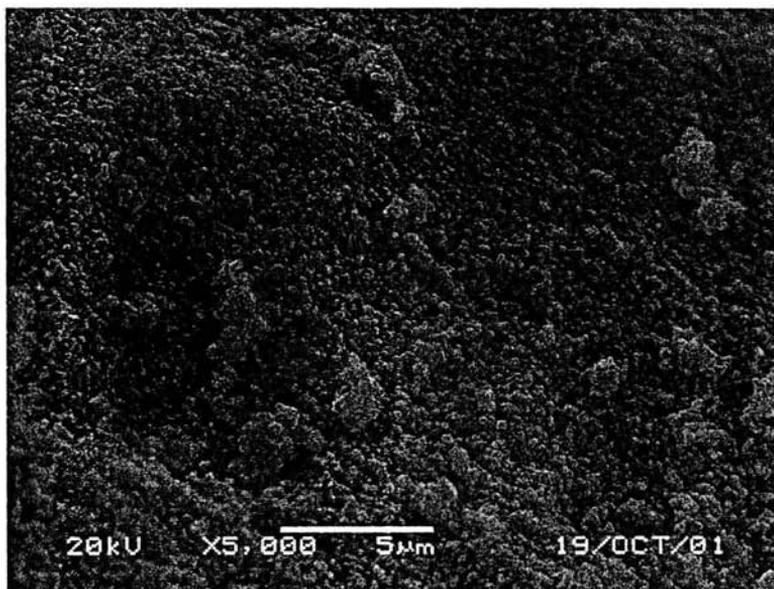


Figura 4.7 Micrografía del producto a 400<sup>0</sup>C

Se observan partículas de forma esférica de aglomerado intenso y de tamaño muy pequeño.

## Conclusiones

Del estudio realizado se puede concluir que:

-El método sol-gel partiendo de precursores alcóxidos, es adecuado para obtener partículas de Zirconia nanoestructurada, debido a que se obtiene un tamaño de partícula propicio a una temperatura relativamente baja.

-La fase de Zirconia comienza a formarse a los  $400^{\circ}\text{C}$ , a esta temperatura la estructura cristalina que se observa es cúbica centrada en caras.

-A  $700^{\circ}\text{C}$  se comienza a formar una fase monoclinica, ésta coexiste con la fase cúbica ya formada, el cambio en la estructura cristalina no afecta el comportamiento fisicoquímico de la zirconia, esto se puede decir en base a los estudios térmicos que se efectuaron en la muestra.

-El tamaño de partícula depende de los precursores utilizados y de la temperatura de síntesis.

-Los tamaños de partícula obtenidos en la síntesis corresponden al intervalo de nanopartículas, teniendo así propiedades diferentes a las de tamaño normal.

-Los resultados obtenidos en los análisis térmicos corresponden perfectamente con los que se obtuvieron en la difracción de rayos X.

-La espectroscopia de infrarrojo permitió determinar la constitución de los geles.

## Referencias bibliográficas

- 1- Whetten R.L. (1993). Study of materials with atomic dimensions.  
*Proceedings of the sixth International conference on Small Particles and Inorganic Clusters*. Vol. **26**. Pag. 1675.
- 2- Averback R. S. (1991). Understanding nanocomposites.  
*Clusters and Cluster assembled Materials*. Vol. **206**. Pag. 51678.
- 3- Montano P. A. (1986). Evolution of physical properties as function of size.  
*Physical review letter*. Vol. **6**. Pag. 2676.
- 4- Martin T. P. (1991). . Geometry as function of size.  
*Chemical Physics letter*. Vol. **196**. Pag. 113.
- 5- Borel J. P. (1981). Behavior of small Au particles.  
*Surface Science* Vol. **106**. Pag. 1.
- 6- Leopold D. G. . (1988). Evolution of electronic properties of small particles.  
*Journal of Chemical Physics*. Vol. **88**. Pag. 37807.
- 7- Awschalon D.D. (1995) Magnetism in particles of reduced dimensions.  
*Physics today*. **April**. Pag. 43.
- 8- Chen J. P. (1995). Study of  $Co_n$  particles.  
*Physics Revision*. Vol. **B51**. Pag. 11527
- 9- A. J. Cox. Variation of magnetic moment with size. Rev . (1994)  
*Physics Revision*. Vol **B49**. Pag. 12295
- 10- Li X. P. (1991).Destructive adsorbants.  
*Langmuir*. Vol. **7**. Pag.1388
- 11- Boronia T. (1991).New materials in water purification techniques.  
*Chemical Materials*. Vol **3**. Pag. 30

- 12- Haensel V. (1971). Nanoparticles as Catalytic materials.  
*Science America* Vol **225**. Pag. 46.
- 13- Bönnermann H. (1990). Nanoscience applications.  
*Chemists*. Vol. **29**. Pag. 273.
- 14- Matejivic E. (1985). Information storage innovations.  
*Annual Revision Mater Science*. Vol. **15**. Pag. 483.
- 15- Herron H. (1989). Non linear properties.  
*Chemical Technology*. Vol. **542**. Pag. 50
- 16- Cardenas G. (1988). Refrigeration improvements.  
*Revista de la sociedad de química de Chile*. Vol. **33**. Pag.163.
- 17- Gou-Long Tan. (1998). Thin solid Films.  
*Elsevier*. **March**. Pag. 1.
- 18- Vacassy R. (1998). Nanostructured materials.  
*Pergamon*. Vol. **10**. Pag. 1.
- 19- Klabunde J. (1994). Free Atoms.  
*Clusters and nanoscale Particles*. Vol. **12**. Pag. 345.
- 20- Schelesinger F. (1953). Metallic particles reduction.  
*Journal of American Chemistry*. Vol **75**. Pag. 215.
- 21- Clavee N. (1993). Cobalt reduction mechanism.  
*Langmuir*. Vol. **9**. Pag. 162.
- 22- Linner T. (1990). Nanoparticles synthesis methods.  
*Journal of American Chemistry*. Vol. **112**. Pag. 123.

23- Fievet F. (1989). Metallic salts reduction.

*Material Research Bulletin*. Vol. **29**. Pag. 1752.

Brus M. (1990). Semiconductors.

*Acc Chem. Res*. Vol. **13**. Pag. 183.

24- Martin C. R. (1994). Study of porous solids.

*Science*. Vol. **166**. Pag. 2089.

25- Gossey M. T. (1988). Advanced electroceramic for solutions.

*Electroceramics*. Vol **12**. Pag. 5467.

26- Benzdor J. G. (1986) Zeitschrift für physic.

*Physic*. Vol. **64**. Pag. 478.

27- Day C. R. (1987). Materials fusion.

*New materials for optical waveguides*. Vol **34**. Pag. 89.

28- Livage. (1988). Sol-gel processing of metal oxides.

*Chemica scripta*. Vol. **28**. Pag. 70.

29- Gossing. (1975). Sol-gel techniques.

*Materials Research Bulletin*. Vol. **10**. Pag. 678.

- Klein Lisa C. (1997) *Sol Gel formulation and deposition*.

Elsevier. USA. New Jersey.

- Segal D.L. (1989). *Powders for electronic Ceramics*.

Applied Chemistry Group. UK. Oxfordshire.

-Khana S. N. (1996). *Effect on Properties of Reduced Size and Dimensions*.

Virginia Commonwealth University. USA. Richmond.

- Klabunde Kenneth J. (2000) *Nanoparticles and Nanostructured materials*.  
Department of Chemistry. USA. Kansas State.
  
- Gou-Lon Tan. (1998) *Electronic Conductivity of a  $ZrO_2$  thin film as an oxygen sensor*.  
Elsevier. Republic of China. Zhejiang University.
  
- Vacassy R. (1999). *Filtration performance of nanostructured zirconia ceramic*.  
Laboratoire des Materiaux et des procedes membranaires. France.
  
- Goldstein Avery. (1997). *Handbook of nanophase materials*.  
Ed Marcel Dekker. USA. Colorado.