

00347



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

2

RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL DE MATRICES
ESFÉRICAS DE Al_2O_3 CON ZrO_2

99041

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)
P R E S E N T A ,
LUIS LARTUNDO ROJAS

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ MANUEL DOMÍNGUEZ ESQUIVEL

MÉXICO, D. F.

NOVIEMBRE DEL 2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

AGRADECIMIENTOS.

Al final todo trabajo o logro es el resultado de la PARTICIPACIÓN y trabajo colectivo de varios individuos y no de uno solo, por lo cual deseo extender mis más sinceros agradecimientos a:

- * Al proyecto FIES 96-3 I-III "Desarrollo de Materiales Mesoporosos para la Refinación y Medio Ambiente" por los materiales, el equipo y beca proporcionados.
- * Al Dr. José Manuel Domínguez Esquivel, Instituto Mexicano del Petróleo, por el apoyo y asesoría brindados para la realización de este trabajo.
- * Al Ph.D. Richard E. Partch, Center for Advanced Materials Processing, por la muchas ocasiones en que se tomo el tiempo para contestar mis preguntas, así como por sus consejos y comentarios.
- * Al Dr. José Reyes Gasga, Instituto de Física UNAM, por las facilidades prestadas para la preparación de las muestras, así como por sus valiosos consejos y comentarios para la preparación del trabajo final.
- * A el Dr. Jesús A. Arenas, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por su gran amistad y las facilidades prestadas para el uso de los equipos de MEB y EDS.
- * Al Tec. Victor Hugo Lara, Lab. de Difracción de Rayos X UAM-Iztp., por su valiosa ayuda para la determinación de la metodología para la caracterización de las muestras.
- * A Lab. Carlos Flores M, Tec. Pedro Mexía H. y al Tec. Roberto Hernández R., Lab. De Microscopía Electrónica Instituto de Física UNAM, les agradezco sus consejos y el tiempo que se tomaron para ayudarme en la preparación y caracterización de mis muestras, además de los buenos ratos que hemos pasamos durante todo este tiempo.
- * A los miembros del jurado; Dr. Padmanabhan Pankajakshy Nair, Dra. Elizabeth Chavira Martínez, Dr. Stephen Muhl Saunders, Dr. Alberto Rojas Hernández y Dr. Armando Ortiz Rebollo, sus aportaciones ayudaron a enriquecer éste trabajo.
- * A la Tec. Marcelina Chávez Estrella y a los doctores Esteban López S. y Gerardo Ferrat T. por el tiempo que se han tomado para ayudarme a mejorar no solamente en la parte profesional sino personal.
- * A Eduardo Terres R, María Luisa Ramón G. y Alicia Cid R. amigos y compañeros con quienes he compartido, desde hace mucho tiempo, buenos y malos momentos espero que logren realizar todas sus aspiraciones y metas ahora y siempre, muchas gracias.

DEDICATORIA.

No importa cuantas y en que forma sean expresadas las palabras, éstas nunca serán suficientes para expresar los más profundos sentimientos, pero en la medida que éstas lo permiten deseo dedicar, así como expresar mi amor y gratitud, este trabajo a:

- * Mi sobrina Lizeth Magali I. Lartundo quien pese a no haberse iniciado hace mucho en este camino de la vida, ya nos ha mostrado algunas lecciones nuevas y nos ha hecho recordar aquellas que habíamos olvidado.

- * Mis padres Luis Lartundo A. y Julieta Rojas R. que con su amor, dedicación, apoyo y paciencia me han permitido alcanzar mis metas, muchas gracias.

- * Mi entrañable amiga Adriana Muñoz H. que hace tiempo se nos ha adelantada, pero que con su memoria sigue mostrándome los placeres de la vida.

- * Rafael Espindola C. y Omar Estrada O. amigos y confidentes a quienes debo en gran medida un apoyo incondicional en mis proyectos, así como una amistad como jamás espere o soñé encontrar.

If you try to aim for it,
you are turning away from it.

Zen Master.

No debería seros difícil deteneros de vez en cuando a mirar las manchas de las paredes, o las cenizas de un fuego, o las nubes, o el barro, o cosas parecidas, en las que...encontrarais ideas realmente maravillosas.

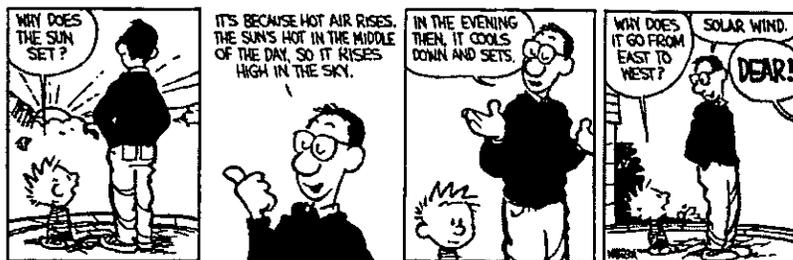
Leonardo da Vinci,
Código Atlanticus

For men of science nothing
is so important as the clear
definition of differences.

H. Hesse,
Narziss & Goldmund

El hombre no es único por su ciencia, ni tampoco por su arte. Es único porque la ciencia y el arte son, por igual, expresiones de la maravillosa plasticidad de su mente.

J. Bronowski,
The Ascent of Man



RESUMEN.

Los recubrimientos pueden verse como una alternativa a las metodologías tradicionalmente empleadas en catálisis para preparar sistemas compuestos a base de óxidos binarios, como es el caso del sistema ZrO_2/Al_2O_3 . El recubrimiento es el resultado de la absorción de un material sobre la superficie de otro, ambos materiales pueden presentar propiedades físicas y químicas distintas pero, una vez que estos son combinados, dan lugar a un material del tipo **Composite**, el cual presenta propiedades muy particulares resultado de la combinación y/o exclusión de las propiedades de los materiales originales. Uno de los propósitos del presente trabajo es lograr la formación de recubrimientos dispersos y homogéneos de ZrO_2 sobre substratos esféricos de $\gamma-Al_2O_3$, sin que éste afecte de forma drástica las propiedades texturales de la alúmina. Lo anterior busca adicionalmente minimizar la cantidad del material que servirá como fase activa (ZrO_2) y que es más caro que el soporte sobre el que se deposita, pero a la vez lograr la máxima dispersión de este sobre la matriz ($\gamma-Al_2O_3$) aprovechando de éste último sus propiedades texturales. Con este fin se sintetizaron materiales tipo **Composite**, del sistema $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$, mediante el **Procedimiento Químico de Solución y/o Disolución**, en el cual se fueron modificando los parámetros de síntesis así como las condiciones de rapidez de calentamiento en los tratamientos térmicos. Todo lo anterior se llevó a cabo en cuatro etapas experimentales. A partir de la síntesis propuesta fue posible obtener sólidos de color blanco recubiertos por una capa homogénea y muy dispersada de ZrO_2 , los cuales no se diferenciaban a simple vista de los sólidos originales sin recubrir. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Adsorción de Nitrógeno, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia por Dispersión de Rayos X (EDS), Mapeo Composicional Elemental y la Espectroscopia por Infrarrojo (IR). Ello nos permitió identificar las fases cristalográficas, propiedades texturales, concentración y dispersión del ZrO_2 , así como la composición química de los materiales finales. Los resultados obtenidos muestran que los sólidos presentan un recubrimiento de ZrO_2 con una fase cristalográfica de tipo tetragonal; la técnica de adsorción de nitrógeno indicó que, dependiendo de los tiempos inmersión del substrato en las soluciones de activación y de depósito, las propiedades texturales del material final pueden ser modificadas. La morfología que presentan los sólidos tanto en la superficie como hacia el interior del mismo no presenta diferencias importantes entre los diferentes tipos de sólidos obtenidos, como fue constatado por MEB. El mapeo composicional y EDS nos permitieron determinar la concentración y grado de dispersión del ZrO_2 tanto en la superficie como en el interior de las matrices de $\gamma-Al_2O_3$. Finalmente la espectroscopia por IR nos dio una idea de la evolución de los grupos OH en el substrato como resultado de la activación química a que fueron sometidos.

Al aplicar un recubrimiento una cierta cantidad del material que se emplea para tal fin logra penetrar al interior de la matriz en que se adsorbe y en las zonas donde entran en contacto se forma una interfaz, siendo ésta uno de los puntos críticos del proceso, ya que diferencias muy sutiles en factores tales como el coeficiente de dilatación térmica entre la matriz y la fase dispersa pueden ocasionar la fractura, y en ocasiones, el desprendimiento del recubrimiento. Asociado a lo anterior se encuentra lo que se denomina **adhesión**, que en términos generales puede definirse como una **fuerza de interacción entre dos superficies en contacto una con la otra**; dichas fuerzas juegan un papel preponderante en el mundo práctico, donde para fines de producción los componentes que constituyen a un producto manufacturado deben estar unidos de la mejor manera posible.

Lo anterior ha llevado a enfocar los estudios de adhesión a casos donde al menos se cuenta con una superficie macroscópica, siendo necesario comprender cómo es que substratos similares o no similares pueden unirse entre sí, por lo que el obtener la capacidad para modificar, sintetizar y procesar materiales a partir del control de las características superficiales y de interfaz, no solamente mejorará nuestra comprensión de los principios fundamentales de la materia, sino que además nos permitirá crear una nueva generación de materiales de alto desempeño con propiedades predecibles, tiempos de vida útil confiables, así como inocuos para el medio ambiente ^[9]

De forma particular las técnicas para la modificación de las propiedades superficiales han despertado un gran interés para su aplicación en el recubrimiento de polvos y partículas, ya sea que estas sean muy pequeñas o muy grandes. Estas técnicas de modificación de las propiedades superficiales se emplean cuando se busca un fin muy concreto, como puede ser la disminución de costos (optimización en el empleo de ciertos materiales), una mejor dispersión, mejor estabilidad y/o reactividad química, entre otras. ^[10]

Ahora bien, si adicionalmente se tiene el reto de lograr recubrimientos de calidad en substratos cuya morfología se aleja de los planos o laminas, es decir cuando la matriz que se desea recubrir es de forma esférica, cilíndrica u otra forma más compleja, entonces los métodos de aplicación usados para substratos planos no pueden aplicarse o adaptarse de una forma simple para recubrir uniformemente y continuamente.

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio de la formación de recubrimientos uniformes de ZrO_2 sobre matrices esféricas de $\gamma-Al_2O_3$ teniendo como principales factores el realizar una activación química de la superficie de la alúmina y el empleo de un medio no acuoso para la incorporación del Zr sobre la superficie de la primera.

A continuación se describen, en forma por demás breve, los cuatro capítulos que forman este trabajo, en los cuales se cubren las bases teóricas y experimentales de la que se partió para la obtención de los resultados y conclusiones del mismo.

En el capítulo 1 se presenta el planteamiento del problema que dio lugar a este trabajo de investigación, así como la metodología propuesta para atacar el problema. Los antecedentes que permiten comprender el problema que se está tratando se presentan en el capítulo 2, dividido éste a su vez en cinco secciones. La sección 2.1 y 2.2 se hacen mención a la alúmina ya al circonio, mientras que la sección 2.3 contiene conceptos básicos sobre los materiales compuestos, una revisión de los usos, propiedades y formación de los recubrimientos es presentada en la sección 2.4 y finalmente en la sección 2.5 se presenta el marco teórico asociado con la preparación del sustrato.

El capítulo 3 presenta inicialmente la metodología general empleada para la obtención de los recubrimientos, así como una explicación de las técnicas empleadas para caracterizar las propiedades estructurales, texturales, morfológicas y composicionales de los materiales obtenidos.

En el capítulo 4 se enumeran para cada una de las etapas experimentales las condiciones de síntesis y los materiales obtenidos, así como los resultados de la caracterización a que fueron sometidos seguidos de los cuales se presentan la discusión de resultados de las etapas experimentales, para terminar se presentan las conclusiones principales que emanan del desarrollo de este trabajo.

OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL.

Establecer una metodología general que permita la mejor incorporación y distribución de un compuesto químico (ZrO_2) sobre una matriz esférica de $\gamma-Al_2O_3$, para obtener un recubrimiento continuo y uniforme.

OBJETIVOS PARTICULARES.

- a) Modificar o activar la superficie de las matrices esféricas de $\gamma-Al_2O_3$ a partir de soluciones ácidas.
- b) Obtener recubrimientos uniformes y bien dispersados de ZrO_2 sobre matrices esféricas de $\gamma-Al_2O_3$.
- c) Determinar los efectos en el **Soporte** debidos a la solución ácida de activación y a la concentración del ácido presente en la misma, así como aquellos resultado de variaciones en el tiempo de inmersión.
- d) Identificar los efectos en el **Recubrimiento**, debidos a la concentración del Zr en la solución de depósito y al tiempo de permanencia del soporte en la misma, buscando adicionalmente minimizar la cantidad de Zr empleado para la formación del recubrimiento.
- e) Identificar los efectos físicos en el recubrimiento como consecuencia de los tratamientos térmicos empleados para la preparación del material final.

ÍNDICE

RESUMEN.	i
INTRODUCCIÓN.	ii
OBJETIVOS.	v
CAPÍTULO 1. MARCO DE REFERENCIA	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	1
1.1.1 HIPÓTESIS.	2
1.2 ESTRATEGIA DE LA INVESTIGACIÓN.	3
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.	4
2.1 ALÚMINA.	4
2.2 CIRCONIA	5
2.3 MATERIALES COMPUESTOS.	6
2.4 RECUBRIMIENTOS.	7
2.4.1 RECUBRIMIENTOS Y PELÍCULAS DELGADAS.	8
2.4.2 RECUBRIMIENTOS Y PARTÍCULAS.	8
2.4.3 USO Y FORMACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.	10
2.5 PREPARACIÓN O ACTIVACIÓN DE LA SUPERFICIE.	14
2.5.1 TEORÍA DE GOUY-CHAPMAN.	16
2.5.2 PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LA γ -Al ₂ O ₃ .	18

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	23
3.1 SÍNTESIS.	23
3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	30
3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	30
3.2.1.1 CONCEPTOS BÁSICOS.	30
3.2.1.2 DIFRACTÓMETRO DE POLVOS.	33
3.2.1.3 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	34
3.2.1.3.1 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS.	35
3.2.1.3.2 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE LOS CRISTALES.	35
3.2.2 ÁREA ESPECÍFICA Y POROSIMETRÍA.	36
3.2.2.1 MÉTODO BET.	37
3.2.2.1.1 ÁREA ESPECÍFICA.	38
3.2.2.1.2 VOLUMEN DE POROS.	39
3.2.2.1.3 DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO DE PORO.	40
3.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.	42
3.2.3.1 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X.	43
3.2.4 ESPECTROSCOPIA MOLECULAR.	46
3.2.4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	47
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	48
4.1 1 ^{er} ETAPA EXPERIMENTAL.	48
4.1.1 CARACTERIZACIÓN.	48
4.1.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	48

4.1.1.2	ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X.	50
4.1.1.3	ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.	53
4.1.1.4	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	55
4.1.2	DISCUSIÓN	57
4.2	2ª ETAPA EXPERIMENTAL.	59
4.2.1	CARACTERIZACIÓN.	59
4.2.1.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	59
4.2.2	DISCUSIÓN	61
4.3	3ª ETAPA EXPERIMENTAL.	62
4.3.1	CARACTERIZACIÓN.	62
4.3.1.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	62
4.3.1.2	ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X.	65
4.3.2	DISCUSIÓN	67
4.4	4ª ETAPA EXPERIMENTAL.	69
4.4.1	CARACTERIZACIÓN.	70
4.4.1.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	70
4.4.1.2	ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X.	71
4.4.1.3	ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.	75
4.4.2	DISCUSIÓN.	76

CONCLUSIONES.

78

1 MARCO DE REFERENCIA.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

En fechas recientes y desde hace ya mucho tiempo el sistema $ZrO_2-Al_2O_3$ ha sido sujeto de múltiples estudios para su aplicación en catálisis^[11-17], lo anterior es resultado del hecho de que por un lado el ZrO_2 presenta sitios moderadamente ácidos y básicos, así como propiedades reductoras y oxidantes^[18-21], pero con un área específica baja (consecuencia de las condiciones de síntesis) con respecto a los soportes, además de ser más cara que otros óxidos tales como la alúmina y la sílice. Adicionalmente, aunque esto es todavía tema de debate^[22-24], la presencia de la fase tetragonal de baja temperatura del ZrO_2 da lugar a materiales catalíticamente activos.^[25-27] por lo que este trabajo se ha dado preferencia a la obtención de la fase tetragonal.

La alúmina ha sido utilizada ampliamente en las industrias química y petroquímica como soporte y/o como catalizador pero presentando una actividad catalítica mucho menor que la del ZrO_2 . Lo anterior ha dado lugar a que muchos de los esfuerzos se hayan enfocado a obtener catalizadores basados en el sistema $ZrO_2-Al_2O_3$. Pero según lo citado por S. Damyanova^[28] "pocos han sido los esfuerzos encaminados a determinar si es posible la obtención de una monocapa de ZrO_2 sobre Al_2O_3 ".

Teniendo en mente que la capacidad para que un elemento pueda ser depositado en la superficie de un sólido está determinada principalmente por el tipo de especies químicas presentes en la superficie del sólido, cómo más adelante se planteara (Sec. 2.5), es entonces importante buscar que la solución o el medio en el cual se realiza la reacción de depósito no contenga especies químicas que pudiesen competir con aquellas presentes en el sólido, evitando de esta manera que la calidad del recubrimiento se vea mermada además del consecuente desperdicio de material empleado para generar el recubrimiento.

Tradicionalmente los métodos empleados para llevar a cabo el depósito de la fase activa se han realizado en agua, alcoholes y alcóxidos, pero no en otro tipo de solventes. Por otro lado en muchos casos el soporte o matriz se obtiene en forma simultánea, que adicionalmente conlleva a buscar condiciones de síntesis, que permitan obtener las fases cristalográficas deseadas tanto para el soporte como para el recubrimiento, lo que hace más compleja la síntesis.

En los casos en que se emplearon matrices sintetizadas previamente o adquiridas de forma comercial, se encuentra que, en aquellos casos en que se hace mención a un proceso de activación o purificación de la superficie, éste sólo implicó el someter los sustratos a un tratamiento térmico, ya fuese en hornos de atmósfera estática o dinámica, pero en ninguno caso se hace mención al empleo de medios químicos para este propósito.

Finalmente a este respecto muchas de las síntesis empleadas en la literatura revisada parten de soluciones de depósito preparadas en exceso que permitan garantizar las concentraciones deseadas de la fase incorporada. Todo lo mencionado nos conduce a plantear el problema objetivo de este trabajo de investigación:

¿Cómo lograr recubrir e incorporar una especie química diferente en la superficie de un sustrato que presenta tamaños y geometrías diversas, logrando adicionalmente que dicho recubrimiento sea homogéneo y uniforme?

1.1.1 HIPÓTESIS.

La superficie de cualquier material catalítico presenta un cierto valor de carga neta, la cual puede ser positiva o negativa, existiendo así una relación entre el valor de dicha carga y la capacidad de la superficie para rechazar o atraer elementos químicos a ella.

- 1).- La afinidad entre el recubrimiento y el sustrato podría optimizarse si se altera la carga superficial de este último, para ello se incorporan a la superficie del sustrato ciertos grupos o especies químicas.
- 2).- La incorporación del material que dará lugar posteriormente al recubrimiento podría llevarse a cabo en un medio dispersor que no actúe como un reactivo, obteniendo de esta forma una mejor incorporación, difusión y distribución del recubrimiento en la superficie del soporte.

1.2 ESTRATEGIA DE LA INVESTIGACIÓN.

En las metodologías empleadas para la formación de recubrimientos de ZrO_2 sobre matrices de Al_2O_3 (que van desde el mojado incipiente hasta aquellas basadas en el método Sol-Gel) se emplean soluciones acuosas para la formación e incorporación del Zr en el sustrato de Al_2O_3 ; además no se realiza algún tipo de preparación previa que no sean tratamientos térmicos para activar la superficie del sustrato a emplear. Lo anterior nos lleva a:

- 1º. Generar la metodología que nos permita modificar la carga presente en la superficie de los sustratos de $\gamma-Al_2O_3$, mediante la incorporación de grupos o especies químicas que puedan ser removidos en una etapa posterior al proceso de síntesis, como puede ser el caso del tratamiento térmico.
- 2º. Buscar un agente no acuoso que permita disolver o dispersar el Zr para, posteriormente y en presencia de este mismo agente, incorporar el Zr a la matriz de $\gamma-Al_2O_3$, de tal forma que sólo las especies químicas presentes en la superficie del sustrato intervengan en la reacción que dará lugar a la formación del recubrimiento.
- 3º. Diseñar experimentos donde se consideren los posibles tipos y concentraciones de ácidos que se empleen para la formación de la solución que activará la superficie de las matrices de $\gamma-Al_2O_3$. De igual forma se hará lo correspondiente en lo referente a las condiciones para generar el recubrimiento de ZrO_2 enfocándose principalmente en la concentración de Zr en la solución y en el tiempo de permanencia de la matriz de $\gamma-Al_2O_3$ en la solución que contiene al Zr.
- 4º. La caracterización del material recubierto permitirá comprobar, por una parte, la formación de la fase cristalográfica deseada del ZrO_2 , en nuestro caso particular la fase tetragonal, y determinar si se ha obtenido la incorporación y dispersión del recubrimiento en forma adecuada. Por otro lado, demostrar que la estructura y propiedades texturales del sustrato no han sido modificadas significativamente como resultado de la metodología de síntesis.

2 ANTECEDENTES.

2.1 ALÚMINA.

La ciencia e ingeniería de los materiales ha dado lugar a la creación de nuevos materiales y también ha mejorado los tradicionales como la alúmina (Al_2O_3). Este era un material ya conocido por los Romanos, al que denominaban (alumen) y con el paso del tiempo sus propiedades y estructura fueron estudiada por diversos autores como Torrey^[29], quien en 1822 analizó un fosfato de aluminio, descubierto por Deney en 1820, al cual denominó Gibbsita en honor al mineralogista norteamericano G. Gibbs. Gradualmente se fueron encontrando otras fases y estructuras como son la Bayerita, Nordstrandita, Bohemita, Diáspora, Corundum, etc.

Podemos considerar a la alúmina como uno de los óxidos con el mayor número de aplicaciones, ya que éstas van desde la fabricación de cerámicos refractarios, abrasivos, papel incombustible hasta productos medicinales; todo la anterior lo ha convertido en un material de gran interés para la ciencia.^[30-32] Los óxidos de aluminio son el resultado de la calcinación parcial o total de los precursores, a base de hidróxidos, que al ser sometidos a un tratamiento térmico dan origen a la formación de los óxidos de aluminio (Figura 2.1), dichos hidróxidos presentan una forma estequiométrica general de la forma: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde $0 \leq n \leq 1$ presentando diversas formas cristalográficas, en función de la temperatura a que sean tratados.

En la industria química y petroquímica, la alúmina ha sido tradicionalmente utilizada como un soporte catalítico y como catalizador,^[32-36] debido a la capacidad que se tiene para modificar y controlar sus propiedades texturales así como por su estabilidad química y térmica. Como ya se mencionó, pese a que la alúmina presenta propiedades catalíticas, éstas no siempre son las más adecuadas para ciertos procesos, por lo que es necesario incorporar una o más fases activas como níquel, platino y circonia (ZrO_2)

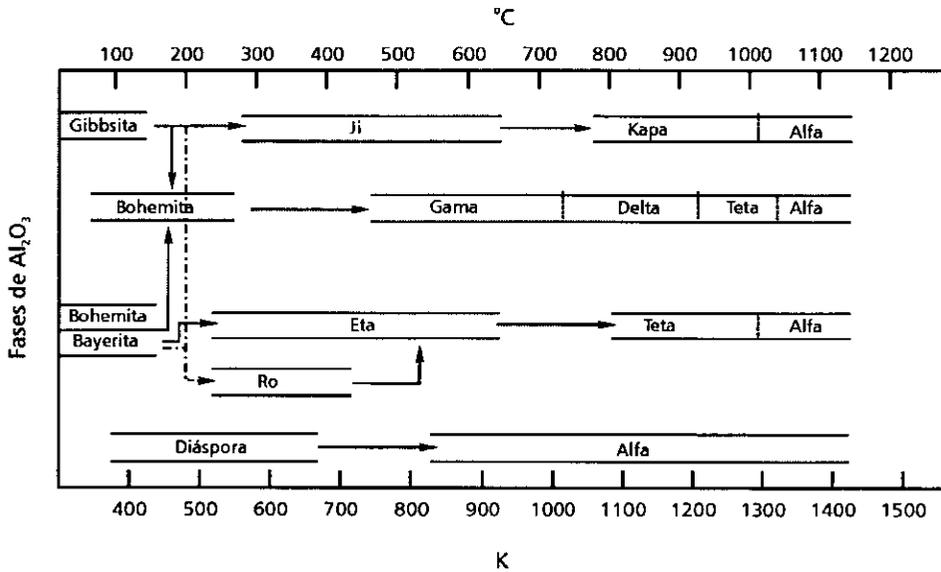


FIGURA 2.1 DIAGRAMA DE FASES DEL $Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$ PARA LAS ALÚMINAS

2.2 CIRCONIA.

La circonia, ZrO_2 , es un óxido binario de un elemento de transición que se ha venido estudiando intensamente en los últimos 65 años. La fase Baddeleyita (ZrO_2) fue descubierta por Hussak en Brasil en 1829 y poco después se le comenzó a utilizar como material refractario. En 1900 Nernst utilizó circonia sintética como material para iluminación incandescente. La Baddeleyita del Brasil es una de las fuentes más importantes de circonia natural, con 80 y 90% de ZrO_2 . Otros depósitos secundarios se encuentran en Kerala (India), New South West Wales (Australia) y Florida (USA.), pero en estos últimos casos se trata de fases tipo Circón ($ZrSiO_4$).

El óxido de circonio sometido a tratamientos térmicos presenta tres transformaciones de fase (Figura 2.2). Sin embargo se han presentado reportes que hacen referencia a fases metaestables de baja temperatura, dentro de las cuales se encuentra la fase tetragonal. Hasta 1993 se conocían ocho estructuras polimórficas. Actualmente la circonia es utilizada en electrónica, óptica, metalurgia, papel y catálisis.^[37-43]

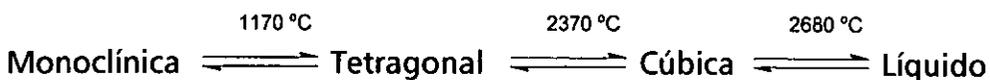


FIGURA 2.2 TRANSFORMACIONES DE FASE Y TEMPERATURA DE TRANSICIÓN DE ZrO_2

El ZrO_2 ha recibido una considerable atención como catalizador para su uso en diversas reacciones como la hidrogenación de hidrocarburos,^[44-46] cracking,^[47] deshidrogenación,^[48,49] hidrodesulfuración,^[50] etc. No obstante lo anterior, el ZrO_2 presenta un área específica baja con respecto a otros materiales empleados tradicionalmente en procesos de refinación y química fina, siendo más caro que otros óxidos como la alúmina o la sílice. Debido a lo anterior recientemente se han concentrado esfuerzos para lograr la estabilización y la dispersión de ZrO_2 en soportes con altas áreas específicas. La dispersión de ZrO_2 en Al_2O_3 presenta una rama interesante para el estudio ya que con ello se logra combinar las propiedades únicas del ZrO_2 con el área superficial alta, la estabilidad mecánica y el costo menor de la alúmina.

Los óxidos descritos son de gran importancia para la industria química y petroquímica, por sus propiedades texturales controlables, pureza química, resistencia mecánica y térmica. Se trata de materiales especiales y complejos constituidos a su vez por elementos bien conocidos, caracterizados y utilizados ampliamente, pero una vez que estos óxidos son mezclados entre sí se obtienen sistemas con propiedades que no han sido estudiados exhaustivamente.

Algunos estudios enfocados a la preparación del sistema binario ZrO_2/Al_2O_3 están reportados,^[11,28] y muestran que el método convencional de impregnación de Al_2O_3 con una solución acuosa de nitrato de circonio da lugar a la formación de partículas muy grandes (> 100 nm) dejando una parte de la superficie de la matriz de alúmina sin cubrir. En la síntesis de ciertos óxidos también se han empleado alcóxidos de ZrO_2 , con el fin de evitar la formación de partículas grandes de ZrO_2 , pero no es claro como lograr un recubrimiento o una alta dispersión del ZrO_2 sobre la alúmina.^[18,51,52]

2.3 MATERIALES COMPUESTOS.

De forma muy general se considera que los materiales compuestos son aquellos materiales multifase que presentan una proporción significativa de propiedades de las fases presentes, tal que a partir de una adecuada combinación de éstas es posible controlar las propiedades físicas y químicas del material compuesto que se obtenga.

Muchos de los materiales compuestos están constituidos por tan sólo dos fases; una a la que se denomina **Matriz**, la cual es continua y rodea a la otra fase, a la que casi siempre se denomina como **Fase Dispersa**. Es pertinente aclarar que en el presente trabajo la Al_2O_3 representa la matriz, pero, a diferencia de lo definido anteriormente, ésta se encuentra rodeada por la fase dispersa constituida por la ZrO_2 (Fig. 2.3). Esto nos lleva a dos situaciones:

- 1) Cuando la Matriz es agregada a la Fase Dispersa.
- 2) Cuando a la Matriz se le agrega la Fase Dispersa.

En ambos casos las propiedades finales que exhiba el material compuesto serán dependientes de las propiedades de las fases constituyentes iniciales, sus cantidades relativas, geometría, distribución, tamaño y orientación de la fase que sea agregada a la otra.

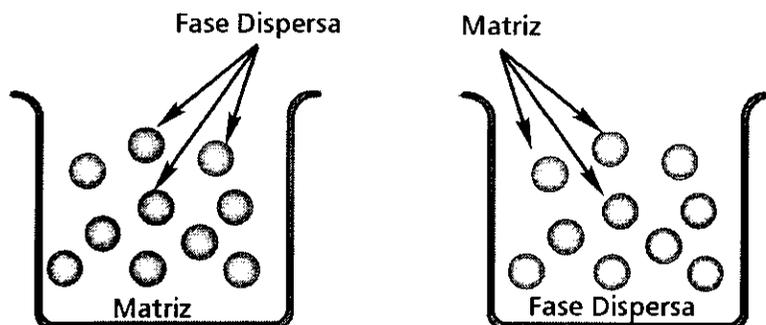


FIGURA 2.3 DIFERENCIA ENTRE LA MATRIZ Y LA FASE DISPERSA COMO CONSECUENCIA DE LA FORMA DE INCORPORACIÓN DE UNA EN LA OTRA.

2.4 RECUBRIMIENTOS.

El recubrimiento permite modificar las propiedades físicas y químicas de superficie. Cuando se aplica un recubrimiento cierta cantidad del material que se emplea para tal fin logra penetrar al interior de la matriz en que se adsorbe y en las zonas donde entran en contacto se forma una interfaz. Esta interfaz es uno de los puntos críticos del proceso, ya que las diferencias muy sutiles en factores tales como el coeficiente de dilatación térmica entre la matriz y la fase dispersa pueden ocasionar la fractura, y en ocasiones, el desprendimiento del recubrimiento

2.4.1 RECUBRIMIENTOS Y PELÍCULAS DELGADAS.

Los recubrimientos en forma de películas delgadas, por lo general, son empleados para lograr uno o más de los siguientes objetivos:

- a) Proteger o Pasivar superficies.
- b) Incrementar o Disminuir la reactividad química.
- c) Alterar la conductividad de una superficie.
- d) Proporcionar una mayor durabilidad mecánica y resistencia al choque térmico.

Esto ha dado lugar a la creación de muy diversos métodos para el depósito de películas delgadas^[15-17,53] como son; Depósito Electroquímico, RF-Sputtering, Depósito Químico en Fase Vapor (CVD), etc donde muchas de ellas se emplean para recubrir sustratos planos, continuos y uniformes. Así pues esta área en particular ha presentado avances y logros importantes y numerosos.^[54,55]

Ahora bien, ¿qué ocurre cuando el sustrato presenta una geometría regular o irregular?. Si pensamos que el sustrato no es continuo, sino que más bien está constituido por partículas entonces el problema se complica y muchas de las metodologías antes mencionadas no pueden ser adaptadas de una forma simple para lograr un recubrimiento uniforme y continuo sobre este tipo sustratos, teniendo entonces que buscar métodos alternos para lograr nuestros objetivos.

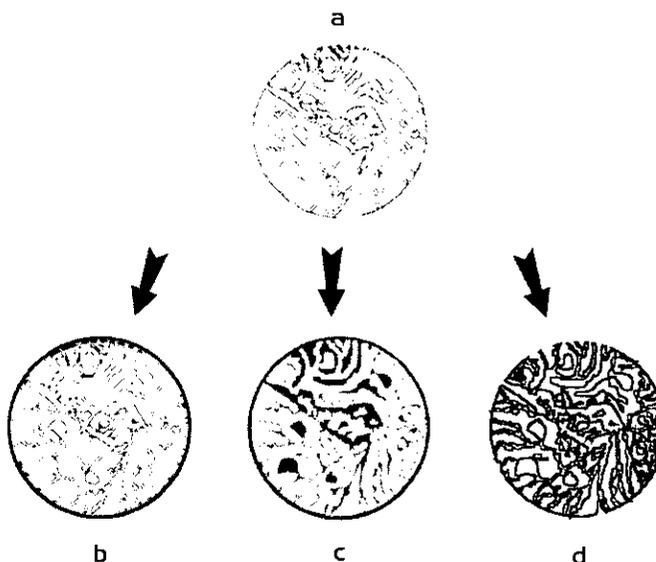
2.4.2 RECUBRIMIENTOS Y PARTÍCULAS.

La finalidad de recubrir un sustrato formado por un conjunto de partículas de tipo cerámico, metálico o polimérico, es obtener, en forma controlada, características superficiales diferentes a las que presenten los núcleos o matrices sobre los cuales será depositado el recubrimiento.

Como un ejemplo de lo anterior se tiene el caso de lo que ocurre en el área de catálisis, donde para ciertos procesos de refinación se requiere de un material que presente las mejores propiedades texturales (área, tamaño y volumen de poro), propiedades catalíticas óptimas (estabilidad, actividad y conversión), así como una geometría bien determinada, que tenga un costo de fabricación relativamente bajo. Esto es difícil de obtener si se desea emplear materiales constituidos por una sola fase química y se facilita al producir un material constituido por más de una fase química, con el empleo de una matriz con la geometría y propiedades texturales adecuadas, para posteriormente depositar sobre ella las fases activas necesarias para proporcionar las propiedades catalíticas óptimas.

En ocasiones las partículas que se desea recubrir presentan alta porosidad, la que obedece a fines bien determinados, por lo que es deseable que esta no se pierda. En estos casos el material que actúe como recubrimiento debe seguir el perfil o contorno del sustrato, conservando lo mejor posible las propiedades texturales de la partícula. Esto se muestra de forma esquemática en la Figura 2.4.

FIGURA 2.4. SE ILUSTRAN EL RECUBRIMIENTO DE UNA PARTÍCULA POROSA (a) DE DOS FORMAS NO MUY ADECUADAS (b Y c), POR LO QUE SE PIERDEN LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y MIENTRAS QUE AL HACERLO DE UNA FORMA ADECUADA (d) EL RECUBRIMIENTO SIGUE EL PERFIL DE LA SUPERFICIE SIN AFECTAR CONSIDERABLEMENTE SUS PROPIEDADES TEXTURALES.



Es necesario, por lo tanto, determinar la forma en que el material o materiales que constituyan el recubrimiento logren penetrar hacia el interior del cuerpo de la matriz, ya que a diferencia de los materiales muy compactos o con muy baja porosidad la superficie a recubrir se encuentra tanto en el exterior como en el interior de la partícula.

2.4.3 USO Y FORMACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Los recubrimientos pueden producirse en una amplia variedad de materiales como pueden ser los materiales poliméricos, cerámicos u orgánicos. A su vez la microestructura y las propiedades de estos recubrimientos pueden variarse de muy diversas maneras, permitiendo el diseño de nuevos sistemas con propiedades únicas, que en algunos casos, no podrían obtenerse de manera simultanea en materiales convencionales.

PROPIEDAD DEL RECUBRIMIENTO	APLICACIÓN
Eléctrica	Aislante
	Conductor
	Semiconductor
	Superconductor
Piezoeléctrico	Piezoeléctrico
	Discos de almacenamiento
	Memorias
	Herramientas de corte
Magnética	Material abrasivo y de desgaste.
	Corrosión
Mecánica	Catalizadores
	Barreras o inhibidores de difusión.
	Aislantes térmicos
Química	Filtros
	Guías de onda
Térmica.	Discos de memoria
	Capas antireflejantes
Óptica	

TABLA 2.1 SE ENLISTA ALGUNAS DE LAS PROPIEDADES ASÍ COMO ALGUNAS DE LAS APLICACIONES PARA LOS QUE SE EMPLEAN LOS RECUBRIMIENTOS, LO QUE MUESTRA LA GRAN VERSATILIDAD DE ESTOS.

Por otro lado el empleo de técnicas alternas para la formación de películas delgadas, sobre sustratos planos, permite su aplicación sobre sustratos con tamaños y geometrías muy variadas, ganando adicionalmente la capacidad de crear capas con espesores a escala atómica o de cientos de micras de espesor.

Para lograr lo anterior, es necesario tener un control de los parámetros físicos y químicos involucrados en los métodos de síntesis de los recubrimientos y además cumplir con cuatro requisitos primordiales, a saber:

- Uniformidad
- Continuidad
- Control del Espesor
- Morfología Controlada

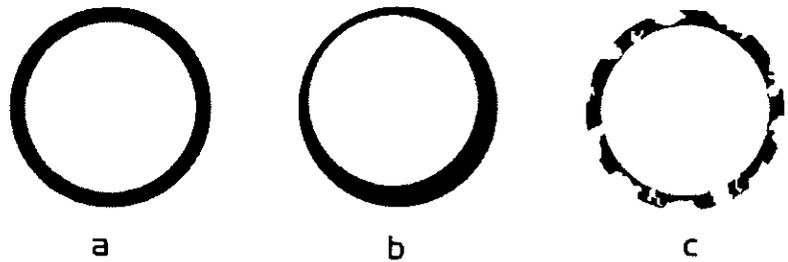


FIGURA 2.5 ILUSTRACIÓN DE UNA PARTÍCULA CON UN RECUBRIMIENTO QUE CUMPLE CON LOS CUATRO OBJETIVOS DE UN RECUBRIMIENTO (A) Y DOS CASOS DONDE NO HAY CONTROL DE LA UNIFORMIDAD (B) Y DE LA CONTINUIDAD (C).

De manera muy amplia, podemos decir que en los métodos alternos se pueden seguir tres pasos o etapas para la formación de recubrimientos:

1) Formación o Selección del Substrato.- En ocasiones el sustrato a recubrir podrá ser adquirido de forma comercial, los más comunes son de alúmina, sílice, carburo, nitruro de aluminio o titania, quedando, entonces, sólo decidir cuales características físicas y químicas, de las proporcionadas por el fabricante, serán las que cumplan con nuestras necesidades particulares; es decir, la fase cristalográfica, composición química, área específica, tamaño y geometría, entre otras. Si por el contrario, el sustrato que se necesita no se encuentra disponible de forma comercial, debe ser sintetizado, será entonces necesario determinar si puede o no ser formado durante el mismo proceso de formación del recubrimiento.

2) Preparación o activación del Substrato.- No obstante que se han mencionado las ventajas de los métodos alternos para la formación de recubrimientos, en ocasiones será necesario realizar un tratamiento previo de la superficie del sustrato para lograr una mayor adherencia o afinidad entre el sustrato y el recubrimiento. Así de forma tradicional para este fin se han empleado los tratamientos térmicos y mecánicos que involucran tiempo y costos adicionales para lograrlo, pero, como más adelante en este capítulo se describirá, el empleo de métodos químicos puede ser más efectivo teniendo además otras ventajas adicionales.

3) Incorporación y Formación del Recubrimiento.- Este paso es el que da su nombre a las diversas metodologías empleadas para recubrir, entre ellas: A Polimerización in situ por suspensión, Reducción química, Recubrimiento por dispersión, Procedimiento en fase de aerosol, Sol-Gel, etc. ^[56-61] Así mismo estas metodologías tienen sus bases en dos procedimientos generales.

• **Procedimiento Químico en Solución o Disolución.** El procedimiento consiste en colocar en un recipiente las partículas o substratos ya activados y suspenderlos en un solvente para posteriormente incorporar el elemento o elementos químicos que formarán el recubrimiento. También es factible agregar primero los elementos químicos al solvente y adicionar posteriormente los substratos. Sobra decir que en este punto ya se ha determinado la concentración, tipo de reactivo y tiempo necesarios para formar el recubrimiento que se desea. Durante la etapa de adición es que las condiciones de síntesis deberán ser controladas cuidadosamente para evitar que algún tipo de reacción química no deseada pueda llevarse a cabo.

Por otro lado, la selección del solvente es muy importante ya que éste deberá actuar solamente como un medio y no como un reactivo, con lo cual el elemento o elementos químicos que darán lugar a la formación del recubrimiento serán atraídos de forma selectiva por los substratos que se encuentran a su vez suspendidos en el mismo solvente; permitiendo que la quimisorción de los elementos químicos por la superficie de los substratos sea esencialmente uniforme.

No obstante lo anterior, el solvente puede ser seleccionado para que además de medio de dispersión actúe como un agente promotor de la afinidad entre el substrato y los compuestos químicos que en él se encuentran. Finalmente la forma en como se logra homogeneizar las mezclas antes descritas es empleando un agitador mecánico o una bomba peristáltica, esto se muestra esquemáticamente en la Figura 2.6.

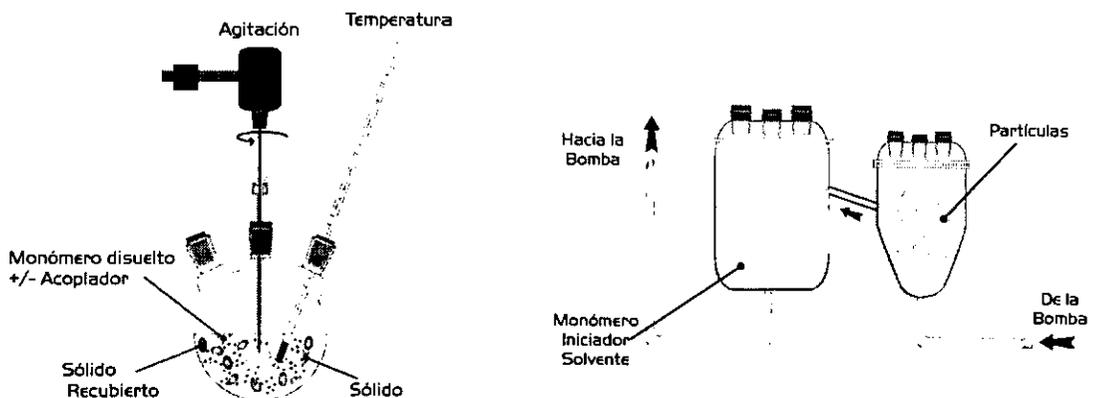


FIGURA 2.6 DOS MANERAS ALTERNAS PARA LA INCORPORACIÓN DE RECUBRIMIENTOS EMPLEANDO EL MÉTODO QUÍMICO EN SOLUCIÓN O DISOLUCIÓN. EL PRIMERO MÁS ADECUADO PARA PARTÍCULAS MENORES A 100 μm Y EL SEGUNDO PARA AQUELLAS CON TAMAÑOS MAYORES A 200 μm .

• **Procedimiento Químico en Fase de Aerosol.** Este procedimiento permite formar y recubrir partículas muy pequeñas del orden de 0.5 a 7.0 μm de diámetro, el procedimiento se lleva a cabo en una cámara o conjunto de cámaras, un pulverizador, etapas de mezclado de vapores, cámaras de reacción y un recolector de partículas (Figura 2.7).

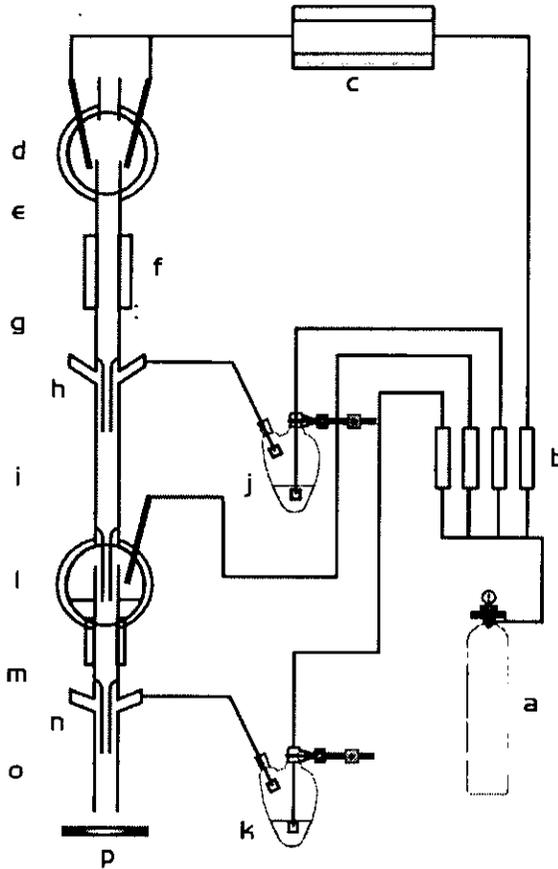


FIGURA 2.7 ESQUEMA DE UN DISPOSITIVO PARA LA FORMACIÓN Y RECUBRIMIENTO DE PARTÍCULAS EN FASE AEROSOL. LAS GOTAS FORMADAS EN LOS PASOS D-G SE TRANSFORMAN EN PARTÍCULAS SÓLIDAS EN H-I PARA LUEGO SER RECUBIERTAS Y RECUPERADOS EN LOS PASOS L-P.

La formación de gotas puede llevarse a cabo mediante la pulverización o dispersión de un líquido, o bien empleando métodos de evaporación-condensación. Es necesario para esto último que el líquido o líquidos a emplearse presenten presiones de vapor adecuadas. El tamaño y distribución de las gotas se controla o determina por las condiciones inherentes al método seleccionado para formarlas.

Una vez formadas las gotas, estas son transportadas mediante el gas de arrastre hasta una primera cámara de mezclado donde las gotas entraran en contacto con un reactivo previamente pulverizado, pudiendo ser éste un alcóxido o un monómero en fase vapor el cual es inyectado en la cámara, donde es adsorbido en la superficie de las gotas presentes en el gas de arrastre. Una vez ocurrido lo anterior el conjunto pasa a una cámara de reacción en la cual se tiene un co-reactante o iniciador de reacción, también en fase vapor, que al entrar en contacto con el reactante adsorbido en la superficie de la gota da lugar a la formación de un primer recubrimiento.

De forma similar y mediante etapas posteriores de incorporación de reactantes y sus respectivas condensaciones es posible depositar diferentes recubrimientos sobre los previamente formados, para finalmente pasar a una etapa de hidrólisis o inhibidora de la reacción y obtener de esta forma un sólido constituido por diversos estratos o capas.

Para finalizar se debe decir que, al igual que todos los métodos que existen para la preparación de cualquier tipo de material, los métodos aquí descritos presentarán ventajas y desventajas. Así de acuerdo con Larry L. Hench al hacer referencia al "boom" de los métodos por Sol-Gel^[62]: "Una aplicación puede ser considerada exitosa, si esta es la única aplicación posible o es tan buena o mejor que aquella a la que reemplaza".

Lo anterior puede decir que algunas de las ventajas de los métodos químicos para la formación de recubrimientos son:

-
1. Aplicable en sustratos con morfologías, geometrías y tamaños muy variados
 2. Alta pureza a partir de las materias primas.
 3. Se puede trabajar con materiales y reactivos que en otras condiciones no serían compatibles o miscibles entre sí.
 4. Reducción de costos en la preparación de los sustratos.
 5. No se requiere del empleo de altos vacíos para la incorporación del recubrimiento
-

2.5 PREPARACIÓN O ACTIVACIÓN DE LA SUPERFICIE.

Los procedimientos y métodos descritos se basan en la adsorción o incorporación de un elemento químico sobre la superficie de un material en fase condensada o en estado sólido, aunque no se ha mencionado la estabilidad y la coagulación de partículas en solución. Este tópico tiene una importancia tal que, en áreas como la química de coloides se desarrollan importantes estudios al respecto.^[63-66] La superficie de los óxidos metálicos presenta propiedades tales que es posible que procesos de protonación o deprotonación puedan llevarse a cabo como en el caso que se ilustra a continuación.^[67]



La superficie de los óxidos metálicos presenta propiedades tales que es posible que procesos de protonación o deprotonación puedan llevarse a cabo como en el caso que se ilustra a continuación.^[67]

La superficie hidratada de un óxido metálico presenta propiedades de intercambio iónico o protonación, determinadas por el elemento metálico presente en el óxido, la carga superficial neta del óxido^[68] y el pH de la solución de inmersión. Esto último, da como resultado que la superficie de un óxido pueda actuar como una base o como un ácido de Brönsted en función del valor del pH de la solución en que se encuentre inmerso; permitiendo que los óxidos se comporten como intercambiadores de cationes en ambientes que den lugar a cargas superficiales netas negativas, mientras que, por otro lado, actuarán como intercambiadores de aniones en ambientes que den lugar a cargas superficiales netas positivas.

Un índice de referencia conveniente para determinar la tendencia de una superficie para tornarse positiva o negativa como una función del pH es aquella en donde a un cierto valor de pH la carga superficial neta será cero, siendo este valor el **Punto de Carga Cero (PCC)**. Además existe otro valor de pH que nos permite caracterizar a un óxido y este es el

Punto Isoeléctrico (PIE) que corresponde a aquella condición en la cual puede observarse de forma electroforética una inversión de la carga superficial del óxido.

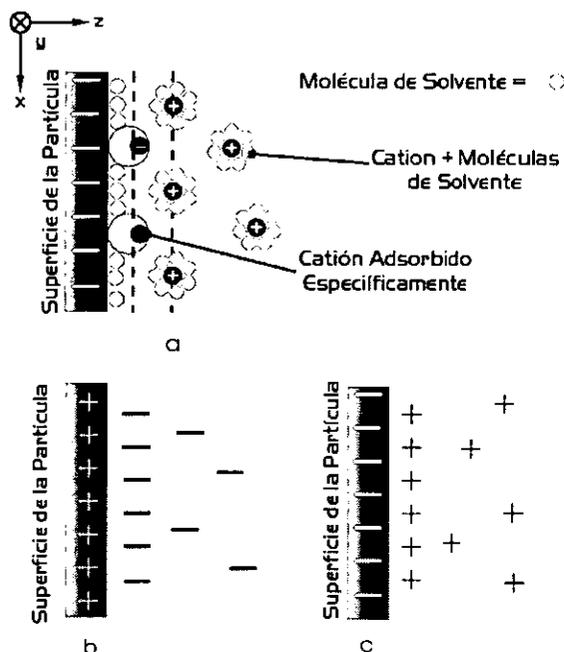


FIGURA 2.8 ILUSTRACIÓN DE CÓMO SE ORIENTAN LAS ESPECIES CARGADAS EN LA INTERFAZ DE LA SUPERFICIE CARGADA DE UNA PARTÍCULA. ILUSTRACIÓN DE LA DOBLE CAPA EN LA REGIÓN INTERFACIAL PARA EL CASO DE UNA PARTÍCULA CON SUPERFICIE CARGADA NEGATIVAMENTE (a) POR OTRO LADO EN (b) SE ILUSTRAN UNA SUPERFICIE CARGADA POSITIVAMENTE INTERACTUANDO CON ESPECIES CARGADAS NEGATIVAMENTE Y EN (c) SE MUESTRA EL CASO CONTRARIO.

Como ya se mencionó la superficie hidratada de los óxidos metálicos puede realizar intercambio iónico y presentar además una tendencia hidrofílica; es decir, la superficie del sólido adsorbe fácilmente moléculas de agua, formándose capas unidas por enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals, esto se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.8.

En la Figura 2.8a puede apreciarse la existencia de una doble capa sobre la superficie de la partícula en la cual los iones o moléculas polares se encuentran orientadas de acuerdo con las características de sus cargas. Si la superficie de la partícula se encuentra cargada positivamente (Fig. 2.8b), la orientación de las moléculas o iones tendrá el polo negativo apuntando hacia la superficie de la partícula, ocupando así las regiones más cercanas a la superficie cargada. En la Fig. 2.8c se puede visualizar el efecto contrario en que las especies cargadas positivamente se encuentran orientadas en la región más cercana a la superficie, ahora cargada negativamente.

El límite hasta el cual la doble capa eléctrica se extiende más allá de la superficie de la partícula depende de la densidad de carga de esta última. La teoría de Gouy-Chapman^[68] determina como, el potencial eléctrico y la distribución de las especies cargadas en la solución varían como función de la distancia a la interfaz cargada, permitiendo desarrollar una relación entre la densidad de carga superficial y el potencial de la superficie. Estas relaciones permiten analizar cómo la atracción o repulsión entre partículas depende de la naturaleza y concentración de las especies cargadas que se encuentran en la solución así como de la temperatura.

2.5.1 TEORIA DE GOUY-CHAPMAN.

En los sistemas coloidales las interacciones entre dos partículas cargadas determinan si las partículas se asociarán en forma de aglomerados o se repelerán unas a otras y permanecerán en suspensión.

A continuación se desarrolla un tratamiento matemático que permite entender la importancia de las interacciones electrostáticas en las interfaces de tipo sólido-líquido; para iniciar esto se partirá de la ecuación de Poisson (Ec. 2.1), la cual permite establecer una relación entre el potencial eléctrico Φ y la densidad de carga ρ .

Donde ∇^2 es un operador que representa a $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$, ϵ_r es la permitividad dieléctrica de la solución, y ρ es la densidad de carga (obtenida como resultado de la suma de todas las cargas).

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{\rho}{\epsilon_r} \quad (2.1)$$

La densidad de carga por unidad de volumen ρ en cualquier punto en la solución se expresa como (2.2):

$$\rho = \sum_i z_i e \cdot c_i^* \quad (2.2)$$

Donde z_i es la valencia del ión multiplicada por ± 1 , de acuerdo con su signo, y c_i^* es la concentración local de las especies cargadas del tipo i . La densidad de carga de la solución no puede ser asociada con un conjunto de cargas fijas debido a que en la solución la especies cargadas están moviéndose libremente como respuesta a los campos eléctricos. Así mismo, deben hacerse consideraciones para el caso interacciones electrostáticas reciprocas que favorezcan un arreglo ordenado y localizado de especies cargadas.

El factor Boltzman nos expresa el compromiso entre el orden y el desorden molecular, así para las especies cargadas en una solución, la energía electrostática para un potencial dado esta representada por $z_i e \Phi$, entonces el factor de Boltzman toma la forma (2.3):

$$c^* = c_{i0}^* \exp\left(-\frac{z_i \cdot e \cdot \Phi}{kT}\right) \quad (2.3)$$

En este caso c_{i0}^* es la concentración de especies cargadas cuando el potencial $\Phi=0$.

Cerca de las superficies cargadas positivamente el potencial Φ es positivo ($\Phi>0$), mientras que en las cercanías de las superficies cargadas negativamente este tiene un valor negativo ($\Phi<0$).

Si se combinan las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3) se obtiene la ecuación de Poisson-Boltzman que tiene la forma presentada por (2.4):

$$\epsilon_r \epsilon_0 \frac{d^2 \Phi}{dz^2} = -\sum_i z_i e c_{i0}^* \exp\left(\frac{-z_i e \Phi}{kT}\right) \quad (2.4)$$

Esto expresa a $\nabla^2 \Phi$ en términos de la dirección normal (z) a la superficie de la partícula, tal y como se ilustra en la Figura 2.6a.

El cambio en el potencial en función de su distancia a partir de la superficie de la partícula esta dado por la ecuación 2.5:

$$\Phi(z) = \frac{2kT}{ze} \ln \left(\frac{1 + \Gamma_0 \exp(-\kappa z)}{1 - \Gamma_0 \exp(-\kappa z)} \right) \quad (2.5)$$

Donde Γ_0 contiene el potencial de superficie Φ_0 de acuerdo con la ecuación 2.6:

$$\Gamma_0 = \frac{\exp\left(\frac{ze\Phi_0}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\Phi_0}{2kT}\right) + 1} \quad (2.6)$$

Mientras que la cantidad $\frac{1}{\kappa}$ es la longitud de apantallamiento de Debye y tiene la forma de la ecuación 2.7:

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{\sum_i (z_i e)^2 c_{i0}^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

Donde ϵ_r y ϵ_0 son la permitividad dieléctrica del solvente y el vacío respectivamente. Cuando la longitud de apantallamiento es grande (κ pequeña), el potencial de repulsión se extiende más allá de la superficie de la partícula, mientras que cuando se tiene una longitud de apantallamiento pequeña (κ grande), la fuerza repulsiva se encuentra muy próxima a la superficie de la partícula.

En la ecuación (2.5) cuando $\Gamma_0=0$, entonces $\Phi_0=0$ y cuando $\Gamma_0 \rightarrow 1$ comienza a crecer entonces Φ_0 . El resultado obtenido de la ecuación (2.5) es tal que el potencial electrostático varía exponencialmente con la distancia desde la superficie de una partícula cargada a una rapidez determinada por κ .

2.5.2 PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LA γ -ALÚMINA.

Muchos han sido los grupos que han estudiado de forma por demás extensa los óxidos de aluminio, así como los sistemas de materiales compuestos de los que parte^[69-76] siendo uno de los trabajos más importantes el realizado por B. Cornelius Lippens^[30] y más recientemente el de Wefers y Misra.^[77]

La estructura de la γ -alúmina se encuentra íntimamente relacionada con aquella presentado por la espínela (MgAl_2O_4), teniendo ésta una celda unitaria de tipo cúbico con 32 átomos de oxígeno, 16 de aluminio y 6 de magnesio, en donde cada ion de Mg^{2+} ocupa las posiciones tetraédricas y los iones Al^{3+} ocupan las octaédricas^[76] (Figura 2.9).

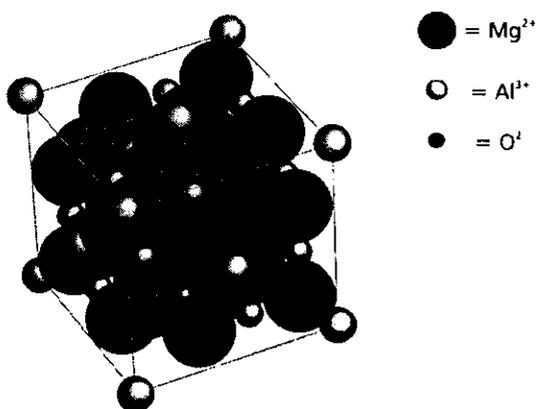


FIGURA 2.9 ARREGLO Y EMPAQUETAMIENTO DE ÁTOMOS EN UNA CELDA UNITARIA PARA UNA ESPÍNELA DE MgAl_2O_4 .

Todas las γ -alúminas contienen una cantidad variable de agua, pero ésta no se encuentra en forma de moléculas aisladas de H_2O sino como grupos OH.^[78-79] De acuerdo con las mediciones realizadas, al menos una parte de estos grupos OH se encuentra presente en la red cristalina. En algunas ocasiones una parte del agua que es adsorbida por la muestra se incorpora en la red cristalina en forma de grupos OH. De Boer y Houben^[80] suponen que la composición de la γ -alúmina es de $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Al}_8[\text{H}_4\text{Al}_{12}]\text{O}_{22}$ la cual es análoga a la de la Espínela de Li descrita por Kordes^[81], representada por $\text{Al}_8[\text{Li}_4\text{Al}_{12}]\text{O}_{32}$. La estructura cristalográfica de la γ -alúmina esta presente a partir de los 450°C , conservándose así hasta alcanzar temperaturas de 775°C , donde se transforma en δ -alúmina.

Cuando una superficie o interfaz se coloca en una solución, esta puede cargarse como consecuencia de dos mecanismos:

- **Ionización Superficial.** Consiste en disociar los iones de la superficie de la partícula y hacerlos difundir hacia la superficie de la fase adjunta.
- **Adsorción Preferencial.** Aquí una de las especies iónicas es adsorbida en la superficie de la partícula con la cual se reduce o neutraliza la carga electrostática en ese sitio.

En ambos casos el desorden, iónico intrínseco o defectos intrínsecos dan lugar a que la superficie se cargue (no obstante la carga en la superficie debida a estos defectos intrínsecos es insignificante). Así la reactividad superficial de la alúmina se desarrolla conjuntamente con la carga resultante de la estequiometría, estructura y textura del material, pero para una morfología y composición dada, las cargas en la superficie son un resultado de los grupos quimisorbidos y específicamente adsorbidos.

La mayor contribución a las propiedades superficiales de las alúminas, en general, es la naturaleza química de los grupos superficiales. Se han llevado a cabo grandes esfuerzos^[76] para entender la adsorción en la alúmina como una consecuencia de la contribución de sitios superficiales específicos. En condiciones normales la alúmina presenta una superficie oxhidrilada con capas adicionales de agua adsorbida como se muestra más adelante.

La Figura 2.10a representa la superficie idealizada de una alúmina que contiene agua quimisorbida. En este estado la alúmina no es activa para poder llevar a cabo cualquier tipo de reacción química, pero cuando el agua superficial se remueve mediante el empleo de métodos térmicos o químicos, la reactividad superficial se mejora debido a que ahora los sitios oxhidrilo pueden ser usados para llevar a cabo reacciones de tipo superficial (Fig. 2.10b).

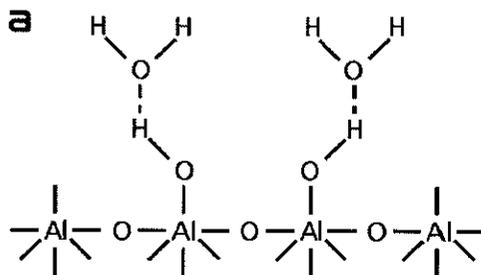
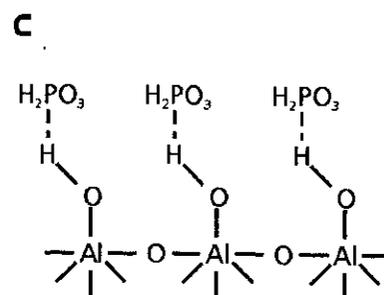
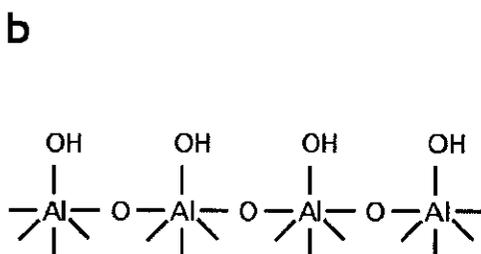


FIGURA 2.10 SUPERFICIE IDEALIZADA DE ALÚMINA EN LA CUAL SE MUESTRA EL AGUA ADSORBIDA (a) Y LOS GRUPOS Y HIDROXI (b). POR OTRO LADO UNA MOLÉCULA ESPECÍFICAMENTE ADSORBIDA (c) PUEDE INTERACTUAR A TRAVÉS DE UN PAR DE ELECTRONES DANDO LUGAR A UNA CAPA INTERFACIAL QUE PERMITIRA UNA MEJOR INTERACCIÓN ENTRE LA SUPERFICIE DE LA ALÚMINA Y ALGUN MATERIAL O PARTÍCULA QUE SE DESE INCORPORAR EN LA SUPERFICIE DE ELLA.



Una alúmina completamente desoxhidrilada presenta mayor reactividad superficial, pero ésta es difícil de lograr, debido a los anillos altamente tensionados los cuales en condiciones normales presentaran una tendencia a reaccionar con los elementos presentes en el medio ambiente. Como se mencionó previamente, esto se puede lograr empleando métodos térmicos para activar la superficie pero requiere en ocasiones de una temperatura excesiva que puede afectar las propiedades físicas del sustrato. Así al emplear métodos químicos alternos se podrá proporcionar un cambio significativo en la naturaleza de la superficie del sustrato o partícula, sin alterar las propiedades físicas del mismo, en condiciones mejor controladas. Estas razones son las que hacen a los métodos químicos, en ocasiones, más adecuados.

Así en el caso de la α -alúmina cuando se logra introducir pequeñas cantidades del anión fosfato ($H_2PO_4^{-1}$, 5×10^{-6} mol%), se logra cambiar su punto isoeléctrico de 4 a 5 unidades de pH, por otro lado si se emplea un anión sulfato (SO_4^{-2} , 3×10^{-4} mol%), el cambio del punto isoeléctrico es de 3 a 6 unidades de pH.

Cabe recordar que la desoxhidrilación^[81-84] de las superficies da como resultado la obtención de puntos isoeléctricos a pH más ácidos, lo que indica que el origen de la carga en la superficie de una partícula es atribuible a varios mecanismos posibles, como son:

- 1) Adsorción específica de iones en sitios que de otra manera serían neutros.
- 2) Adsorción de moléculas polares (tales como agua), con la subsecuente adsorción de iones.
- 3) Adsorción débil de iones al inducir la polarización del sustrato.

La adsorción específica se emplea para denotar cualquier tendencia hacia interacciones electrostáticas simples, solamente, como ha sido el caso para la alúmina. La adsorción específica de ciertas especies aniónicas en alúmina puede dar lugar a alteraciones en las características de la carga superficial de modo que pueda semejar a un adsorbato.

Finalmente la habilidad para seleccionar un adsorbato con ciertas propiedades puede ser un método para modificar las características superficiales existentes en la alúmina. En la Figura 2.10c se muestra de forma general una interacción débil a partir de especies poliatómicas (anión), interconectadas a través de pares ión-electrón, con los grupos superficiales de la alúmina. Así que en su momento una capa de este adsorbato actuará como un agente de acoplamiento o enlace permitiendo promover (para este caso en particular), la interacción partícula-partícula.

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 SÍNTESIS.

El método empleado para incorporar y generar los recubrimientos de ZrO_2 sobre la matrices esféricas de $\gamma-Al_2O_3$ (Discovery DD-431) es el **Procedimiento Químico en Solución o Disolución**, en el cual las matrices de $\gamma-Al_2O_3$ son agregadas a una **Solución de Activación** que consiste en una solución diluida de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4 , Merck, 95%) o de Ácido Trifluorometansulfónico, denominado también como Ácido Triflico, (CF_3SO_3H , Aldrich, 99%); el conjunto se mantiene en agitación suave durante un tiempo dado, y las matrices de Alúmina son secadas en estufa al vacío. Una vez secas, las matrices son colocadas en la **Solución de Depósito**, constituida por Acetonitrilo anhidro (CH_3CN , Fischer, 99.8%) y Tetracloruro de Zirconio ($ZrCl_4$, Aldrich, 99.9%); nuevamente el conjunto se deja agitando a una velocidad moderada y al término de un cierto tiempo las matrices con el Zr incorporado son tratadas térmicamente en atmósfera de O_2 . El procedimiento anterior se muestra gráficamente en la figura 3.1.

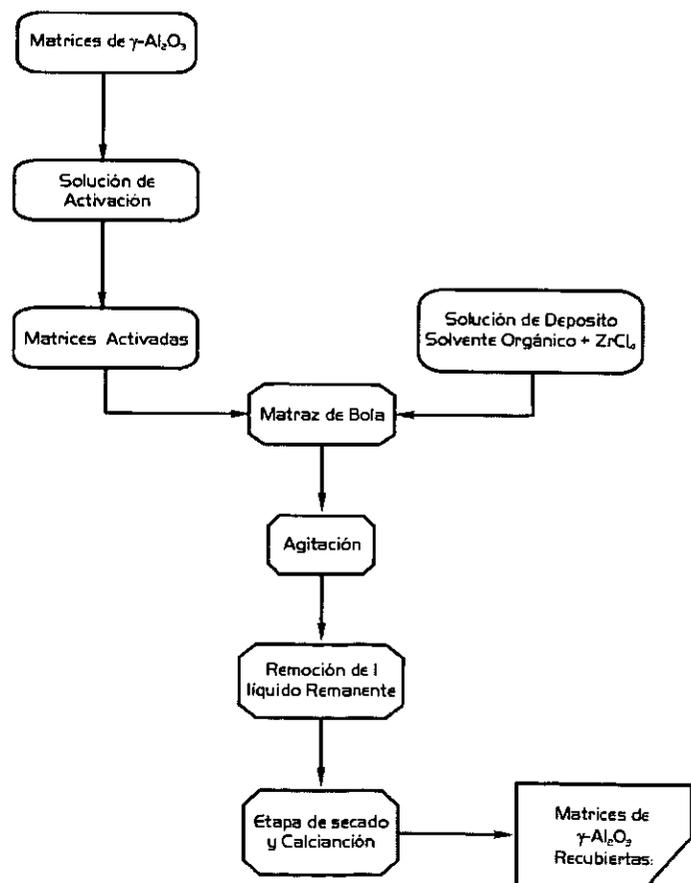


FIGURA.3.1 DIAGRAMA DE FLUJO EN EL QUE SE REPRESENTA DE FORMA GENERAL EL MÉTODO DE SINTESIS GENERAL EMPLEADO PARA LA OBTNEICO DE LAS MATRICES RECUBIERTAS

El método descrito implicara la necesidad de determinar de una serie de variables que permitan optimizar la incorporación y formación de los recubrimientos de ZrO_2 sobre las matrices de $\gamma-Al_2O_3$, generándose así una serie de Etapas Experimentales en las que sus efectos sobre la estructura y distribución de ZrO_2 que se consideran son:

- a).- Tipo de ácido presente en la Solución de Activación.
- b).- Concentración del ácido en la Solución de Activación.
- c).- Tiempo de inmersión en la Solución de Activación.
- d).- Tiempo de Secado.
- e).- Concentración de Zr en la solución de Deposito.
- f).- Tiempos de inmersión de las matrices de $\gamma-Al_2O_3$ en la Solución de Deposito.
- g).- Tipo de Tratamiento térmico (Tabla 3.1 y Fig. 3.2).

A continuación se indica la nomenclatura de los diferentes materiales obtenidos.

$$xSSv - yZrw - Pn$$

Donde x indica la concentración de la solución de activación, SS es el tipo de ácido empleado para la solución de activación, v tiempo de inmersión de los substratos en la solución de activación, y es la concentración de circonio en la solución de depósito, Zr indica que el material de depósito es circonio, w es el tiempo que las matrices son sumergidas en la solución de depósito y Pn el tipo de tratamiento térmico utilizado.

Durante el desarrollo de este trabajo, se emplearon dos tratamientos térmicos denominados Prog① y Prog② (Tabla 3.1). Ambos procesos se hacen e atmósfera oxidante.

Durante el Prog① la muestra se lleva de forma paulatina de temperatura ambiente hasta 120°C permaneciendo ahí durante un tiempo dado, después se continúa hasta una temperatura máxima de 675°C, la que se mantiene por un intervalo de cuatro horas (Fig. 3.2). En el caso del Prog② el horno se lleva hasta la temperatura final de calcinación (675°C), y sólo entonces la muestra es colocada en el horno por 45 min, al cabo de los cuales se retira y se deja enfriar hasta temperatura ambiente(Fig. 3.3).

Tabla 3.1 SE PRESENTAN LAS CONDICIONES BAJO LAS CUALES ES LLEVADO ACABO CADA UNO DE LO TRATAMIENTOS TÉRMICOS MENCIONADOS EN LAS TABLAS DE SÍNTESIS DE LAS ETAPAS EXPERIMENTALES

Designación	1ª Rampa		2ª Rampa		Atmosfer
	Velocidad	Temp. Inc. - Fin.	Velocidad	Temp. Inc.-Fin.	
	[°/min]	[°C]	[°/min]	[°C]	
Prog①	5	24-120	5	120-675	oxígeno
Prog②	25	675	25	675	oxígeno

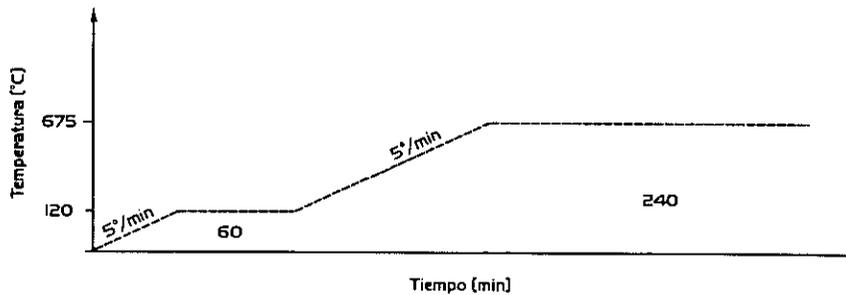


FIGURA. 3.2 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DEL PROGRAMA DE CALCINACIÓN DENOMINADO PROG①.

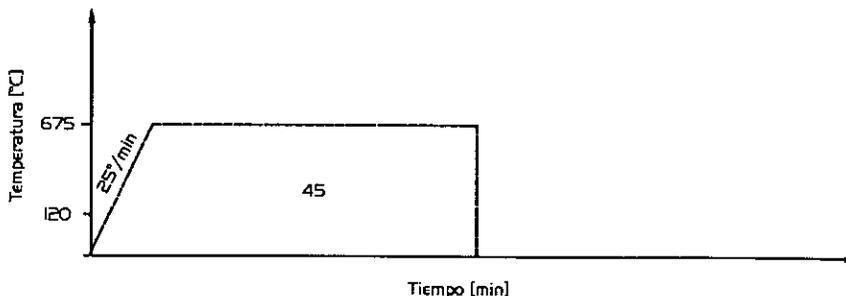


FIGURA. 3.3 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DEL PROGRAMA DE CALCINACIÓN DENOMINADO PROG②.

Para una adecuada caracterización del conjunto de materiales preparados en las diversas etapas de este trabajo fue necesario el empleo de un conjunto de metodologías de caracterización a través de las cuales las propiedades estructurales, morfológicas texturales, y de composición pudiesen ser determinadas.

ESTRUCTURALES. Empleando un difractómetro Siemens D500 con ánodo de Cu e interfase computarizada se obtienen los patrones de difracción de rayos X correspondientes, así como los tamaños relativos de cristal de todas o de algunas de las muestras, empleando para ello radiación de tipo Cu-K α 1.

Por otro lado, las condiciones de trabajo del equipo fueron modificadas para poder realizar los estudios correspondientes al tipo, tamaño y geometría de los materiales sintetizados, así y dado que lo que nos interesa caracterizar es la estructura cristalográfica del recubrimiento lo primero a realizar es tomar un cierto número de matrices ya recubiertas, teniendo éstas dentro de lo posible las mismas dimensiones.

El conjunto de matrices se coloca en un portamuestras en el centro del cual se encuentra una cavidad con un área de aproximadamente 1 cm² y una profundidad de 0.3 cm, la disposición de las muestras en esta cavidad deberá ser tal que estas se encuentren lo más juntas entre sí, esto aunado al hecho de haberlas seleccionado con tamaños similares nos garantizará que cuando el haz de rayos X incida sobre la superficie formada por el conjunto de ellas, difractará uniformemente evitando de esta manera posibles desviaciones del haz (Fig. 3.4).

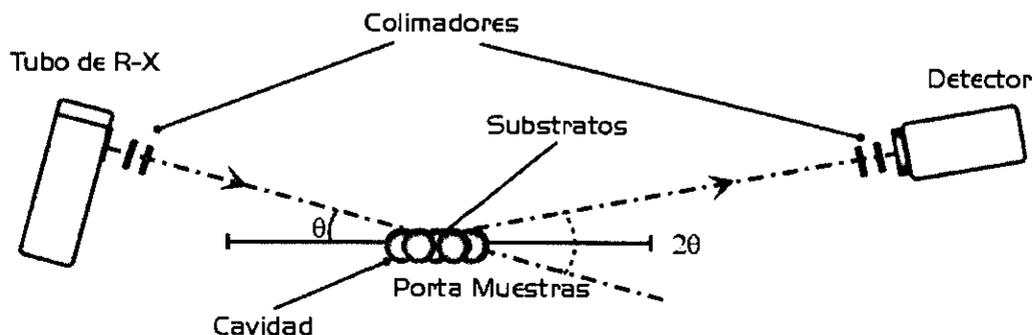


FIGURA 3.4 ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN DEL DIFRACTOGRAMA DE POLVOS PARA REALIZAR LA CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DEPOSITADO EN LA SUPERFICIE DE LAS MATRICES DE γ -Al₂O₃

Con base a lo anterior se deberá cuidar que el haz de Rayos-X incida solamente sobre la superficie de las matrices y así obtener el difractograma correspondiente. El empleo de rejillas colimadoras adicionales será un factor fundamental para cumplir con lo anterior.

TEXTURALES. La determinación del área superficial, diámetro y volumen promedio de poros de las matrices se logra mediante el empleo de un equipo marca Micomeritics Instruments modelo Digisorb ASAP 2000 para adsorción de nitrógeno empleando además la metodología propuesta por Brunauer, Emmett y Teller (BET) así como la de Barret, Joyner y Halena (BJH).

El proceso de adsorción de nitrógeno se basa en la adsorción continua hasta que la presión de nitrógeno sea próxima al valor de saturación del N_2 , para ello se parte de un sistema que consta de tres volúmenes conocidos una cámara con un volumen V_1 , el sistema de tuberías con un V_2 y un bulbo de vidrio con volumen V_3 donde se coloca la muestra, todos ellos pueden ser interconectados entre si mediante un sistema de válvulas, todos estos volúmenes son fijos y conocidos.

Para iniciar se parte de un sistema en el cual los volúmenes V_1 , V_2 y V_3 están aislados la muestra se coloca en el bulbo de vidrio donde es calentada hasta una temperatura cercana a 250°C , al mismo tiempo se está haciendo vacío. Cuando se llega aun valor igual o menor a $1\text{E-}4$ mmHg podemos decir que la desgasificación es adecuada y se procede a determinar de el volumen de saturación del sistema, para ello se inyecta a temperatura constante una cantidad conocida de He y se le deja expandir hasta ocupar los volúmenes V_1 y V_2 , al cabo de lo cual se deja de inyectar He para luego permitir la expansión del He hasta el volumen V_3 obteniendo así el volumen constituido por V_1 , V_2 y V_3 correspondiente al volumen de saturación el cual no incluye el volumen de la muestra.

Una vez logrado lo anterior todo el sistema es evacuado teniendo ahora una presión P_1 ahora se introduce una pequeña cantidad de N_2 en el volumen V_1 con lo que se cambia la presión en V_1 a P_2 . A continuación se abre la válvula que conecta a V_2 con V_1 y se obtiene una presión P_3 . esto se repite hasta que la presión máxima iguale la presión de saturación del N_2 , en este punto puede pensarse que todo el volumen de espacios vacíos queda lleno con nitrógeno adsorbido y condensado a obteniéndose así una serie de puntos experimentales que permitirán determinar el área específica.

Adicionalmente es posible establecer una isoterma de desorción, disminuyendo la presión relativa en pequeños incrementos, midiendo así la cantidad de nitrógeno evaporado y desorbido para cada incremento y puesto que la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del radio de éste los datos obtenidos pueden graficarse como volumen desorbido en función del radio del poro obteniendo así la distribución del volumen de poros.

MORFOLOGÍA. Los aspectos morfológicos y composicionales de los sólidos, tanto en la superficie como en el interior de los sólidos, fueron observados y determinados empleando dos microscopios electrónicos de barrido de las marcas y modelos Zeiss 960a DHS y Philips XL30, contando ambos con detector de Electrones Retrodispersados (BSE) y equipados con un espectrómetro por Dispersión de Energía de Rayos X EDAX-DX4, pero solamente el Philips XL30 contaba con la interfase para obtener imágenes de Mapeo composicional. Las condiciones de trabajo en ambos equipos fueron: Voltaje de aceleración de 25 keV, distancia de trabajo de 10 mm y un tamaño de haz (Spot) de 5 a 6 nm. Es así como se obtienen las micrografías, espectros y mapeos composicionales de las muestras.

Para hacer uso de la Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) es necesario colocar las matrices ya recubiertas en moldes cilíndricos, a los cuales se agrega una resina y, al endurecer ésta, es cortada con un disco de diamante, obteniéndose así secciones transversales de las esferas. Sobre éstas se realizan los estudios para determinar la concentración radial del Zr en las matrices.

Cada una de las secciones transversales obtenidas contiene tres fragmentos circulares de una misma muestra lo que permitirá más adelante, obtener de forma estadística la concentración radial del Zr en los substratos obtenidos, este procedimiento de análisis será repetido para cada una de las muestras obtenidas en las etapas restantes. y una vez que se tengan los datos correspondientes a cada uno de los fragmentos, se tendrá una idea clara de cómo se incorporo el circonio y como se distribuyo.

Es importante mencionar que puede ocurrir que algunos de los picos de rayos X asociados a ciertos elementos de la muestra no sean detectados o resueltos de forma favorable, lo anterior puede deberse a que las concentraciones de dichos elementos sean muy bajas ($\leq 2\%$) o que ocurra el traslapamiento de picos como en el caso de algunos de los picos de Zr y S.

Lo anterior puede apreciarse en la Figura 3.5, donde se observa una amplificación de la zona donde esto ocurre. Adicionalmente la Tabla 3.2 muestra una lista de la posiciones de los picos más significativos de los elementos que pueden encontrarse tanto en la matriz de alúmina como en el recubrimiento.

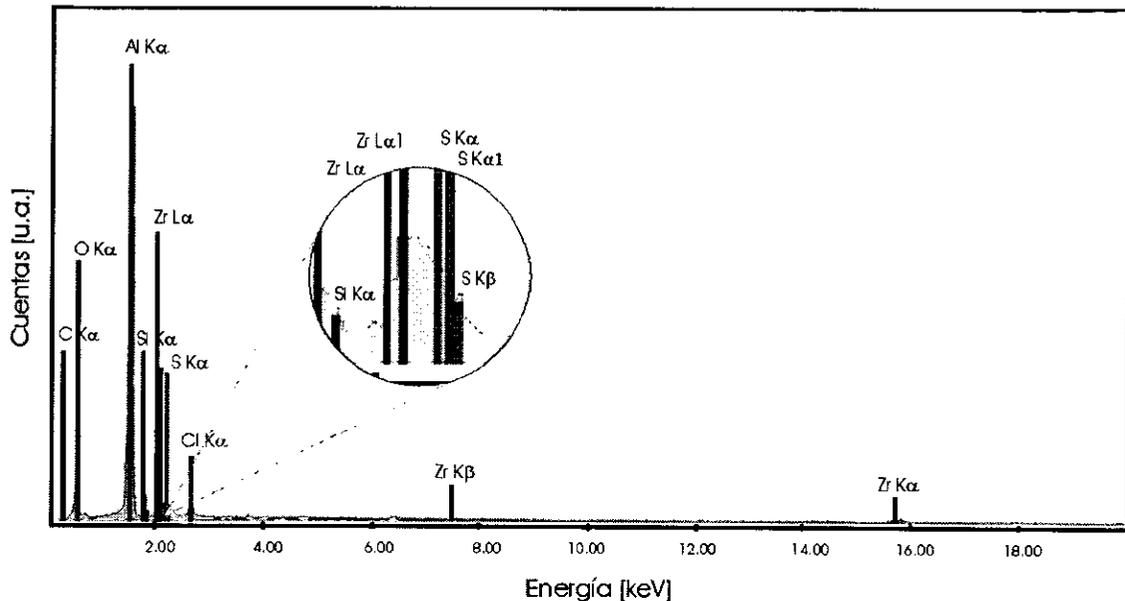


FIGURA. 3.5 ESPECTRO DE EDS DONDE SE PRESENTAN LAS POSICIONES DE LAS LÍNEAS CARACTERÍSTICAS DE LOS POSIBLES ELEMENTOS PRESENTES EN LOS RECUBRIMIENTOS Y MATRICES, PUDIENDO APRECIARSE EL TRASLAPAMIENTO DE ALGUNOS DE ELLOS EN LA ZONA QUE APRECE AMPLIADA.

TABLA 3.2 POSICIONES DE LAS LÍNEAS CARACTERÍSTICAS DE RAYOS X DE LOS ELEMENTOS EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE LOS RECUBRIMIENTOS

Elemento	K α	K β	K α 1	L α 1
O	0.523	*	0.523	*
Al	1.487	*	1.487	*
Si	1.74	1.838	1.74	*
S	2.307	2.468	2.308	*
Cl	2.622	2.817	2.622	*
Zr	15.746	7.687	15.774	2.042

EVOLUCIÓN DE GRUPOS OH. Para el caso de algunos de los sólidos finales el uso de espectroscopia infrarroja. Los espectros de infrarrojo en los sólidos se obtuvieron con un equipo Nicolet 710-SX, el cual cuenta con una celda de cuarzo conectada a un sistema de vacío para realizar la desgasificación de la muestra "in situ".

Las muestras se mezclan en un mortero de ágata con una parte de KBr para posteriormente ser comprimidas y obtener pastillas delgadas que se introducen dentro de la celda y se desgasifican a 400°C durante 30 min. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron desde temperatura ambiente hasta 400°C, a intervalos de 100°C.

La base teórica, así como las metodologías y características particulares de cada una de las técnicas de caracterización antes mencionadas se describirán con mayor de detalle en la siguiente sección de éste capítulo.

3.2 TECNICAS EXPERIMENTALES.

3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

3.2.1.1 CONCEPTOS BÁSICOS.

Cristalinidad. La ordenación regular y periódica de partículas en un sólido se traduce en determinadas ocasiones en un aspecto externo geométrico y regular, dando lugar a un cristal, el cual estará limitado por caras planas, consecuencia de una distribución regular de la materia en su interior.

Difracción. El proceso de difracción es la dispersión debida a los planos cristalográficos (h k l) separados por una distancia d_{hkl} . El haz difractado corresponde a una reflexión para un ángulo θ particular entre el haz incidente y el plano cristalográfico, para el cual se tendrá:

$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta$ Donde λ es la longitud de onda, n el orden del haz difractado, θ el ángulo de difracción y d_{hkl} la distancia interplanar. Esta expresión se conoce como la Ley de Bragg la cual a su vez corresponde en forma satisfactoria con las condiciones de Von Laue:

$$\bar{P} \cdot a = h\lambda$$

$$\bar{P} \cdot b = k\lambda$$

$$\bar{P} \cdot c = l\lambda$$

Donde h, k y l son enteros, a, b y c los vectores (distancias) entre átomos a lo largo de los ejes cristalinos y P es el vector de dispersión. Para obtener una difracción fuerte, estas condiciones se deben satisfacer simultáneamente.

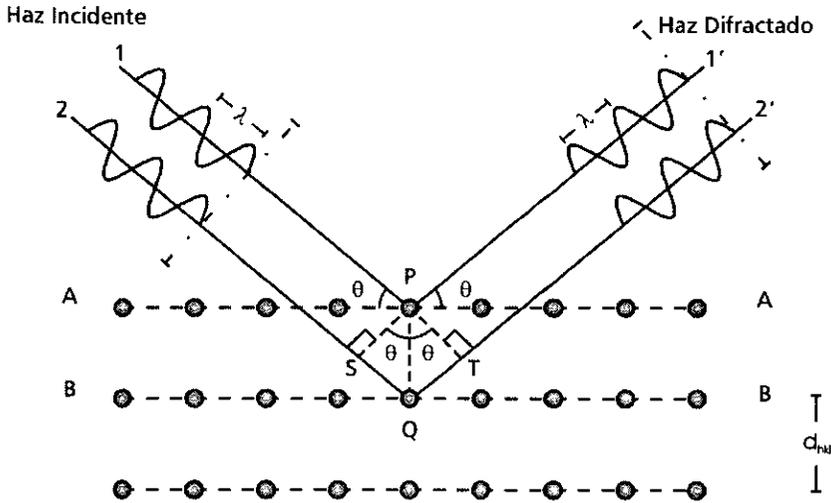


FIGURA.3.6 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL FENÓMENO DE DIFRACCIÓN DEBIDO A LA INTERACCIÓN DEL HAZ DE ELECTRONES CON LOS PLANOS CRISTALOGRAFICOS.

Para explicar la reflexión de los rayos X es indispensable considerarla como una difracción con intervención de los planos internos del cristal. Si en la Figura 3.6 se comprende que la diferencia de caminos recorridos por los rayos 1'-1 y 2'-2 será proporcional a d_{hkl} suponiendo que los rayos X inciden sobre planos h k l del cristal, evidentemente:

Los triángulos SPQ y TPQ son iguales entonces: $SQ + QT = \delta$

Luego, para que exista refuerzo y los haces difractados 1' y 2' sean detectados, la diferencia de caminos δ ha de ser cero o un múltiplo entero de λ esto es:

$$SQ = d_{hkl} \text{sen} \theta \quad QT = d_{hkl} \text{sen} \theta \quad \delta = 2d_{hkl} \text{sen} \theta$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen} \theta \quad \text{Luego:} \quad \delta = n\lambda$$

En general una reflexión de orden n para planos (h k l) puede considerarse como una de primer orden para planos (nh, nk, nl) de espaciado $d' = d/n$.

Todo lo anterior supone en realidad una translación de origen 1/n y dado que cristalográficamente direcciones paralelas son equivalentes, se podrá simplificar la ley de Bragg llamando d a d_{hkl} / n , entonces $\lambda = 2d \text{sen} \theta$. Siendo ésta la forma más general de utilizarla, cabe resaltar que:

- 1) Pese a que se supone que cada plano actúa como un espejo, sólo para algunos valores de θ se suman las reflexiones de todos los planos paralelos para dar un haz reflejado (difractado) intenso.
- 2) La Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad y requiere de longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Si $\lambda / 2d$ fuese muy pequeño, los ángulos de difracción serían igual de pequeños y por lo tanto, el haz difractado sería difícilmente observable. Esto ocurre con cristales cuyas distancias interplanares son grandes.
- 3) Para obtener un diagrama de difracción con un cristal, se emplean los métodos siguientes:
 - a) Se tiene un haz incidente policromático y siempre hay una longitud de onda que cumple con la relación de Bragg para un plano particular dado (experimento de Von Laue).
 - b) El haz incidente es monocromático y el cristal (o los cristales), debe girar n vueltas para que los distintos planos den lugar a el ángulo necesario de reflexión con el haz incidente. Este es el principio de los métodos de difracción.
- 4) En la fórmula de la Ley de Bragg no hemos tomado en cuenta la refracción en el cristal, ésta debe ser diferente de 1. La fórmula corregida es:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \left(1 - \frac{1-r}{\sin^2 \theta} \right)$$

Donde r es el índice de refracción. Esta pequeña corrección sólo se toma en cuenta cuando se efectúan medidas muy precisas, ya que es del orden de 10^{-5} .

- 5) La intensidad del haz difractado depende de:
 - a) La intensidad y la amplitud de onda del haz incidente.
 - b) La estructura del cristal, es decir, del arreglo de los átomos en la celda unitaria; arreglo caracterizado que se conoce como "factor atómica de dispersión".
 - c) El volumen de los cristales que difracten.
 - d) El ángulo de difracción.
 - e) La absorción de los Rayos X por el cristal.

El examen anterior de la expresión de Bragg nos lleva a formular una conclusión muy importante: "Las direcciones de difracción dependen única y exclusivamente de la forma y tamaño de la red cristalina". Esto nos permite afirmar que el estudio de las direcciones de difracción nos lleva a conocer la forma y el tamaño de la celdilla presente en el material que se analiza, que es un paso previo y fundamental en la determinación de la microestructura de la materia cristalina.

Actualmente existen tres métodos para determinar la estructura cristalina de un material: método de Laue, método de cristal móvil y método de polvos, que difieren básicamente en el aspecto o preparación de la muestra o material en estudio. Para nuestro caso particular, el método de polvos es el de interés principal y a continuación se describe.

3.2.1.2 DIFRACTÓMETRO DE POLVOS.

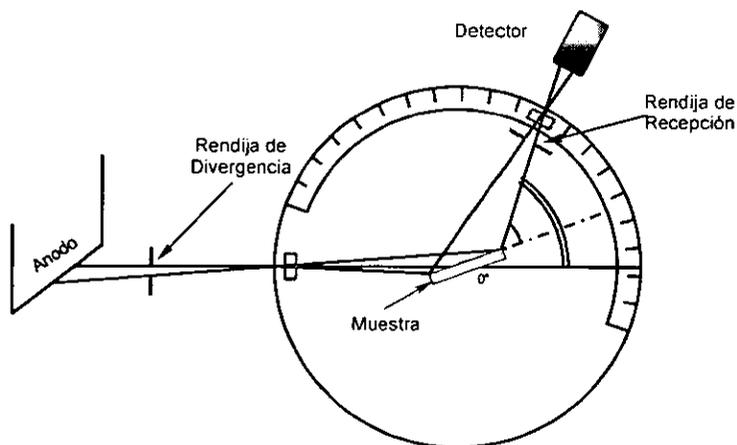


FIGURA. 3.7 REPRESENTACIÓN DE UN DIFRACTÓMETRO DE POLVOS CON UN SISTEMA DE PORTAMUSTRAS PLANO M Y QUE GIRA EN TORNO A UN EJE D (PERPENDICULAR AL PLANO DEL DIBUJO), CON UNA VELOCIDAD ANGULAR α .

El difractómetro moderno es sólo una versión actualizada del espectrómetro de rayos X utilizado por W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg. La difracción en polvos es la técnica más extensamente utilizada. En esencia, el Difractómetro moderno incorpora características básicas de una cámara tipo Seeman-Bohlin de autofocalización, sustituyendo la película fotográfica por un sistema mecánico provisto de un detector de radiaciones que se desplaza con velocidad angular constante y explora sucesivamente los haces difractados por la muestra policristalina.

Como se muestra en la Figura 3.7, básicamente consta de un portamuestras plano (M), en el cual se coloca la muestra pulverizada, que gira en torno a su eje con una velocidad angular previamente determinada. El haz de rayos X es el foco lineal de un tubo colimado mediante una rejilla paralela al eje de giro del difractómetro. El haz difractado converge sobre una rendija e incide en una ventana de un detector de radiaciones.

Tanto la rendija de recepción como el detector forman una unidad móvil que se desplaza en torno al eje del difractómetro a una distancia R (radio del difractómetro). Su posición respecto al haz directo puede leerse en una escala adicional (esto es el ángulo 2θ). Evidentemente se parte del hecho de que la rendija y el detector estén en condiciones de recoger los haces difractados por la muestra M, debiendo desplazarse a una velocidad constante 2θ .

Lo anterior es una característica esencial en el difractómetro; asegura el perfecto sincronismo del giro 1:2 entre la muestra y rendija-detector. Esto se logra mediante un motor sincrónico. Por lo tanto con base a esto hay dos procedimientos para realizar el barrido de la muestra en cuestión el continuo y el discontinuo.

3.2.1.3 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Cualquiera que sea el método de obtención del difractograma, éste se resume en un conjunto de datos referentes a los ángulos 2θ de difracción, así pues, se puede conocer d_{hkl} a partir de la medida de 2θ , los datos que pueden ser obtenidos del difractograma son básicamente:

- Parámetros de Red.
- Identificación de fases cristalinas.
- Defectos de apilamiento.

Por otra parte la técnica de Difracción de Rayos X puede aplicarse tanto al análisis cualitativo como cuantitativo de muestras, por lo que es posible entonces identificar los compuestos químicos que constituyen a la muestra, además de evaluar la proporción relativa de dichos compuestos y estimar el tamaño de sus cristales.

3.2.1.3.1 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS.

El difractograma de Rayos X de un material se debe a un arreglo atómico de la muestra; es decir, cada compuesto químico presenta un diagrama distinto y único, a excepción de algunos casos particulares. Por lo tanto, si dos muestra dan origen al mismo diagrama, se trata del mismo material.

Así, para identificar un compuesto, la lista de distancias interplanares (d_{hkl}) obtenidas experimentalmente se compara con las tarjetas clasificadas en el Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.), que es un archivo que contiene más de 16 000 diagramas de Rayos X clasificados y ordenados. Para localizar una tarjeta (coincidente con los datos obtenidos), es necesario consultar varios índices; el conjunto de valores registrados identifican completamente al compuesto o a los compuestos que constituyen la muestra.

3.2.1.3.2 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE LOS CRISTALES

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 (rayas) de difracción se ensanchan a medida que disminuye el tamaño de los cristalitos de la muestra. La relación entre el diámetro promedio de los cristalitos D y el semiancho de las líneas de difracción, se conoce como la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde k es un factor de corrección que compensa la inclinación entre la muestra y el detector; con un valor entre 0.89 y 1.39, λ es la longitud de onda (en Å) y θ es la posición angular correspondiente al valor máximo de la

raya (o pico) de difracción. Si β es el factor de Anantharaman y Cristian definido como $\beta = (B^2 - b^2)/B$; B es el ancho medio del pico problema y b es el ancho medio del pico de referencia, el cual no muestra efectos de tamaño de cristal. Entonces D (en Å) corresponde al diámetro promedio D_v de los cristalitos, medido perpendicularmente a los planos (hkl).

En la practica el método no es muy preciso ya que existen otros factores como son la perfección cristalina, micromaclado, curvatura del cristal entre otros que también pueden afectar la anchura de la difracción, aparte de ellos está la divergencia de los rayos X incidentes, monocromaticidad, etc.

En general el estudio se hace mezclando a la sustancia problema y un material cuyo tamaño de cristal y perfección no cause ningún ensanchamiento de sus líneas de difracción. Así, la anchura que presentan sus líneas puede atribuirse al efecto del dispositivo experimental, término que llamaremos B_{instr} . La relación sugerida por Warren, sería:

$$B_{calc.} = (B_{med.} - B_{instr}) \cdot \sqrt{(B_{med.}^2 - B_{instr.}^2)^2}$$

3.2.2 ÁREA ESPECÍFICA Y POROSIMETRÍA.

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa se logran generalmente mediante la impregnación del sólido con un gas o un líquido, el cual no deberá reaccionar con el sólido, lo anterior se debe a que mientras que una partícula contenida dentro de un material homogéneo atrae y es atraída en todas direcciones, una partícula en la superficie sufre de un desbalance de carga y con ello adquiere una tendencia a atraer otras partículas cercanas a ella. Lo anterior permite hacer una distinción entre adsorción y absorción, donde en ésta última las moléculas de gas no permanece en la superficie del sólido sino que penetran al sólido en un tiempo más o menos largo, mientras que en la adsorción esto no ocurre.

El principio para medir el área total de un sólido mediante la adsorción física de un gas o vapor consiste en determinar el número de moléculas del gas requeridas para cubrir la superficie con una monocapa de adsorbato. La caracterización de un gas en un sólido generalmente se hace empleando una isoterma de adsorción, la cual representa la cantidad de gas adsorbido por el sólido en equilibrio a una temperatura dada como función de la presión relativa del gas (P/P_0) hasta llegar a un punto donde se forma una monocapa, después de este punto se forma una multicapa y finalmente una fase condensada.

La interpretación de los datos que constituyen la isoterma de adsorción se logra utilizando modelos teóricos, siendo varias las ecuaciones propuestas, la más importante y mejor conocida es la propuesta por Brunauer, Emmett y Teller.

3.2.2.1 MÉTODO BET.

Lo que se denomina método BET no es en realidad un método sino una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción, siendo esto a su vez una extensión de la teoría de Langmuir para adsorción de multicapas. El punto de partida del método es una isoterma de adsorción de un gas sobre un sólido. En condiciones de equilibrio termodinámico habrá un número N_a de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del sólido. El número de moléculas N_a puede convertirse a un volumen adsorbido V_a , a condiciones normales de temperatura T y presión P , mediante la ley de gases ideales $PV_a = N_aRT$, donde R es la constante de los gases ideales. En el método BET se asume que la adsorción de muchas capas (multicapas) es física y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores.

Con base en estas condiciones se obtiene, a través de una derivación cinética o estadística, la ecuación para la isoterma de BET, la cual puede detallarse de la forma siguiente:

$$V_a \left(\frac{P}{P_o} \right) = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad (3.1)$$

En ella V_a es el volumen de gas adsorbido o adsorbato a una presión P , en condiciones STP, mientras que V_m representa el volumen de gas necesario para cubrir la superficie o adsorbente con una monocapa completa; C es una constante que depende de la temperatura, y P_o es la presión de saturación del adsorbato.

Notemos que la adsorción consiste en la condensación de gases en la superficie libre de un sólido formándose una interfaz mientras que en la absorción las moléculas de gas penetran en la masa del sólido (Figura 3.6).



FIGURA 3.6 DIFERENCIA ENTRE ABSORCIÓN Y ADSORCIÓN.

La energía con la se adhieren las moléculas adsorbidas permite clasificar a la adsorción física (Fisisorción) y química (Quimisorción). En el primer caso, la fuerza de adsorción es un efecto colectivo de los átomos del sólido sobre la molécula adsorbida y es del orden de 2-6 kcal/mol. Sin embargo, en la adsorción química la fuerza de interacción es más intensa y localizada, pudiéndose comparar a un enlace químico en el que sólo intervienen algunas moléculas del sólido (100 – 200 kcal/mol). La teoría BET se aplica al caso de la adsorción física.

3.2.2.1.1 ÁREA ESPECÍFICA.

Este termino hace referencia al área que presenta el adsorbente y que es factible de ser ocupado por el adsorbato, medido en [m²/g]. La determinación del área específica por el método BET se hace a partir de una isoterma de adsorción; utilizando N₂ a 77.3 K y la ecuación de BET linealizada, la cual puede aplicarse en un intervalo de 0.04 a 0.3 de presión relativa, con el objeto de encontrar el volumen de la monocapa y la constante C característica del adsorbato a partir de los datos experimentales de V_a y P y así poder calcular el área específica (Ecuación 3.2).

$$\frac{x}{V_a(1-x)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + x \cdot \left(\frac{C-1}{V_m \cdot C} \right) \quad (3.2)$$

Donde x es la presión relativa del gas (P/P_s) siendo P_s la presión de saturación del adsorbato, V_m es el volumen a STP que se necesita de gas para cubrir la superficie con una monocapa completa, C es la constante característica del adsorbato y V_a es el volumen de gas adsorbido a la presión P en condiciones STP.

En la ecuación 3.2 tenemos tres constantes (P_s, C y V_m), una de ellas P_s es característica del adsorbato y existen tablas de donde puede obtenerse su valor, las dos restantes se calculan mediante los datos experimentales V_a y P, y graficando (P/P_s)/V_a(1-x) contra x. A las rectas resultantes se les calcula la pendiente y la ordenada al origen. Estas últimas se identifican de la ecuación 3.2 como:

$$\text{Intersección} = \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (3.3)$$

$$\text{Pendiente} = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \quad (3.4)$$

El volumen V_m de la monocapa esta dado por la ecuación:

$$V_m = \frac{1}{\text{Intersección} + \text{Pendiente}} \quad (3.5)$$

Una vez conocido el volumen de la monocapa a partir de los datos experimentales V_a y P , el área específica de la muestra se calcula por medio de la ecuación (3.6).

$$S_{BET} = \frac{V_m N_a A_m}{V_{mol}} \quad (3.6)$$

Donde N_a es el número de Avogadro, A_m es el área transversal de la molécula del adsorbato (para N_2 este valor es de 16.2 Å) y V_{mol} es el volumen molar del gas en condiciones normales de presión y temperatura (22414 cm³).

3.2.2.1.2 VOLUMEN DE POROS.

Cuando el volumen de espacios o volumen de poros, se refiere al volumen vacío total de sólido por unidad de masa, se denomina **volumen específico total de poro**. Parte de este volumen puede estar completamente rodeado por sólido y por lo tanto ser inaccesible a una reacción catalítica. Así pues, el volumen específico total de poro será el volumen máximo de un líquido que, mediante la aplicación de presión, penetra en el sólido. Aunque la forma y naturaleza de las regiones vacías puede variar desde hendiduras muy pequeñas hasta una región continua rodeando a un grupo de partículas, se acostumbra llamar poros a ambas regiones. Para el caso de un polvo esta definición incluirá al volumen entre las partículas del polvo.

Por otra parte si este volumen queda representado por el volumen total menos el volumen intersticial entre partícula por unidad de masa, entonces se hará referencia al espacio vacío producido por los poros dentro de cada partícula, a lo que se conoce como **Volumen Especifico de Poro**.

Para calcular el volumen específico de poro se considera un modelo en el cual los poros se toman como si fueran pequeños poros cilíndricos, pudiendo suceder que si un poro de radio r_c no está lleno completamente, entonces sus paredes están cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor t , y de aquí el espacio libre que queda en el poro, estará dado a través del radio libre r , el cual es igual a:

$$r = r_c - t \quad (3.7)$$

A su vez, el radio libre está relacionado con la presión de gas, que está en contacto con las moléculas condensadas. El volumen adsorbido se calcula de la curva de desorción del adsorbato (curva de histéresis) mediante la ecuación de Kelvin.

$$r_c - t = - \frac{2\tau\omega \cdot \cos\alpha}{RT\rho \cdot \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)} \quad (3.8)$$

En donde τ representa la tensión superficial del adsorbato, la cual se supone igual a la de la fase líquida; ω es el peso molecular del adsorbato, ρ es la densidad del adsorbato, considerada numéricamente igual a la de la fase líquida; α es el ángulo de contacto, para el caso de la desorción es igual a cero, T es la temperatura y R es la constante universal de los gases, cuando el adsorbato es nitrógeno la ecuación 3.8 se reduce a:

$$r_c - t = - \frac{9.53}{RT\rho \cdot \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)} \quad (3.9)$$

3.2.2.1.3 DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO DE PORO.

Para obtener la distribución de diámetro de poro a partir de los datos de adsorción, se necesita proceder con más cuidado. Hasta ahora el método más frecuentemente utilizados es el BJH (Barret, Joyner y Halenda, 1951) basado en un modelo de poros cilíndricos. Este es esencialmente una aproximación numérica basada en la ecuación integral de Wheeler (1955).

El área específica total del sólido está formada por las contribuciones de las regiones planas, el área de las paredes de los poros y el área expuesta entre las partículas del sólido. La cuantificación del área específica de los poros del sólido, es muy importante debido a que ahí es dónde se lleva a cabo el fenómeno catalítico, por esto, es necesario saber si los poros son de un tamaño tal que permitan a las moléculas de los reactivos difundirse en su interior. Lo anterior se logra a partir del cálculo de la distribución del diámetro de poros, para obtenerla se procede de la siguiente manera:

Una vez que la isoterma de adsorción termina, se procede a desorber el gas para obtener el brazo de desorción, observándose la histéresis. La evacuación se hace poco a poco para obtener puntos de equilibrio y tener una serie de puntos experimentales. Con los datos de desorción del adsorbato, se calcula la distribución de diámetro de poro.

Si L_k es la longitud total de los poros con radios entre $R_k - \Delta R_k$ y $R_k + \Delta R_k$ con tamaño medio R_k en cualquier intervalo de presiones $P_{k-\Delta k}$ a $P_{k+\Delta k}$ se puede escribir:

$$V_p - V_i = \sum_{k=1}^i \pi (R_k - t_i)^2 \cdot L_k \quad (3.10)$$

Donde V_i es el volumen total del adsorbato en un punto de la isoterma y P_i/P_s es el limite inferior del intervalo de presión del i -ésimo y t_i es la capa adsorbida a esta presión. La ecuación (3.10) puede ser resuelta para L_i :

$$L_i = \frac{1}{\pi (R_i - t_i)^2} \left[V_p - V_i - \sum \pi (R_k - t_i)^2 \cdot L_k \right] \quad (3.11)$$

Dividiendo la isoterma en intervalos de presión adecuados, disminuyendo desde la saturación, se calcula la distribución completa de $L_i(R_i)$, el volumen de poro y la superficie. La ecuación es específica para poros cilíndricos, pero puede ser modificada fácilmente para otras geometrías (Innes, 1957).

El tamaño y clasificación de tamaño de poro más aceptada es la siguiente:

- Macroporos. Cuando los diámetros de poro son $\geq 500 \text{ \AA}$.
- Mesoporos. Cuando los diámetros de poro son $20 \leq D \leq 500 \text{ \AA}$.
- Microporos. Cuando los diámetros de poro son $1 \leq D \leq 20 \text{ \AA}$.

El conocimiento de la cantidad de espacios vacíos no es el único factor del cual depende la efectividad de la superficie interna para reacciones catalíticas, sino que también depende del tamaño o diámetro de las aberturas.

3.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO [MEB].

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), ofrece como una de sus principales ventajas la formación de una imagen directa de la superficie de la muestra; ésto se logra al hacer incidir un haz de electrones, (al cual después de diversas etapas se reduce su diámetro hasta un valor de entre 2 y 10 nm), sobre la superficie de la muestra. La interacción entre el haz de electrones y la superficie que este "barre" da lugar a procesos de interacciones atómicas de tipo elástico e inelástico, las cuales al final son empleadas para la formación de la imagen de barrido (Figura 3.7).

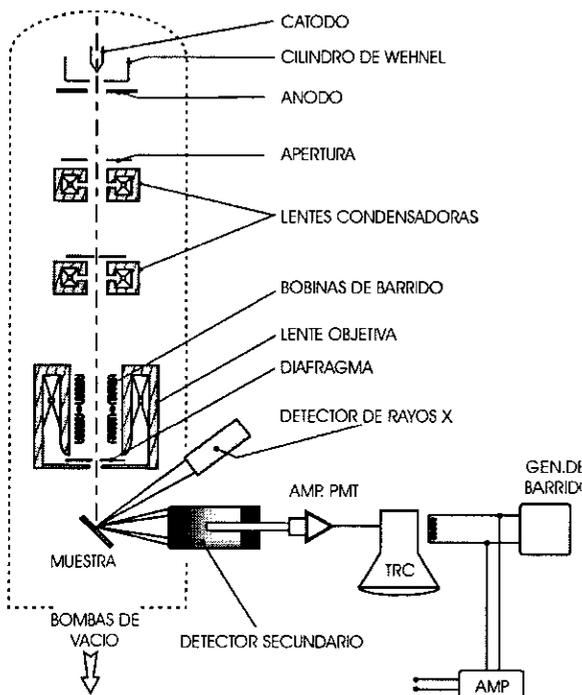


FIGURA 3.7 ESQUEMA DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB).

La imagen de barrido se genera a partir de la información de detectores colocados de diversas formas en las cercanías de la muestra. Esto es consecuencia del hecho de que cuando el haz primario de electrones incide sobre la muestra da lugar a la formación de varios tipos de electrones para MEB y de estos los más comúnmente empleados son:

- 1) **Electrones Retrodispersados;** con valor de energía cercano al de los electrones del haz incidente.
- 2) **Electrones Secundarios;** de baja energía (50 eV).

La formación de la imagen de la superficie de la muestra se logra al generar al mismo tiempo un patrón de rastreo de sincronía sobre un tubo de rayos catódicos (TRC). Los electrones de baja energía son expelidos desde la superficie de la muestra por el haz incidente de electrones, siendo la intensidad una función del ángulo entre el haz y la superficie local de la muestra. La intensidad del haz sobre el TRC se varía electrónicamente en proporción al número de electrones de baja energía, lanzados sobre muestra, dando origen a una imagen de la superficie de la muestra sobre el TRC. Conforme se traza el patrón de rastreo la imagen podrá ser vista, fotografiada y digitalizada.

Además, de la formación de imágenes la interacción de los electrones con la muestra da lugar a la excitación de átomos, con lo que se generan fotones en un intervalo de emisión que va de los Rayos X al espectro visible. La espectroscopia de Rayos X es talvez la herramienta más útil para el análisis cuantitativo y cualitativo de la mayoría de los elementos presentes en una muestra barrida por un haz de electrones.

3.2.3.1 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X.

El MEB puede ser equipado con microsondas electrónicas, las cuales permiten analizar la composición química de regiones microscópicas. Para ello se hace incidir el haz de electrones sobre la muestra, donde se producen colisiones entre los electrones del haz y los átomos de la muestra. Estas colisiones en algunos casos provocan la expulsión de un electrón ubicado en uno de los niveles de energía muy cercanos al núcleo (niveles K, L y M), dando lugar a la formación de un vacío. Cuando un electrón ubicado en una de las capas superiores ocupa dicho vacío durante su desplazamiento entre una capa y otra genera un fotón (Fig. 3.8). El conjunto de fotones emitidos producen a su vez un espectro característico de rayos X. Si se comparan la radiación emitida y detectada, con el banco de datos conformada por los valores correspondientes a los valores de radiaciones características de varios elementos se puede determinar que elemento o elementos se encuentran presentes en la muestra.

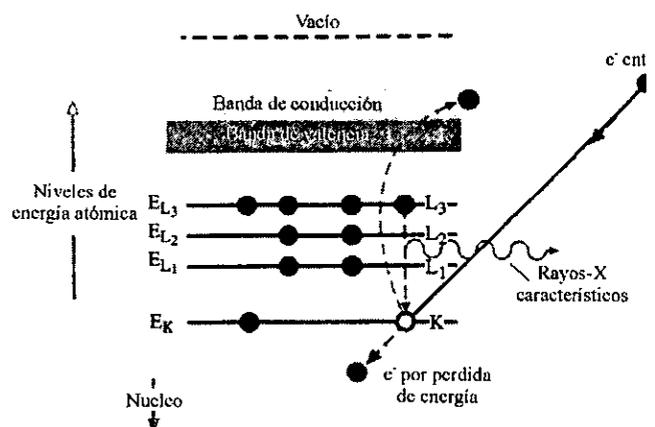


FIGURA. 3.8 GENERACIÓN DE RAYOS X CARACTERÍSTICOS COMO RESULTADO DE LA EXPULSIÓN DE UN ELECTRÓN (CAPA K) POR UN ELECTRÓN INCIDENTE.

Debe mencionarse que los electrones incidentes tienen energías entre 10 y 30 keV y tienen la capacidad de penetrar hacia el interior de la muestra, la penetración puede ser de hasta $7 \mu\text{m}$ dependiendo entre otras cosas del elemento o elementos presentes en la muestra. Otro aspecto relevante de esta técnica es su capacidad para determinar las variaciones de composición química en áreas muy pequeñas ($<100 \text{ nm}$).

La forma en como opera el EDS puede resumirse de la siguiente manera (Fig. 3.9):

- ❖ El detector genera un pulso de carga proporcional a la energía de Rayos X.
- ❖ Este pulso se convierte en un voltaje.
- ❖ La señal es amplificada, se aísla de otros pulsos, se amplificada y posteriormente se identifica electrónicamente como resultado de un rayo X de energía específica.
- ❖ Finalmente una señal digitalizada es almacenada en un canal asignado para esa energía en el Analizador Multicanal (AMC).

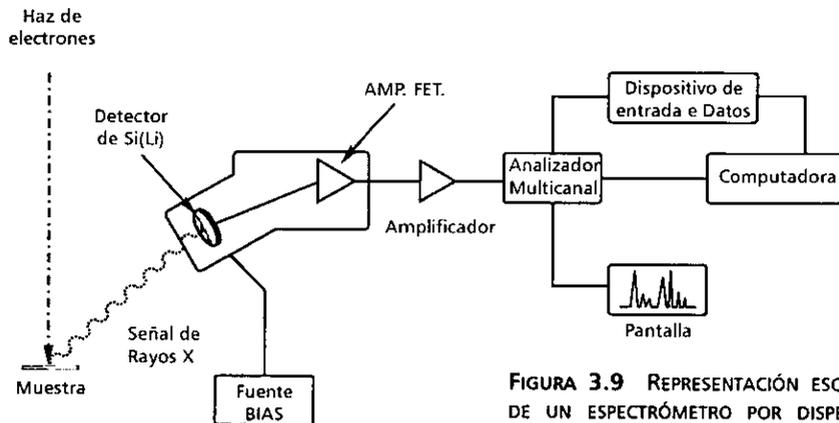


FIGURA 3.9 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN ESPECTRÓMETRO POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X [EDS].

Actualmente la memoria del AMC puede ser transmitida directamente a una computadora lo cual permitirá hacer una identificación de cada pico presente en el espectro obtenido en el análisis de la muestra.

En 1951 en su trabajo doctoral Castaing describe tanto el equipo como los pasos esenciales para obtener datos cuantitativos a partir de muestras masivas, los cuales aun son la base empleada en las rutinas de cuantificación y puede resumirse de la siguiente manera.

Se asume que la concentración C_i de un elemento i en la muestra genera una cierta intensidad característica de rayos X, aunque Castaing asume que esto en la practica es difícil por lo que sugiere que un estándar de composición conocida $C_{(i)}$, se utilice como el elemento i . Se mide entonces la razón $I_i/I_{(i)}$, donde I_i es la intensidad que emerge de la muestra e $I_{(i)}$ es la intensidad que emerge del estándar, entonces a partir de la aproximación (Ec. 3.12):

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = [K] \frac{I_i}{I_{(i)}} \quad (3.12)$$

Donde K es el factor de intensidad que toma en cuenta la diferencia entre las intensidades de los rayos X generados y los medidos, tanto del estándar como de la muestra. Las contribuciones para K provienen de tres factores:

- ❖ Z El número atómico.
- ❖ A La absorción de rayos X dentro de la muestra.
- ❖ F La fluorescencia de rayos X dentro de la muestra.

Esta corrección conocida como **ZAF** siempre se utiliza cuando se analizan muestras masivas y los cálculos necesarios para hacerla se han ido refinando con el paso de los años desde que Castaing los propuso por primera vez.

Si adicionalmente nuestro interés es conocer como es que los distintos elementos que constituyen la muestra se encuentran distribuidos en ella será entonces necesario recurrir a una imagen puntual de Rayos X o bien por Mapeo Composicional, para ello se parte del hecho de que el barrido del área de interés se realiza de la misma forma en como se haría para obtener una imagen convencional de MEB, pero ahora tendremos que al tiempo que se hace el barrido el TRC se encontrara en la modalidad de modulación en intensidad con respecto a la señal procedente del

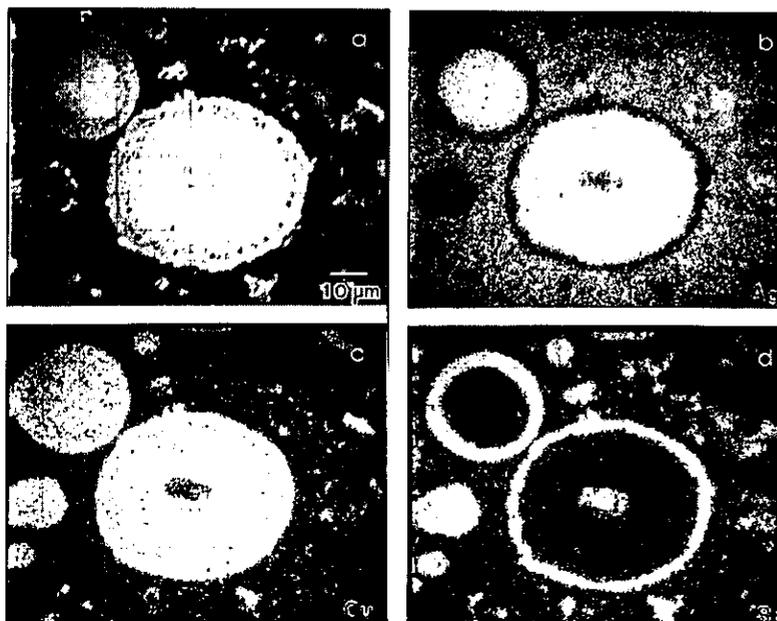


FIGURA. 3.10 IMAGEN DE MAPEO COMPOSICIONAL PARA UNA ALEACIÓN TERNARIA. a) IMAGEN MOSTRANDO CONTRASTE POR DIFERENCIA DE PESO ATÓMICO, b) MAPEO PARA PLATA, c) MAPEO PARA COBRE Y d) MAPEO PARA ESTAÑO.

detector de EDS. Lo anterior permitirá que durante el proceso de barrido, la posición correspondiente al fotón en el TRC será, indicada con un píxel o conjunto de ellos, presentando valores de baja o alta intensidad, indicándonos la posición del fotón de Rayos X, de esta forma se da lugar a la formación de una imagen constituida por puntos que varían en intensidad dependiendo de la concentración del elemento en la zona (Fig.3.10).

3.2.4 ESPECTROSCOPIA MOLECULAR.

La espectroscopia molecular se encarga de estudiar la absorción o emisión de radiación electromagnética asociada a las moléculas. Cuando ocurre la interacción de una onda electromagnética con la materia, ésta última absorbe energía de la radiación con lo cual disminuye el número de fotones que se transmiten a través de ella, lo que se manifiesta en un decremento de la intensidad de dicha radiación.

Lo anterior nos permite decir que los cambios a nivel molecular son responsables de esa emisión o absorción de radiación, por lo que en estos caso los datos espectroscópicos experimentales pueden usarse para determinar valores cuantitativos para diversas propiedades moleculares. De esta manera se pueden obtener mediciones extremadamente detalladas y exactas. Por lo tanto la espectroscopia ofrece una de las herramientas más poderosas para una gran variedad de estudios de la estructura molecular.

Es conveniente hacer una clasificación del espectro electromagnético de acuerdo al tipo de energía molecular que está siendo alterada en el proceso de emisión o absorción, de esta forma se podrán conocer los parámetros del material a los que se puede tener acceso, así

- **Espectro Rotacional** – resultado de cambios en la energía rotacional de la molécula.
- **Espectro Vibracional** – es debido a cambios en al energía vibracional de la molécula.
- **Espectro Electrónico** – se debe a cambios en la energía de la molécula relacionados con re-arreglos electrónicos.

La clasificación previa puede verse como una muy buena aproximación, pero debe tenerse claro que el espectro es el resultado de transiciones donde más de un tipo de energía molecular cambia. También es posible dividir la espectroscopia en función de la instrumentación que se utilice, pudiendo suceder que las categorías obtenidas de esta forma sean similares a aquellas basados en la energía molecular. Así tendremos que la clasificación instrumental queda como:

- **Espectrómetro de Microondas:** Fuente Klystron, guía de onda y detector de cristal – Espectro de rotación molecular.

- Espectrómetro Infrarrojo: Fuente de cerámica, prisma de sal de roca o rejilla y detector termo acoplado – Espectro de vibraciones moleculares.
- Espectrómetro de Visible y Ultravioleta: Lámpara de Tungsteno-halógeno o deuterio, rejilla, detector fotomultiplicador – espectro electrónico.

La clasificación anterior nos permite ver que al final el espectrofotómetro, será el instrumento que nos permita medir el cambio en la intensidad de la radiación resultado de la interacción onda electromagnética-materia, estando estos constituidos de forma muy general por:

1. Fuente.
2. Monocromador.
3. Celda de muestra/Referencia.
4. Detector.
5. Sistema de lectura y registro.

Y dependiendo de la aplicación para la que será utilizado, el tipo y la forma en como se combinarán los componentes que constituyen al espectrómetro presentarán diversas variantes.

3.2.4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA [IR].

La radiación infrarroja se refiere generalmente a la parte del espectro electromagnético comprendido entre las regiones visible y de microondas. Una molécula generalmente adsorbe la radiación infrarroja en el intervalo de $10000-100\text{ cm}^{-1}$ y la convierte en energía de vibración molecular. Esta absorción se cuantifica apareciendo en el espectro de vibración en forma de bandas. Así un cambio de energía vibracional estará asociado a una radiación con un cierto número de onda y particularmente las que se presentan entre 4000 y 600 cm^{-1} , y que son de nuestro interés. Las posiciones de las bandas en los espectros de infrarrojo se presentan como frecuencias o como números de onda (cm^{-1}), que son directamente proporcionales a la energía. Las intensidades de las bandas se expresan como Transmitancia (T) o como Absorbancia (A) relacionadas entre si por la ecuación de Beer-Lambert ($\log(I_0/I) = \epsilon bc$). La transmitancia es la relación entre la potencia radiante transmitida por una muestra y la potencia radiante incidente en la muestra.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 1^{er} ETAPA EXPERIMENTAL.

En esta etapa experimental se determinó que ácido es el más adecuado para realizar el proceso de activación del substrato, los efectos en el substrato debidos a variaciones en los tiempo de inmersión de las matrices de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la solución de depósito y finalmente se determino en que condiciones la fase cristalográfica, preponderante en los recubrimientos obtenidos, es de tipo tetragonal.

El procedimiento general consta de dos etapas (Fig. 3.1); una de activación en la cual los substratos se sumergen por un cierto intervalo de tiempo en una solución ácida (a excepción de las muestras de la serie AP-9Zrw-P1) y otra de depósito, en la cual la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es recubierta con Zr, para finalmente ser calcinada. Los materiales obtenidos, así como las condiciones de síntesis empleadas para su obtención se muestran en la Tabla 4.1, mientras que las condiciones para el proceso de calcinación designado como ProgⓈ se presentan en la Tabla 3.1 y la Fig. 3.2.

TABLA 4.1 CONDICIONES DE SÍNTESIS EMPLEADAS DURANTE LA PRIMER ETAPA EXPERIMENTAL.

Muestra	Sol. de Activación	Secado		Sol. de Deposito	Tratamiento Térmico
	t [min]	T [°C]	t [h]	t [min]	
1Su20-9Zr30-P1	20	120	8	30	ProgⓈ
1Tr20-9Zr30-P1	"	"	"	"	"
AP-9Zr30-P1	-	-	-	"	"
1Su20-9Zr120-P1	20	120	8	120	ProgⓈ
1Tr20-9Zr120-P1	"	"	"	"	"
AP-9Zr120-P1	-	-	-	"	"

4.1.1 CARACTERIZACIÓN.

4.1.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La Figura 4.1 presenta los difractogramas de las matrices de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ recubiertas con ZrO_2 pero que no fueron sometidas a la etapa de activación química, en ambos casos se aprecian los picos característicos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, así como aquellos correspondientes a las fases tetragonal y monoclinica del ZrO_2 .

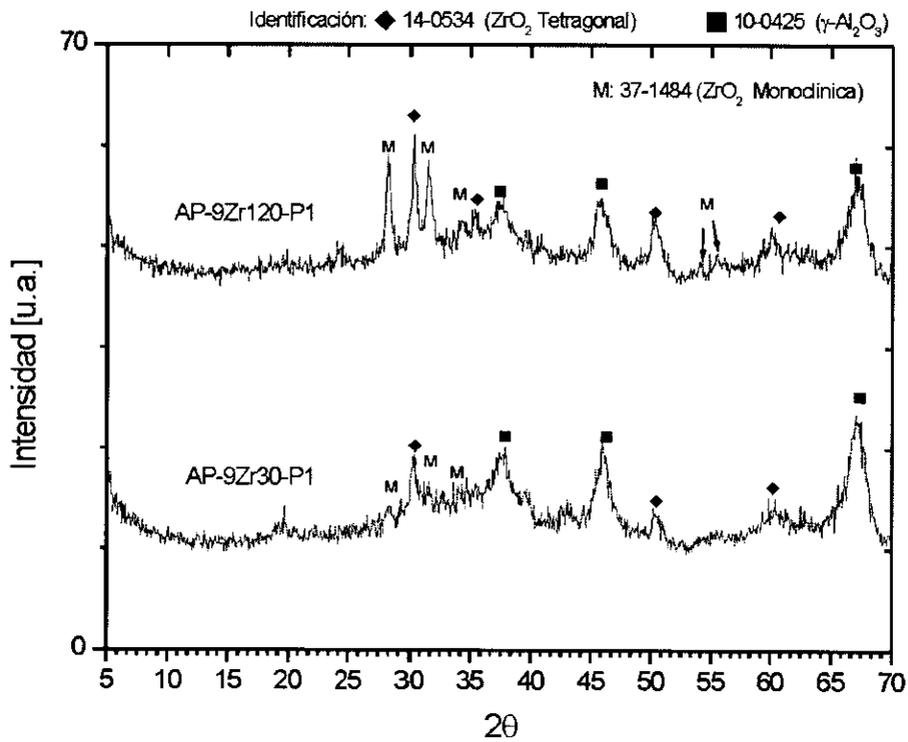


FIGURA. 4.1 DIFRACTOGRAMAS DE LAS MATRICES DE $\gamma-Al_2O_3$ RECUBIERTAS CON ZrO_2 NO SOMETIDAS A UN PROCESO DE ACTIVACIÓN QUÍMICA CON TIEMPOS DE DEPÓSITO DE 30 Y 120MIN.

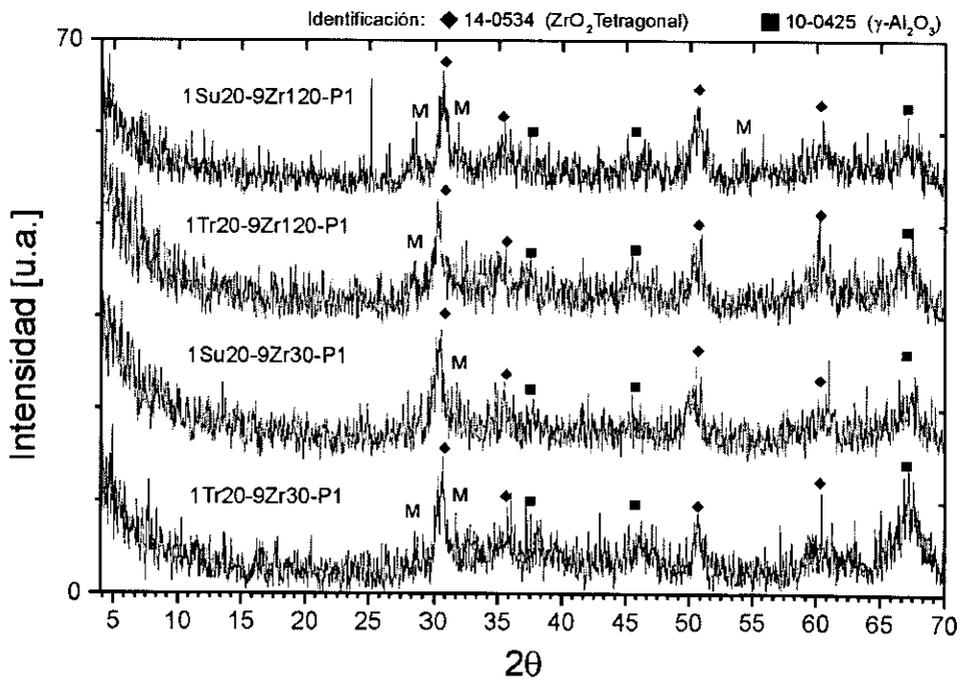


FIGURA. 4.2 DIFRACTOGRAMAS DE LAS MATRICES DE $\gamma-Al_2O_3$ RECUBIERTAS CON ZrO_2 SOMETIDAS A UN PROCESO DE ACTIVACIÓN QUÍMICA CON TIEMPOS DE DEPÓSITO DE 30 Y 120MIN.

Los difractogramas correspondientes a las muestras que si fueron sometidas al proceso de activación se muestran en la Figura 4.2. y en todos ellos se ha podido constatar la presencia de la fase tetragonal así como de la monoclinica. Para cada uno de los difractogramas se han calculado los porcentajes de fase tetragonal y de fase monoclinica, para ello y una vez que el espectro de rayos X ha sido refinado, se determinan las alturas de los picos del 100% de intensidad de cada una las fases para ser comparadas entre si y obtener los porcentajes de una con respecto a la otra (Tabla 4.2).

TABLA 4.2 PORCENTAJE DE FASE TETRAGONAL Y MONOCLÍNICA PRESENTES EN ESPECTROS DE DRX DE LA 1^{ER} ETAPA EXPERIMENTAL.

1 ^{er} Etapa	% Monoclinica	% Tetragonal
AP-9Zr30-P1	45.7	54.3
AP-9Zr120-P1	49.3	50.7
1Su20-9Zr30-P1	21.1	78.9
1Su20-9Zr120-P1	30.45	69.6
1Tr20-9Zr30-P1	17.6	82.4
1Tr20-9Zr120-P1	19.7	80.3

Los valores aquí mostrados nos indican que los materiales que no fueron sometidos al proceso de activación presentan porcentajes de fase tetragonal y monoclinica prácticamente iguales, mientras que aquellos materiales que si fueron activados presentan mayores porcentajes de fase tetragonal con respecto a los de monoclinica.

4.1.1.2 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X.

Los resultados del análisis puntual por EDS efectuado a cada una de las muestras de la primer etapa se muestran en las Figuras 4.3 a 4.5. En ellas se muestran tres espectros típicos y los correspondientes resultados obtenidos por el análisis por ZAF. En todos los casos se tomaron puntos localizados en zonas cercanas a la superficie, intermedia y en el centro del material, además de estos espectros se presentan las curvas de concentración vs distancia en la que se muestra el perfil de concentración del Zr a lo largo del corte transversal del sustrato. Posteriormente se muestran las imágenes de MEB (Figuras 4.6 a 4.8), correspondientes a las secciones transversales sobre las cuales se realizaron los estudios de EDS.

En todos los espectros puede constatar la presencia del oxígeno, aluminio y circonio que son los elementos mayoritarios. El azufre procedente del H₂SO₄ no es apreciable en algunos casos. Al revisar los valores correspondientes al análisis de ZAF de cada uno de los sólidos, se encuentra que la cantidad de Zr que se incorpora en los materiales que no fueron activados químicamente es menor que aquella que se incorporó en los materiales que fueron colocados en la solución de activación. Adicionalmente, en todos los casos la concentración de Zr decrece hacia el centro de la matriz de γ -Al₂O₃.

AP-9 Zr 30-P1

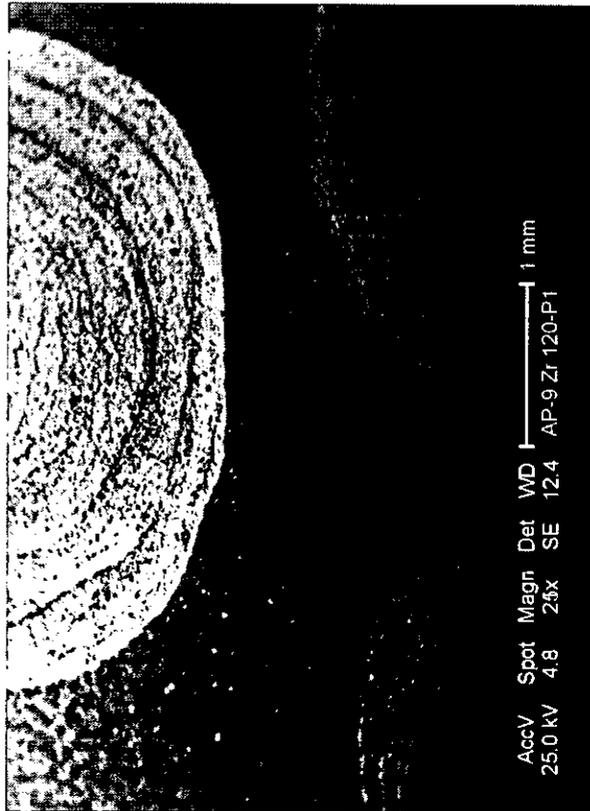
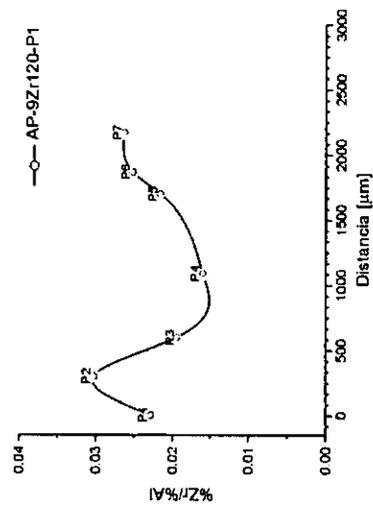
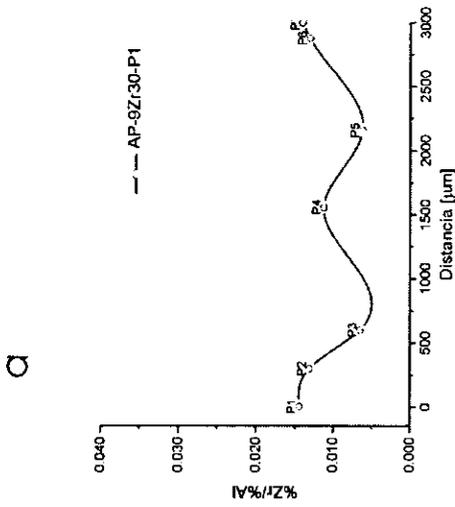
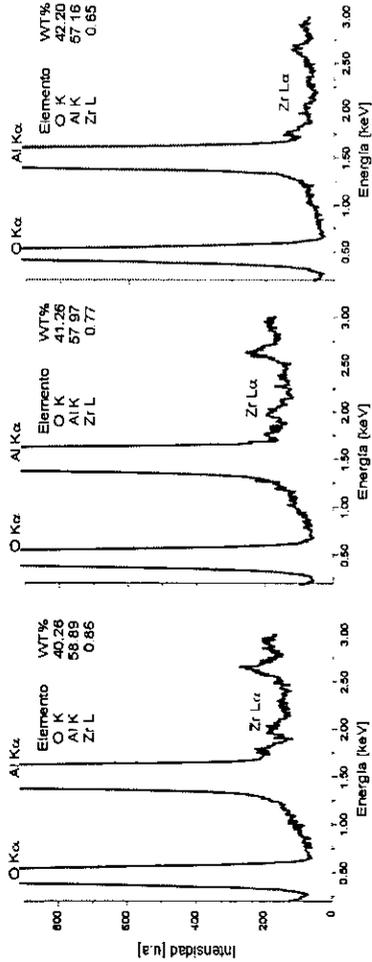


FIGURA. 4.3 Se muestran la imagen obtenida por MEB correspondiente a los cortes transversales así como los espectros de EDS y CURVAS CORRESPONDIENTES A LOS ESTUDIOS DE CONCENTRACIÓN RADIAL DEL CIRCONIO, CORRESPONDIENTES A LA SERIE AP-9Zr120-P1.

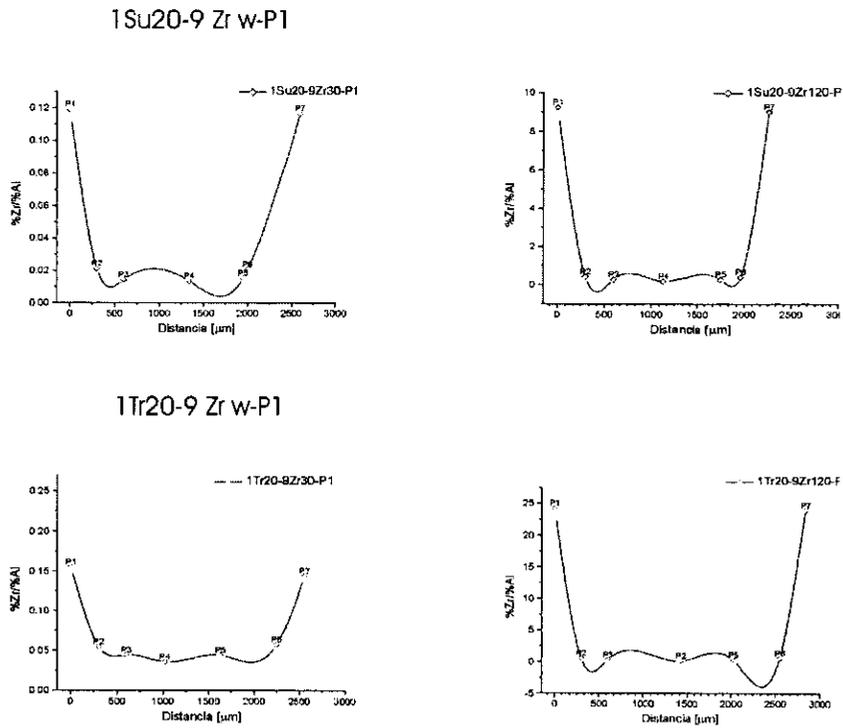


FIGURA. 4.4 ESPECTROS DE EDS Y CURVAS CORRESPONDIENTES A LOS ESTUDIOS DE CONCENTRACIÓN RADIAL DE CIRCONIO, CORRESPONDIENTES A LA SERIE 1Su20-9Zrw-P1 y 1Tr20-9Zrw-P1.

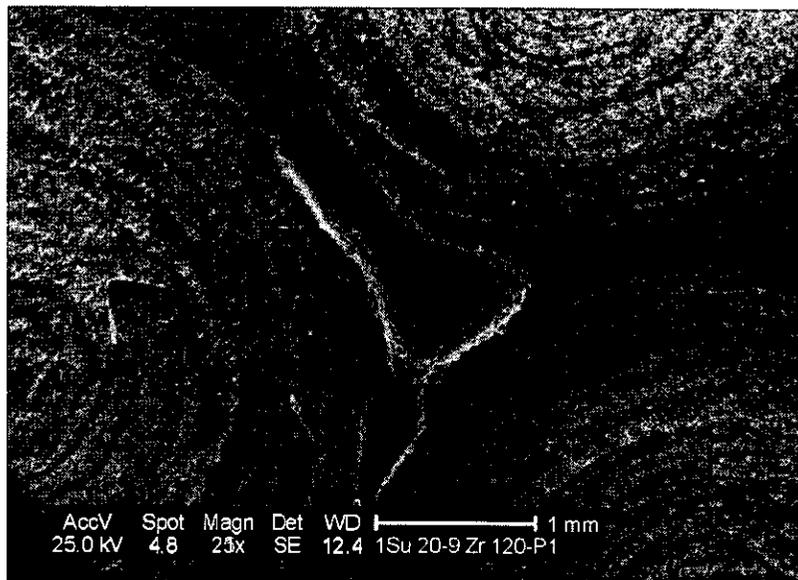


FIGURA. 4.5 MICROGRÁFIA DE MEB EN LA CUAL SE PUEDEN APRECIAR TRES CORTES TRANSVERSALES DE SUBSTRATOS DE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MUESTRA 1Su20-9Zr120-P1) TRATADAS CON LA SOLUCIÓN DE ACTIVACIÓN A BASE DE H_2SO_4 PREVIO A LA ETAPA DE DEPÓSITO DEL CIRCONIO.

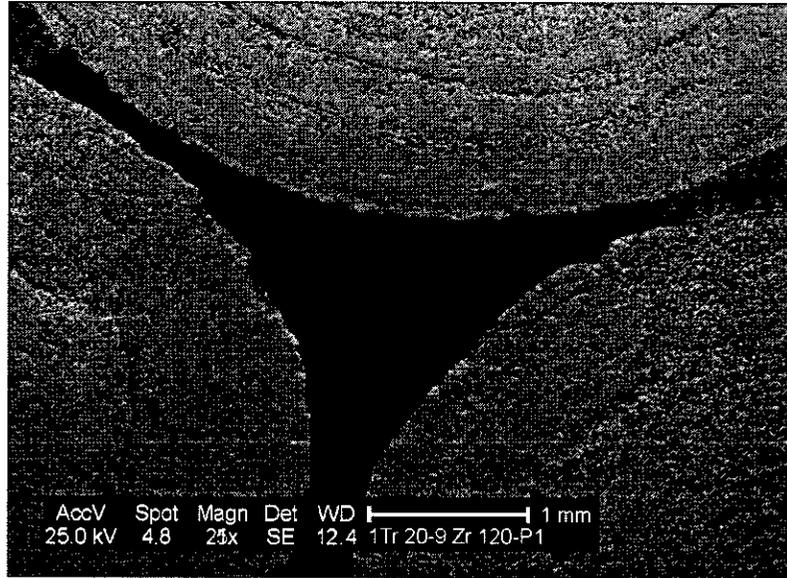


FIGURA. 4.6 MICROGRÁFIA DE MEB EN LA CUAL SE PUEDEN APRECIAR TRES CORTE TRANSVERSALES DE SUBSTRATOS DE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MUESTRA 1Tr20-9Zr120-P1) TRATADAS CON L SOLUCIÓN DE ACTIVACIÓN A BASE DE $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ PREVIO A LA ETAPA DE DEPÓSITO DEL CIRCONIO.

4.1.1.3 ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.

Para determinar si las propiedades texturales de las matrices recubiertas presentan variaciones significativas con respecto a aquellas presentadas por la matriz sin recubrir, se realizan estudios de adsorción de nitrógeno para ambos casos, los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.3. En ella se muestran los valores correspondientes a las propiedades texturales de las matrices recubiertas comparados con los correspondientes a la matriz sin recubrir, adicionalmente se presenta el cambio ($\Delta\%$) entre dichos valores.

TABLA 4.3 VALORES TEXTURALES OBTENIDOS POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO, CORRESPONDIENTES A LAS MATRICES OBTENIDAS EN LA PRIMER ETAPA EXPERIMENTAL.

Muestra	Área Específica		Volumen de Poro Total		Diámetro de Poro Promedio	
	[m^2/g]	$\Delta\%$	[cm^3/g]	$\Delta\%$	[Å]	$\Delta\%$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	351	*	0.46	*	53	*
1Su20-9Zr30-P1	283	-19.3	0.45	-2.1	64	20.7
1Tr20-9Zr30-P1	243	-30.7	0.43	-6.5	72	35.8
1Su20-9Zr120-P1	223	-36.4	0.44	-4.3	79	49
1Tr20-9Zr120-P1	184	-47.5	0.41	-10.8	91	71.6

Al revisar los valores correspondientes al área específica se observa, en general, que las matrices recubiertas presentan un decremento respecto del valor presentado por la matriz sin recubrir. El volumen de poro total también presenta una disminución pero ésta en general es mínima. Por otra parte, el diámetro de poro promedio aumenta. Lo anterior nos lleva a decir que la variación en las propiedades texturales se debe principalmente a la acción de los ácidos sobre los soportes, los cuales atacan al material y han ocasionado pérdidas del mismo y/o que se colapsen los poros, lo cual afectara directamente la distribución del diámetro de poro promedio.

Lo anterior puede apreciarse mejor en las Figuras 4.7 y 4.8, donde se presentan las curvas de distribución de diámetro de poro promedio obtenidas del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin tratamiento químico, ni depósito y del grupo de muestras de las series 1Su20-9Zr-P1 y 1Tr20-9Zr-P1. En ellas se corrobora lo indicado por los datos texturales ya que comparativamente hay cambios en las alturas y ancho de las curvas.

Las curvas correspondientes a las matrices tratadas en la solución de activación a base de H_2SO_4 (Fig. 4.7) y recubiertas, presentan cambios significativos en la altura y la posición del máximo de la curva de distribución con respecto al material sin recubrir, pero en el caso de los materiales cuya solución de activación contenía $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (Fig. 4.8), las curvas de distribución de diámetro de poro estos cambios son todavía aun más significativos.

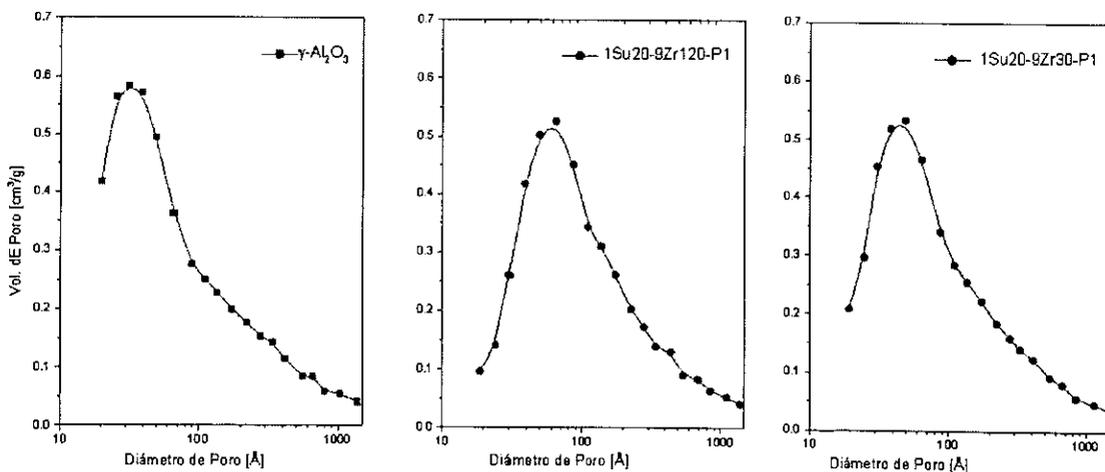


FIGURA. 4.7 CURVAS DE DISTRIBUCION DE DIÁMETRO DE PORO PROMEDIO, CORRESPONDIENTES A LAS MATRICES TRATADAS CON ÁCIDO SULFURICO COMPARADAS CONTRA LA CORRESPONDIENTE A UN BLANCO DE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ SIN TRATAMIENTO (EXTREMA IZQUIERDA)

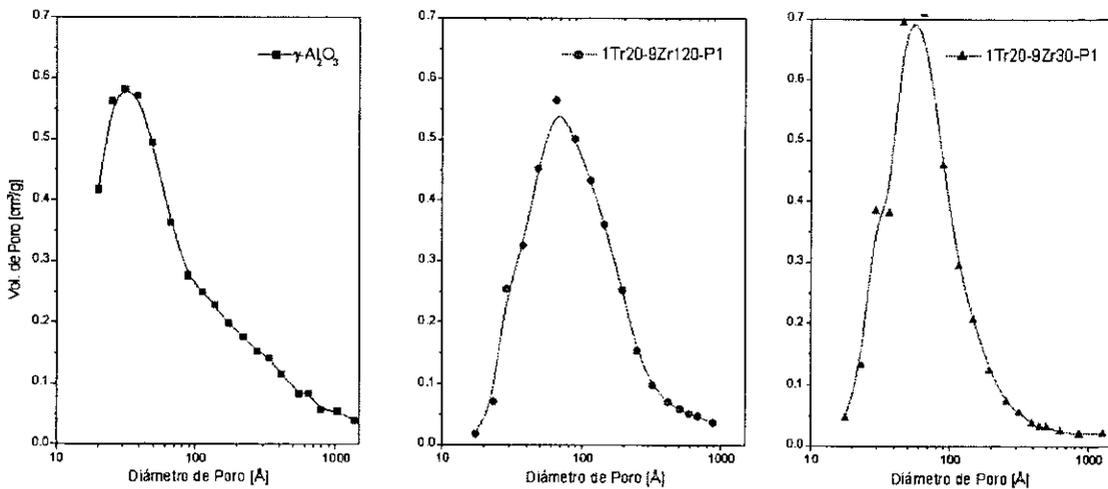


FIGURA. 4.8 CURVAS DE DISTRIBUCIONES DE DIÁMETRO DE PORO PROMEDIO, CORRESPONDIENTES A LAS MATRICES TRATADAS CON ÁCIDO TRÍFICO COMPARADAS CONTRA LA CORRESPONDIENTE A UN BLANCO DE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ SIN TRATAMIENTO (EXTREMA IZQUIERDA).

4.1.1.4 ESPECTROSCOPIA IR.

Finalmente se presentan los resultados correspondientes a espectroscopia infrarroja realizados en una muestra previa a su preparación así como durante la etapa de activación, depósito del recubrimiento y calcinado. Con el fin de determinar si el proceso de activación a que son sometidas las matrices antes de incorporar el circonio esta generando incrementos en la población de grupos OH a lo largo de la superficie de los substratos, es que se considero emplear la espectroscopia infrarroja.

La Figura 4.9 nos presenta una serie de cuatro espectros los cuales corresponden a los estudios realizados en cada una de las etapas de preparación del material, con lo que tendremos que la figura 4.9a presenta el conjunto de espectros para la matriz de alúmina pura obteniendo en principio el espectro característico del material, donde pueden apreciarse las dos regiones asociadas a los grupos OH (a 3350 y 1650 cm^{-1}).

Si ahora se observa el conjunto de espectros en la Figura 4.9b, correspondiente a la matriz una vez que ésta ha sido sometida a la etapa de activación química, se aprecia un ligero incremento en la altura de los picos de adsorción con respecto a aquellos obtenidos para muestra sin tratar, lo que puede ser asociado a un incremento de los grupos OH presentes a lo largo de la superficie del material activado. Esto es más evidente cuando se observan los espectros obtenidos a temperaturas de 300 y 400°C , respectivamente, ya que para el caso del material sin activar, las curvas correspondientes presentan una menor altura en comparación con las obtenidas en esta etapa.

El aspecto que toman los espectros, una vez que se incorpora el circonio, es el mostrado en la figura 4.9c, teniendo ahora que la altura o adsorbancia de los picos correspondientes a los grupos OH presenta un incremento adicional que pudiese ser asociado a la incorporación del Zr en la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Finalmente la figura 4.9d muestra los espectros correspondientes al material una vez que ha sido calcinado a una temperatura de 675°C , dando como resultado un disminución en lo que respecta a la altura de los picos asociados con los grupos OH, aunque aun es claro que hay cantidades significativas de ellos.

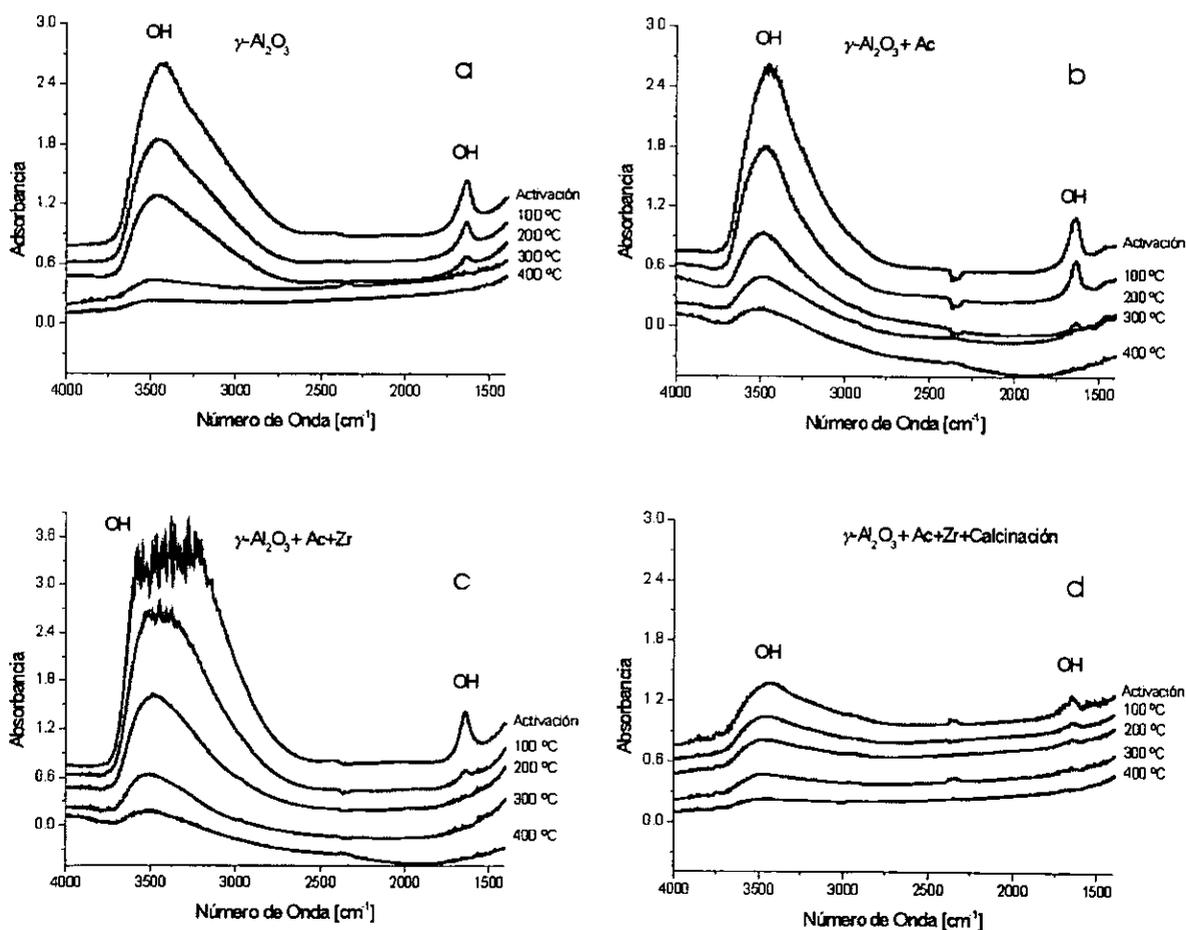


FIGURA. 4.9 SEGUIMIENTO DE LA EVOLUCIÓN DE LOS GRUPOS OH MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE IR PARA DETERMINAR SI EXISTE UN AUMENTO EN SU CONTENIDO, a) MATRIZ DE ALUMINA SIN ACTIVAR b) MATRIZ ACTIVADA c) MATRIZ ACTIVADA MÁS EL Zr Y d) MATRIZ DE ALUMINA ACTIVADA-MÁS Zr CALCINADA.

4.1.2 DISCUSIÓN.

Los resultados de rayos X (Fig. 4.1 y 4.2) así como los correspondientes a EDS (Fig. 4.3 y 4.4), muestran que el uso de una solución de depósito en la que se ha empleado un solvente de baja polaridad, permite una incorporación adecuada del Zr sobre la superficie y hacia el interior de las matrices de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en todas las muestras obtenidas. Si se compara el contenido de Zr presente en la superficie y el interior de las matrices de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el porcentaje de fase tetragonal y fase monoclinica en la muestras que sí fueron sometidas a la etapa de activación (series 1Su20-9Zrw-P1 y 1Tr-20-9Zrw-P1) con las muestras que no fueron sometidas a dicha activación (serie AP-9Zrw-P1), se encuentra que en estas últimas el contenido de Zr en la superficie y hacia el interior de la matriz es más bajo y adicionalmente los porcentajes relativos de fase monoclinica y fase tetragonal entre ellas son prácticamente los mismos, pero el contenido de fase tetragonal es menor que el presentado por las muestras de las series Su20-9Zrw-P1 y 1Tr-20-9Zrw-P1 (Tabla 4.2).

Lo anterior puede entenderse, si se observan los espectros de IR (Fig. 4.9), si en ellos se hace una comparación entre los espectros correspondientes a la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ antes de ser activada (Fig. 4.9a) con los de la matriz ya activada (Fig. 4.9b), se tendrá que los espectros de la figura 4.9b indican que el contenido de grupos OH en la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de ser activada, se ha incrementado y es mayor que el contenido de grupos OH en la muestra sin activar (Fig. 4.9a), por lo que aunado al cambio de carga superficial de la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, después de ser sometida a la etapa de activación química, se encuentra también un aumento en la cantidad de los grupos OH, lo cual permite que una mayor cantidad de Zr pueda depositarse en la superficie de la alúmina y que adicionalmente se beneficiará por el pH ácido del CH_3CN que forma parte del contenido de la solución de depósito.

Por otro lado, aunado a la incorporación de grupos OH durante el proceso de activación se encuentra un proceso de sulfatación, el cual tiene una gran importancia en el tipo de fase cristalográfica final que presentara el ZrO_2 ^[26] y en particular si se parte de ZrO_2 amorfo, durante el cual grupos SO_3 se incorporan a la superficie de a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Con esto en mente y con base a los valores reportados en la tabla 4.2 es que el mayor contenido de fase tetragonal en las muestras de las series 1Su20-9Zrw-P1 y 1Tr20-9Zrw-P1 puede ser resultado de la presencia de grupos sulfato en los ácidos empleados y que no están presentes en las muestras que no fueron activadas.

En el caso particular de los materiales que sí fueron activados, se tiene que las muestras de la serie 1Tr20-9Zrw-P1 presentan un mayor contenido de fase tetragonal que las muestras de la serie 1Su20-9Zrw-P1, debido en principio a que la solución de activación empleada en las muestras de la serie 1Tr20-9Zrw-P1 contiene $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ el cual puede incorporar grupos del ion sulfato que interactúan con el Zr y dan lugar en su momento a un incremento adicional en el contenido de ZrO_2 tetragonal.

Además de modificar la carga y el contenido de grupos OH y sulfato de la superficie de la alúmina, la solución de activación también modifica las propiedades texturales del soporte (Tabla 4.3), apreciándose en todas las muestras una disminución del área específica y un incremento en el volumen de poro total y en el diámetro de poro promedio. Lo anterior es resultado del ataque químico en la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por parte del ácido, con lo que parte de su masa se pierde creándose nuevos "poros" de diámetros pequeños y dando lugar a su vez a que parte de las paredes que forman a los poros ya existentes se adelgacen e incluso se colapsen permitiendo que los poros restantes aumenten sus volúmenes y diámetros.

Aunado a ello la incorporación de Zr a lo largo de la superficie del soporte y su posterior transformación en ZrO_2 , mediante el proceso de calcinación, dará lugar adicionalmente a otra disminución en el área específica, como consecuencia de la obstrucción de algunos poros más pequeños por los cristales de ZrO_2 y, a que como ya se ha mencionado en un capítulo previo, el área específica del ZrO_2 con respecto a la de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es menor y no contribuirá de forma significativa con el área específica del sólido final.

Al término de esta primer etapa experimental y con base a los resultados presentados, se puede establecer que las cantidades y grado de difusión del Zr en las matrices de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mejoran cuando los sustratos son sometidos a un proceso de activación química, adicionalmente este mismo proceso parece fomentar la formación preferencial de la fase tetragonal, pero por otro lado debe tenerse presente que los sustratos que permanecieron por 120 min. en la solución de activación, independientemente del tipo de ácido empleado en ella, presentaron mayores contenidos de fase monoclinica que aquellos que solo estuvieron 30 minutos.

Finalmente y pese a que los materiales obtenidos mediante una solución de activación a base de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ presentaron los mejores resultados en cuanto a contenido y grado de difusión del Zr, se optara por emplear soluciones de activación basadas en H_2SO_4 , ya que las modificaciones más significativos en las propiedades texturales se presentaron en aquellos materiales en los que se empleo $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ como solución de activación, adicionalmente debe considerarse que el porcentaje de fase tetragonal en ellos no es con mucho mayor que el porcentaje obtenido en aquellos activados empleando una solución a base de H_2SO_4 , siendo este valor del orden del 4 al 10%, y que en términos generales las condiciones experimentales para conservar y manejar el $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ son más complejas que las requeridas en el caso del H_2SO_4 .

4.2 2ª ETAPA EXPERIMENTAL.

En esta segunda etapa se busca determinar los efectos tanto en la matriz como en el recubrimiento, debidos a la concentración del H_2SO_4 en la solución de activación, para ello se preparan cuatro soluciones con diferentes concentraciones (N), a partir de soluciones se preparan cuatro lotes de alúmina activada las cuales permanecerán inmersas en ellas por el mismo lapso de tiempo y al termino del mismo son retiradas y secadas para continuar con el proceso de deposito y finalmente ser calcinadas, las condiciones de síntesis se presentan en la tabla 4.4.

TABLA 4.4 CONDICIONES DE SÍNTESIS EMPLEADAS DURANTE LA SEGUNDA ETAPA EXPERIMENTAL

Muestra	Sol. de Activación		Secado	Solución de Deposito		Tratamiento termico
	t [min]	N	T [°C]	t [min]	Zr [g/ml]	
2Su20-9Zr30-P1	20	2	120	30	0.09	Prog①
4Su20-9Zr30-P1	"	4	"	"	"	"
6Su20-9Zr30-P1	"	6	"	"	"	"
9Su20-9Zr30-P1	"	9	"	"	"	"

4.2.1 CARACTERIZACIÓN.

4.2.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La serie de difractogramas en la figura 4.10 permiten apreciar los cambios en la fase cristalográfica tanto en el substrato como por el recubrimiento de los sólidos obtenidos para esta segunda etapa, dichos cambios se encuentran asociados con el aumento de la concentración (N) del H_2SO_4 en la solución de activación.

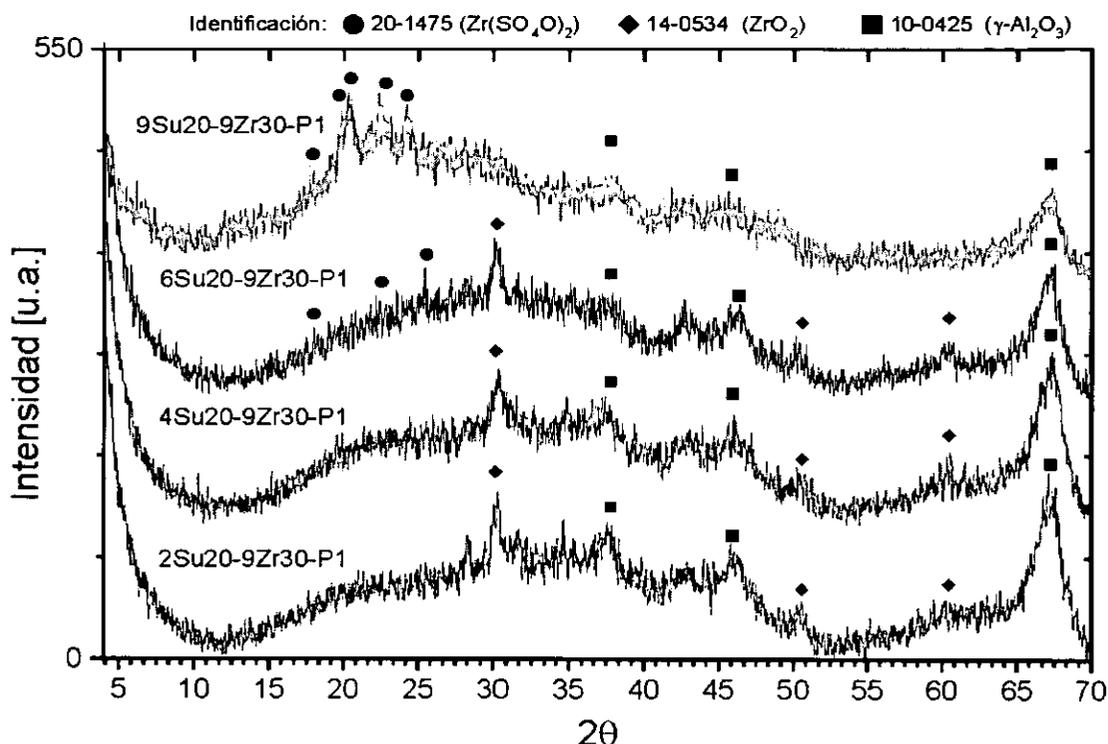


FIGURA.4.10 SERIE DE DIFRACTOGRAMAS QUE MUESTRA LA PRESENCIA DE LOS PICOS ASOCIADOS A LA FASE TETRAGONAL DEL ZrO_2 Y DE LA $\gamma-Al_2O_3$, ASÍ COMO DEL $Zr(SO_4O_2)_2$ PARA LAS MATRICES ACTIVADAS EN DISTINTAS SOLUCIONES DE ACTIVACIÓN.

De tal forma que los cambios más significativos se presentan en las muestras 6Su20-9Zr30-P1 y 9Su20-9Zr30-P1, en esta última podemos observar que los picos asociados con la fase tetragonal ya no están presentes y son substituidos por aquellos asociados con el $Zr(SO_4O_2)_2$ y adicionalmente la estructura del soporte también aparece afectada. De manera similar la muestra 6Su20-9Zr30-P1 también presenta los picos asociados con el $Zr(SO_4O_2)_2$ pero a diferencia de lo ocurrido con la muestra anterior, en ella todavía se pueden identificar tres picos asociados en la fase tetragonal del ZrO_2 .

Por otro lado las muestras 2Su20-9Zr30-P1 y 4Su20-9Zr30-P1 no muestran los picos del $Zr(SO_4O_2)_2$, pero si pueden ser identificados aquellos asociados con la fase tetragonal del circonio y en principio se pueden apreciar los cambios, posible deformación de la estructura cristalina, del soporte de alúmina. Lo anterior permite decir que un incremento en exceso de la concentración del ácido en la solución de activación da lugar a cambios importantes en las fases cristalográficas del soporte y del recubrimiento, por lo cual lo más indicado es trabajar con concentraciones que no excedan el valor de 1 N.

4.2.2 DISCUSIÓN.

Para la segunda etapa experimental se busca determinar los efectos tanto en la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como en el recubrimiento debidos a cambios en la concentración del H_2SO_4 en la solución de activación, mientras que el resto de las condiciones experimentales permanecían fijas, Tabla 4.4.

En la figura 4.10 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras de la serie xSu20-9Zr30-P1, si se comparan estos espectros con los obtenidos en la etapa experimental previa el aspecto general de los espectros de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y del ZrO_2 se han modificado como consecuencia directa del contenido de H_2SO_4 en la solución de activación.

Si se enfoca la atención hacia los cambios en el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se tiene que para una concentración de 2N de H_2SO_4 en la solución de activación, los cambios en su estructura cristalográfica no son muy evidentes pues los picos principales son apreciables y no presentan desplazamiento, pero a medida que la concentración del H_2SO_4 se incrementa en solución de activación y se va acercando al valor máximo de 9N estos cambios se vuelven más significativos. Cuando se llega a este valor la altura de dos de los picos principales está muy disminuida dificultando su identificación y, por otro lado, el pico que aún es apreciable presenta un ligero desplazamiento hacia la izquierda con respecto al pico de la muestra 2Su20-9Zr30-P1.

Tenemos entonces que, el aumento en el contenido de H_2SO_4 involucra un aumento de los aniones sulfato quimisorbidos en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ siendo estos últimos los responsables de la modificación de la estructura de la alúmina una vez que el material sea calcinado.

También como resultado del incremento de los aniones sulfato la fase cristalográfica del ZrO_2 comienza a sufrir cambios, pues aunque en un principio se observa que la formación de la fase tetragonal se ve favorecida (muestras 2Su20-9Zr30-P1 y 4Su20-9Zr30-P1), en los espectros correspondientes a las muestras 6Su20-9Zr30-P1 y 9Su20-9Zr30-P1 la estructura cristalográfica del ZrO_2 comienza a modificarse y paulatinamente es substituida por una nueva fase cristalográfica asociada con el $\text{Zr}(\text{SO}_4\text{O})_2$ evidenciado esto ultimo por la aparición de los picos correspondientes.

4.3 3^{er} ETAPA EXPERIMENTAL.

Nuestros objetivos ahora se centrarán en revisar los efectos en el soporte y en el recubrimiento como resultado de una disminución en el tiempo de secado posterior a la etapa de activación, modificaciones en la concentración de Zr disuelto y disminución del tiempo de inmersión en la solución de depósito así como por el tipo de procedimiento empleado para la calcinación de los materiales.

Para ello partiremos de las condiciones de síntesis de la Tabla 4.5, en las cuales y una vez que se ha activado el soporte y se ha sometido a un proceso de secado más corto, se hace uso de dos soluciones de depósito con concentraciones de Zr distintas, adicionalmente el tiempo que permanece sumergido el substrato en la solución de depósito también se disminuye en ambos casos. Una vez hecho lo anterior una parte de los sólidos se calcina empleando el Prog① mientras que otra parte es calcinada mediante el procedimiento que se denominara el Prog② (Tabla 3.1).

Tabla. 4.5 CONDICIONES DE SINTESIS EMPLEADAS DURANTE LA TERCERA ETAPA EXPERIMENTAL

Muestra	Sol. de Activación t [min]	Secado		Sol. de Deposito		Tratamiento Térmico
		Temp.[°C]	t [min]	Zr [g/ml]	t [min]	
1Su20-2Zr2-P1	20	120	45	0.02	2	Prog①
1Su20-9Zr2-P1	"	"	"	0.09	"	"
1Su20-2Zr2-P2	"	"	"	0.02	"	Prog②
1Su20-9Zr2-P2	"	"	"	0.09	"	"

4.3.1 CARACTERIZACIÓN.

4.3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

De forma similar a lo hecho en etapas anteriores la presencia de la fase tetragonal del ZrO_2 se logra constatar haciendo uso de la difracción de rayos X, los difractogramas obtenidos se presentan en la figura 4.11 y estos da indicios de que el proceso de calcinación podría ser un factor adicional en lo que al proceso de difusión del circonio en y hacia el interior de la matriz de alúmina se refiere, lo anterior se desprende de lo que puede observarse en los difractogramas.

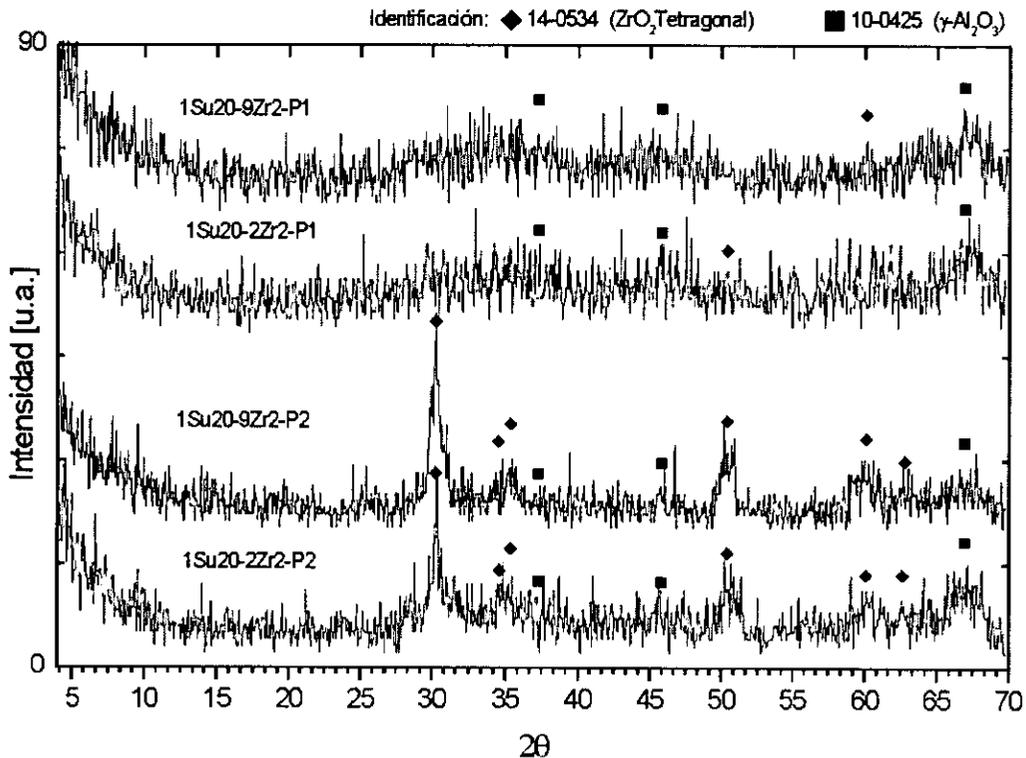


FIGURA. 4.11 LOS DIFRACTOGRAMAS MUESTRAN LAS DIFERENCIAS ENTRE PARES DE MUESTRAS PREPARADAS BAJO LAS MISMAS CONDICIONES DE SÍNTESIS QUÍMICA, PERO SOMETIDAS A UNA RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO DIFERENTE, DURANTE EL PROCESO DE CLACIANACIÓN

Después de observar los difractogramas puede notarse que independientemente de la concentración de la solución de depósito, las muestras que se calcinaron utilizando el Prog① no muestran de forma clara los picos asociados al ZrO_2 , mientras que en las muestras calcinadas empleando el Prog② los picos del ZrO_2 son evidentes.

Los porcentajes de fase monoclinica y tetragonal para las muestras 1Su20-2Zr2-P2 y 1Su20-9Zr2-P2 se muestran en la Tabla 4.6, constatando en ambos casos que la concentración de fase tetragonal es mayor que la de monoclinica, siendo este último ligeramente mayor en la muestra 1Su20-2Zr2-P2. Adicionalmente a esto los tamaños de cristal del ZrO_2 también fueron determinados para la muestra 1Su20-2Zr2-P2, este valor fue de 72.45 Å mientras que un valor de 76.51 Å fue encontrado para la muestra 1Su20-9Zr2-P2.

TABLA 4.6 PORCENTAJES DE FASE TETRAGONAL Y MONOCLÍNICA PRESENTES EN LOS ESPECTROS DE DRX CORRESPONDIENTES A LA 3^{er} ETAPA EXPERIMENTAL.

3 ^{er} Etapa	% Monoclinica	% Tetragonal
1Su20-2Zr2-P2	29.3	70.7
1Su20-9Zr2-P2	15.7	84.3

4.3.1.2 ESPECTROSCOPIA POR ENERGÍA DE RAYOS X.

Con base a los resultados obtenidos por difracción de rayos X, será que los estudios de EDS se centren en las muestras 1Su20-2Zr2-P2 y 1Su20-9Zr2-P2, lo anterior basado en los resultados obtenidos en la primer etapa y que constatan la difusión del circonio hacia el interior de la matriz de γ -Al₂O₃, quedando entonces por determinar si la cantidad de circonio que logra llegar al interior de la matriz se reduce de forma significativa como resultado del nuevo proceso de calcinación y en su caso a la concentración de circonio.

Los estudios de EDS para ambas muestras, se realizan en dos zonas, la superficie de la esfera y en la zona interna del mismo, adicionalmente a estos se obtiene imágenes de distribución elemental (Mapeo Composicional) con el fin de observa gráficamente la distribución de los elementos mayoritarios, en este caso O, Al y Zr. Las imágenes de MEB y mapeo Composicional junto con los espectros de EDS se muestran en las Figuras 4.12, a 4.15.

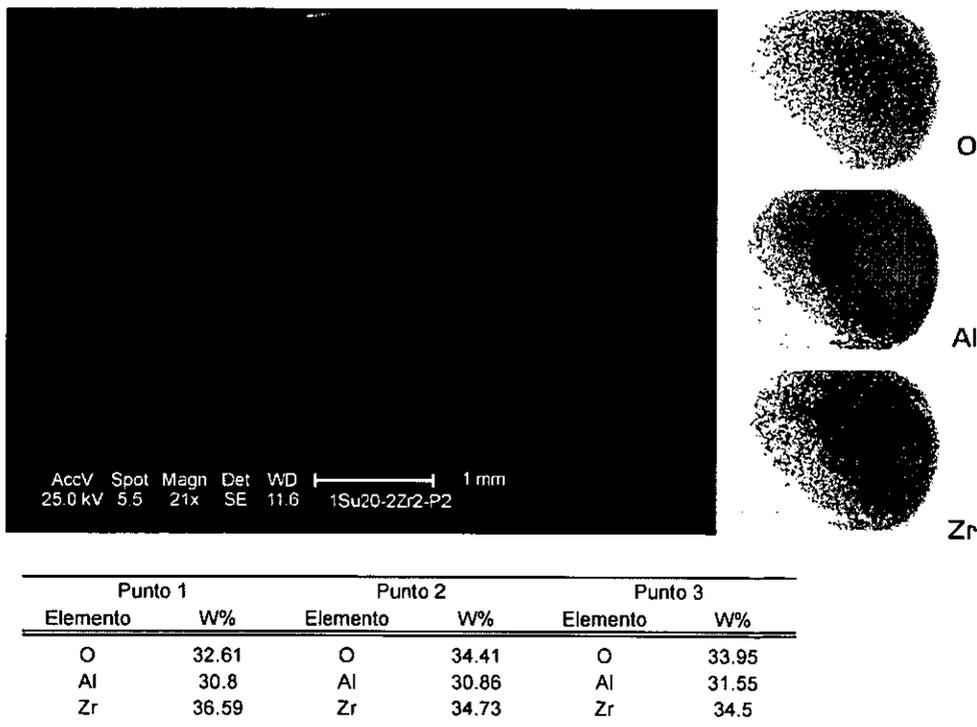
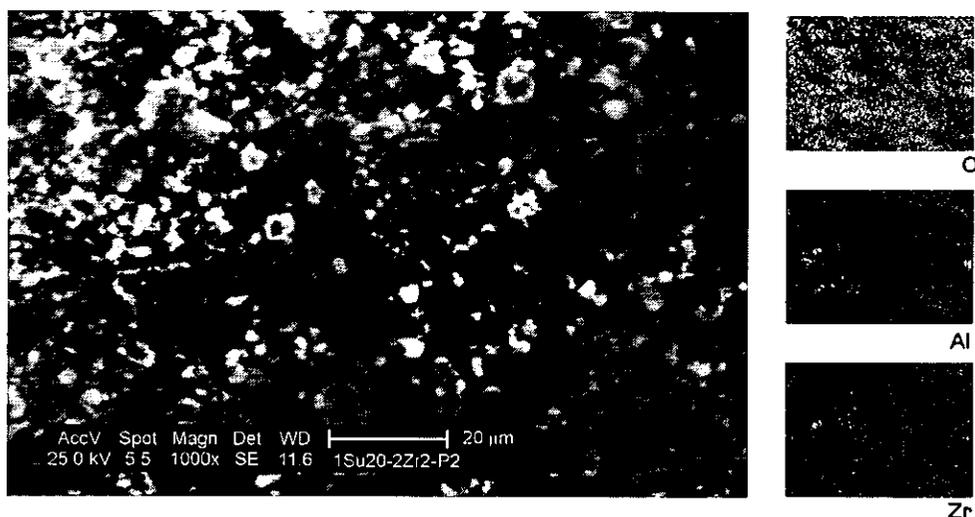


FIGURA. 4.12 MICROGRAFÍA OBTENIDA POR MEB PARA UNA MATRIZ ESFERICA COMPLETA, ASU LADO SE OBSERVAN LAS IMÁGENES DE MAPEO CORRESPONDIENTES A O, Al Y Zr MIENTRAS QUE EN LA PARTE INFERIOR SE MUESTRAN LOS VALORES CORRESPONDIENTES A LA CONENCETRACIÓN DE LOS MISMOS ELEMENTOS EN TRES PUNTOS SELECCINADOS AL AZAR SOBRE LA SUPERFICIE DE LA MATRIZ



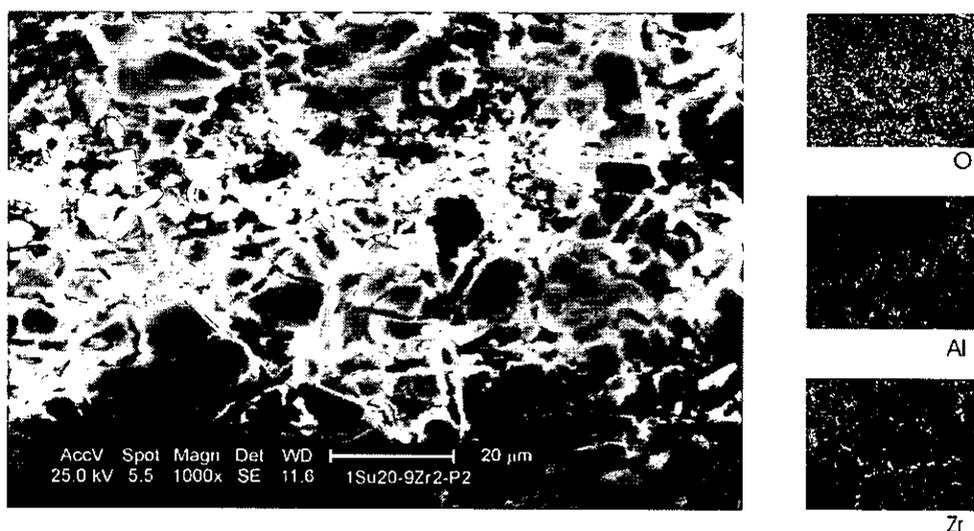
Elemento	W%
O	36.60
Al	59.67
Zr	4.03

FIGURA. 4.13. MICROGRAFÍA DE UNA ZONA AMPLIFICADA LOCALIZADA EN EL INTERIOR DE LA MATRIZ DE ALUMINA, A SU DERECHA SE MUESTRAN LAS IMÁGENES CORRESPONDIENTES AL MAPEO DE O, Al Y Zr PARA ESTA ZONA Y EN LA PARTE INFERIOR LOS VALORES OBTENIDOS POR ZAF.

En las Figuras 4.12 y 4.13 se exhiben las imágenes y estudios de EDS de una esfera completa y una imagen ampliada 1000x de una zona localizada en el interior de la misma para la muestra 1Su20-2Zr2-P2. La imagen de la zona ampliada (Fig. 4.13) muestra la morfología característica de los soportes que ya se había observado en las micrografías de la primer etapa experimental. El espectro de EDS y los valores para O, Al y Zr por ZAF se obtuvieron de hacer el análisis del área mostrada en la imagen de MEB, a esta misma zona corresponden las imágenes de mapeo Composicional mostradas en la parte inferior en ellas se observa que el Zr se encuentra distribuido de homogénea sobre toda la zona.

Para el caso de la esfera completa (Fig. 4.12) los estudios EDS fueron de tipo puntual, es decir el área que se analizaba era de 30nm, y se realizaron en puntos seleccionados al azar sobre la superficie de la esfera a partir de los cuales se obtuvieron los espectros de EDS y los análisis por ZAF para O, Al y Zr, estos indican que la concentración de Zr en la superficie de la esfera es prácticamente constante lo cual es corroborado por las imágenes de mapeo composicional, a la derecha de la imagen, en las cuales se muestra la distribución del O, Al y Zr sobre la superficie de la esfera, en ellas se observa que la distribución del circonio sobre la superficie de la matriz es uniforme.

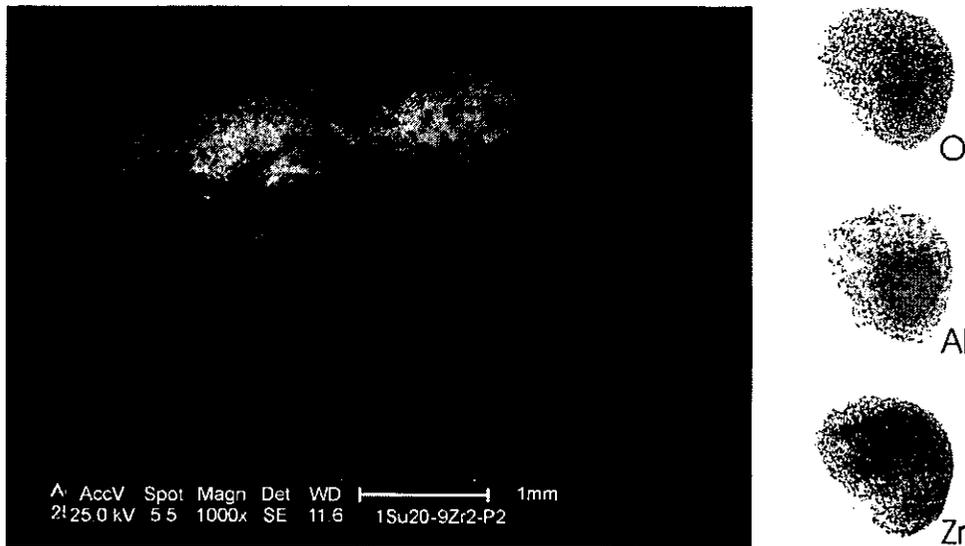
El procedimiento descrito se repite para la muestra 1Su20-9Zr2-P2, así tendremos que la Figura 4.14 nos presenta la imagen correspondiente a la zona localizada en el interior de la muestra la cual al igual que en la muestra anterior también está amplificada 1000x. Nuevamente el espectro de EDS así como de los análisis por ZAF son obtenidos como resultado de analizar el área mostrada la micrografía, también a esta zona corresponden las imágenes de mapeo composicional del O, Al y Zr, de forma similar a lo que se vio en la muestra 1Su20-2Zr2-P2, el circonio presenta una distribución homogénea.



Elemento	W%
O	37.10
Al	56.37
Zr	6.53

FIGURA. 4.14. MICROGRAFÍA DE UNA ZONA AMPLIFICADA LOCALIZADA EN EL INTERIOR DE LA MATRIZ DE ALUMINA, A SU DERECHA SE MUESTRAN LAS IMÁGENES CORRESPONDIENTES AL MAPEO DE O, Al y Zr PARA ESTA ZONA Y EN LA PARTE INFERIOR LOS VALORES OBTENIDOS POR ZAF.

La Figura 4.15 nos muestra el conjunto constituido por las imágenes de MEB, mapeo composicional y los espectros de EDS, estos últimos también se tomaron de forma aleatoria sobre diferentes zonas en la superficie de la esfera indicándonos todos ellos que el contenido de Zr es prácticamente constante, nuevamente las imágenes de mapeo composicional de la superficie de la matriz indican que la dispersión del circonio a lo largo de ésta es también constante, corroborando lo encontrado previamente mediante los análisis de EDS.



Punto 1		Punto 2		Punto 3	
Elemento	W%	Elemento	W%	Elemento	W%
O	33.51	O	35.84	O	32.62
Al	5.52	Al	3.48	Al	6.17
Zr	60.97	Zr	61.10	Zr	61.21

FIGURA 4.15. MICROGRAFÍA OBTENIDA POR MEB PARA UNA MATRIZ ESFERICA COMPLETA, A SU LADO SE OBSERVAN LAS IMÁGENES DE MAPEOCORRESPONDIENTES AL O, Al Y Zr MIENTRAS QUE EN LA PARTE INFERIOR SE MUESTRAN LOS VALORES CORRESPONDIENTES A LA CONENCETRACIÓN DE LOS MISMOS ELEMENTOS EN TRES PUNTOS SELECCINADOS AL AZAR SOBRE LA SUPERFICIE DE LA MATRIZ.

Al comparar los resultados de EDS, entre una muestra y otra es claro que la concentración de Zr tanto en la superficie como en el interior de los substratos es mayor en la muestra 1Su20-9Zr2-P2, pero en todos los casos las imágenes de mapeo composicional indicaron que el la distribución del circonio tanto en el interior como en la superficie de las matrices es homogéneo en cuanto a la concentración podemos decir que de los obtenido en resultados es de espera que este disminuya a medida que el circonio penetra en el cuerpo de la matriz.

4.3.2 DISCUSIÓN.

De lo observado en los difractogramas de la figura 4.11 tenemos que el contenido de ZrO_2 en la superficie de la muestra 1Su20-9Zr2-P2 es mayor que el presentado por la muestra 1Su20-9Zr2-P1 pese a que en ambos casos las condiciones para la activación de la matriz, concentración de Zr y tiempos de inmersión en la solución de depósito son los mismos. Lo anterior también se repite para las muestras 1Su20-2Zr2-P2 y 1Su20-2Zr2-P1.

Se tendrá entonces que la rapidez con que se aplica el calentamiento tendrá un papel importante en el contenido final de ZrO_2 en la superficie de la $\gamma-Al_2O_3$, pues los resultados previos indican que entre más se prolongue el proceso de calcinación a que son sometidas la matrices, una vez que se ha depositado el Zr, se da oportunidad a que el Zr difunda hacia el interior de la matriz de $\gamma-Al_2O_3$. Si además se considera que el tiempo que las matrices permanecen sumergidas en la solución de depósito disminuye de 30 min. a 2min, y que las concentraciones de Zr en las soluciones de depósito son bajas entonces se tendrá que la cantidad de Zr que interactúa con la superficie activada de la $\gamma-Al_2O_3$ no alcanza rápidamente el valor de saturación, con lo que se disminuye la probabilidad de que se inicie un proceso de nucleación antes de que una porcentaje considerable del Zr logre penetrar hacia el interior de la matriz de $\gamma-Al_2O_3$, evitando de este modo que la mayor parte del circonio se concentre en la parte más externa del soporte.

Ahora bien si se observan los difractogramas de las muestras 1Su20-2Zr2-P2 y 1Su20-9Zr2-P2 en principio se observa intensidades y contenido de fases cristalográficas del ZrO_2 similares. Cuando el contenido de fase tetragonal y fase monoclinica en ambos casos se calcula, se establece que la muestra 1Su20-9Zr2-P2 tiene un mayor porcentaje de fase tetragonal que la muestra 1Su20-2Zr2-P2. Entonces se tiene que, aunque, las condiciones de activación fueron las mismas para ambas muestras, en esta ocasión el contenido de Zr en la solución de depósito será el que determine la cantidad de fase tetragonal que se obtendrá al final. Se tiene entonces que entre menor sea la cantidad de Zr en la solución de depósito, menor será la cantidad de Zr que interactúa con los aniones sulfato y el contenido de fase tetragonal se verá afectado. Adicionalmente hay que considerar la posibilidad de que en ambas muestras no todo el Zr interactúa con los aniones sulfato.

Si ahora se observan para estas mismas muestras, los resultados correspondientes al contenido y distribución del Zr en la superficie y en el interior de la matriz de $\gamma-Al_2O_3$, (figura 4.13 y 4.14) nuevamente se tiene que el contenido de Zr en la muestra 1Su20-9Zr2-P2 es mayor que en la muestra 1Su20-2Zr2-P2, pero la distribución del Zr en ambas muestras es la misma, homogénea, tal y como lo indican las imágenes de mapeo composicional; por lo que aunque el contenido de Zr en una de las soluciones de depósito es menor que en la otra, la metodología permite recubrimientos con buena dispersión de Zr, tanto en la superficie como en el interior de las matrices esféricas de $\gamma-Al_2O_3$.

La distribución del circonio tanto en la superficie como en el interior de la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue siempre homogénea, por lo cual, puede pensarse que el tiempo de inmersión en la solución de depósito no es por sí solo un factor determinante en la difusión del circonio, por lo que es factible pensar que los tiempos de inmersión de los sustratos en la solución de depósito puedan ser más cortos. Lo anterior también nos lleva a proponer que el contenido de Zr en la solución de depósito también puede reducirse, dado que las muestras de la serie 1Su20-9Zr2-P2 presentaron los contenidos más altos tanto en la superficie como en el interior de los sustratos. Aunque pudiera resultar más interesante estudiar sustratos recubiertos a partir de soluciones de depósito con bajas concentraciones de Zr pero permaneciendo en la solución de activación por intervalos de tiempos más largos que los utilizados hasta ahora.

Por otro lado, la muestra 1Su20-9Zr2-P2 también mostró los contenidos de fase tetragonal más altos, aunque la muestra 1Su20-2Zr2-P2 presentó contenidos bastante aceptables y de hecho algo mayores a los obtenidos previamente en la primera etapa experimental. Adicionalmente el menor contenido de circonio en la solución de depósito empleada para generar las muestras de la serie 1Su20-2Zr2-P2, no fue un factor determinante en la distribución del circonio sobre y hacia el interior de los sustratos, de hecho y con base a los resultados obtenidos por difracción de rayos X la distribución del Zr es principalmente afectada por el procedimiento de calcinación.

4.4 ETAPA EXPERIMENTAL.

Esta última etapa experimental se enfocara en estudiar los efectos debidos a aumentos en el tiempo que permanece el sustrato de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la solución de activación, así como sus posibles efectos en la incorporación y difusión del Zr.

La Tabla 4.7 presenta los materiales obtenidos en esta etapa, así como las condiciones de síntesis de que se partió para obtenerlos. La metodología como ha sido hasta hora continua basándose en una etapa de activación seguida de una de depósito, pero en esta ocasión el tiempo de inmersión para algunos de los sustratos en la solución de activación se ha extendido a 60 min, mientras que otra parte de ellos permaneció 20 min. Las condiciones de secado, concentración y tiempo de inmersión en la solución de depósito así como el proceso de calcinación de la esta etapa serán las mismas en ambos casos.

TABLA 4.7 CONDICIONES DE SÍNTESIS EMPELDADS DURANTE LA CUARTA ETAPA EXPERIMENTAL.

Muestra	Sol. de Activación	Secado		Sol. de Deposito		Tratamiento Térmico
	t [min]	T [°C]	t [min]	Zr [g/ml]	t [min]	
1Su20-2Zr2-P2	20	120	45	0.02	2	ProgⓈ
1Su60-2Zr2-P2	60	120	45	0.02	2	ProgⓈ

4.4.1 CARACTERIZACIÓN.

4.4.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los difractogramas obtenidos para este grupo se muestras se presentan en la Figura 4.16, en ellos podemos apreciar una cierta similitud con los obtenidos en la etapa anterior, ya que uno de ellos presenta de una forma clara los picos asignados a la fase tetragonal de circonio (1Su20-2Zr2-P2), mientras que la muestra 1Su60-2Zr2-P2 estos no son muy claros, si consideramos que la única diferencia entre ellas ha sido el tiempo más largo en la solución de depósito por parte de la muestra 1Su60-2Zr2-P2.

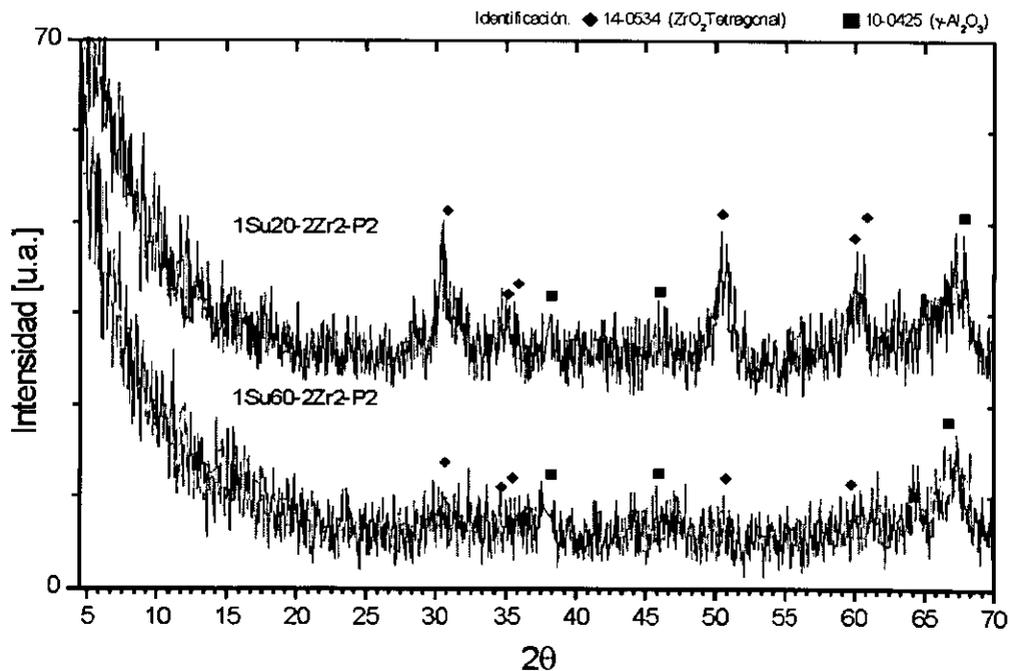


FIGURA. 4.16 DIFRACTOGRAMAS CORRESPONDIENTES A LAS MUESTRAS OBTENIDAS DURANTE LA CUARTA ETAPA EXPERIMENTAL, SE PUEDE APRECIAR UNA DIFERENCIA EN LA INTENSIDAD RELATIVA DE LOS PICOS ENTRE UNA MUESTRA Y OTRA.

Por otra parte los porcentajes de fase tetragonal y monoclinica presentes en ambas muestras se presentan en la Tabla 4.8, donde se puede apreciar que el contenido de fase tetragonal y monoclinica es prácticamente el mismo igual en ambas muestras por otra parte los tamaños de cristal calculados nos proporciona valores de 73.28 Å para la muestra 1Su20-2ZR-2P2 y de 47.18 Å para la muestra 1Su60-2Zr2-P2.

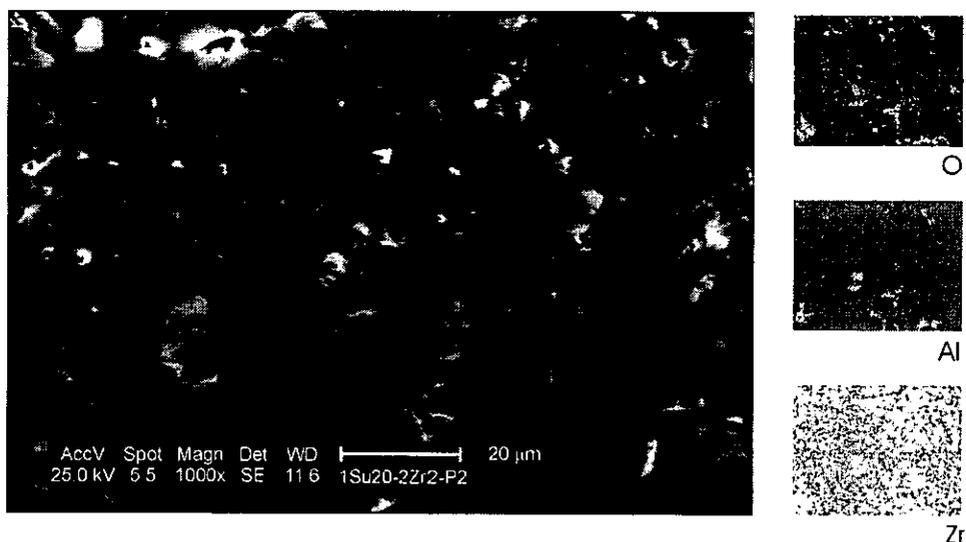
TABLA 4.8 PORCENTAJES DE FASE TETRAGONAL Y MONOCLÍNICA PRESENTES EN ESPECTROS DE DRX CORRESPONDIENTES A LA 4ª ETAPA EXPERIMENTAL.

4ª Etapa	% Monoclinica	% Tetragonal
1Su20-2Zr2-P2	28.8	71.2
1Su60-2Zr2-P2	28.4	71.6

Si se comparan los resultados de DRX obtenidos en la tercer etapa con los obtenidos para ésta nueva etapa podemos apreciar que son muy similares pues tanto en unos como en otros un grupo de espectros presenta una buena definición de los picos del Zr mientras que en la otra parte de ellos esto no ocurre. Lo anterior parece indicar que la difusión del circonio hacia el interior de la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no sólo es promovida por el procedimiento de calcinación, sino que adicionalmente el tiempo de inmersión en la solución puede jugar un papel preponderante en su comportamiento.

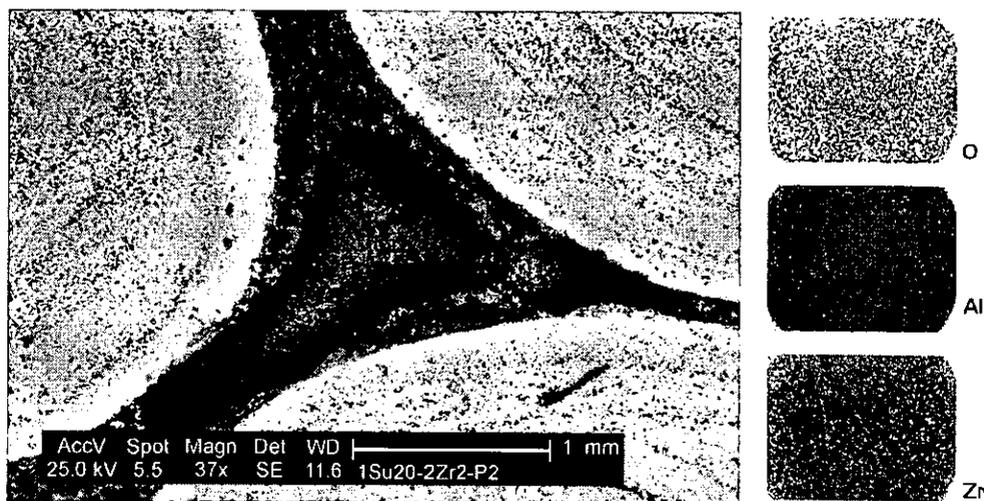
4.4.1.2 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X.

Los estudio de EDS para ambas muestras buscan corroborar que la difusión del circonio hacia el interior del soporte que permaneció por más tiempo en la solución de activación (1Su60-2Zr2-P2) es mayor que en aquel que estuvo sumergido un lapso de tiempo menor (1Su20-2Zr2-P2) ya que espectros de rayos X nos indican una disminución de ZrO_2 en la superficie del primero, adicionalmente se espera que el contenido de circonio también presente un comportamiento similar. Con esto en mente los estudios fueron llevados acabo tanto en la superficie como en el interior de los soportes, obteniendo para cada caso la imagen de MEB y mapeo composicional, además de los espectros de EDS y las curvas de concentración de Zr vs distancia, todo lo anterior se muestra en las Figuras 4.17 a 4.22.



Elemento	W%
O	34.73
Al	61.2
Zr	4.07

FIGURA. 4.17. MICROGRAFÍA DE UNA ZONA AMPLIFICADA LOCALIZADA EN EL INTERIOR DE LA MATRIZ DE ALUMINA, A SU DERECHA SE MUESTRAN LAS IMÁGENES CORRESPONDIENTES AL MAPEO DE O, Al y Zr PARA ESTA ZONA Y EN LA PARTE INFERIRO LOS VALORES OBTENIDOS POR ZAF.



Punto 1		Punto 2		Punto 3	
Elemento	W%	Elemento	W%	Elemento	W%
O	37.61	O	39.65	O	36.66
Al	59.62	Al	59.68	Al	62.85
Zr	2.77	Zr	0.67	Zr	0.49

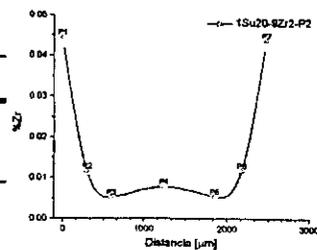


FIGURA. 4.18. MICROGRAFÍA DE UNA ZONA AMPLIFICADA LOCALIZADA EN EL INTERIOR DE LA MATRIZ DE ALUMINA (1Su20-2Zr-P2), A SU DERECHA SE MUESTRAN LAS IMÁGENES CORRESPONDIENTES AL MAPEO DE O, Al y Zr PARA ESTA ZONA Y EN LA PARTE INFERIRO LOS VALORES OBTENIDOS POR ZAF.

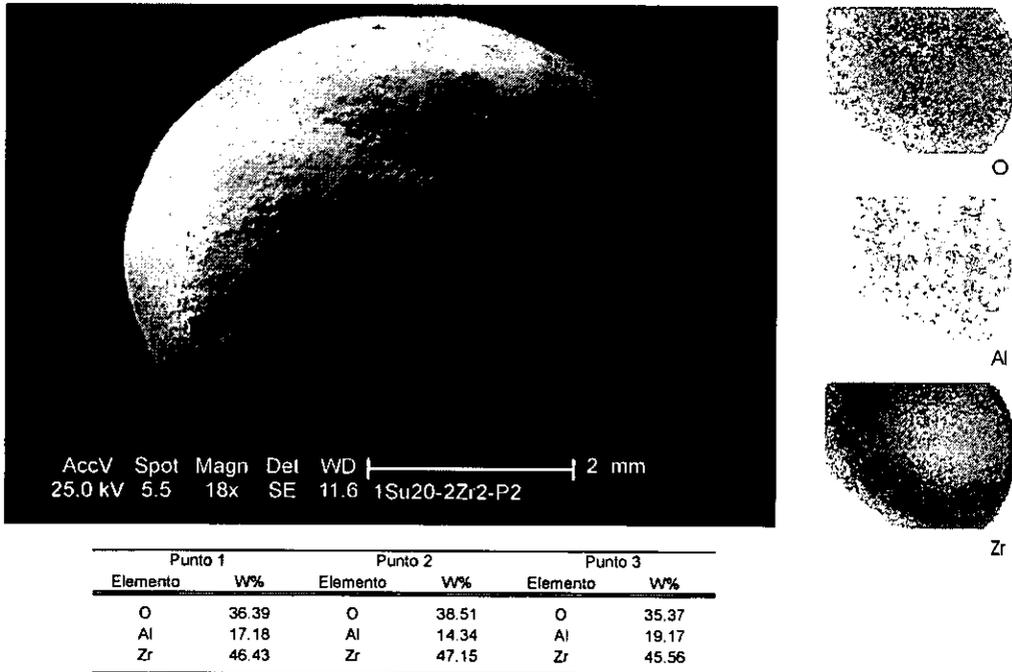


FIGURA. 4.19 IMAGEN DE LA MUESTRA 1Su20-2Zr2-P2, CORRESPONDIENTE A UNA ESFERA COMPLETA SOBRE LA QUE SE HA DEPOSITADO Zr. EL CONTENIDO DE O, Al Y Zr EN TRES PUNTOS LOCALIZADOS EN LA SUPERFICIE DE LA ESFERA Y TOMADOS AL AZAR SE MUESTRAN EN LA TABLA INFERIOR, ASI COMO LAS IMAGENES DE MAPEO DE LA ESFERA.

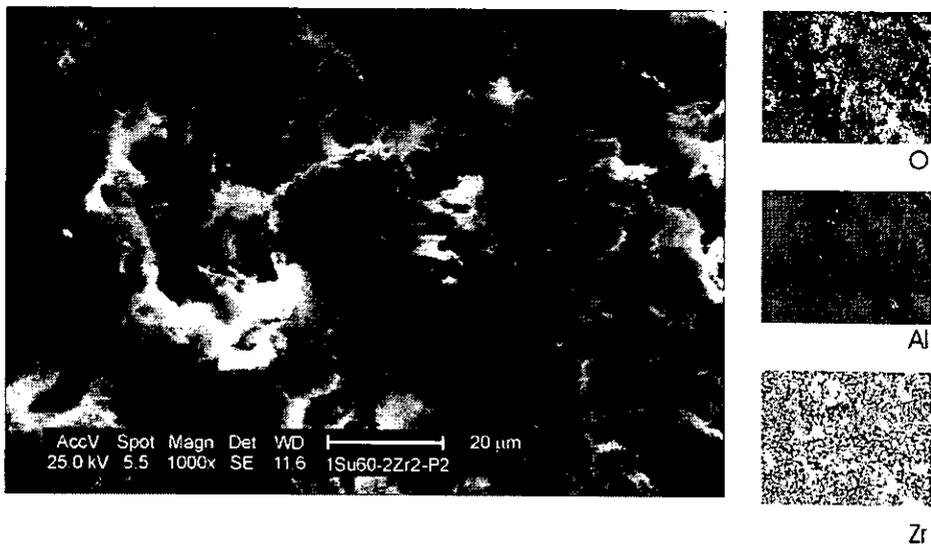


FIGURA. 4.20. MICROGRAFÍA DE UNA ZONA AMPLIFICADA LOCALIZADA EN EL INTERIOR DE LA MATRIZ DE ALUMINA, A SU DERECHA SE MUESTRAN LAS IMÁGENES CORRESPONDIENTES AL MAPEO DE O, Al Y Zr PARA ESTA ZONA Y EN LA PARTE INFERIOR LOS VALORES OBTENIDOS POR ZAF.

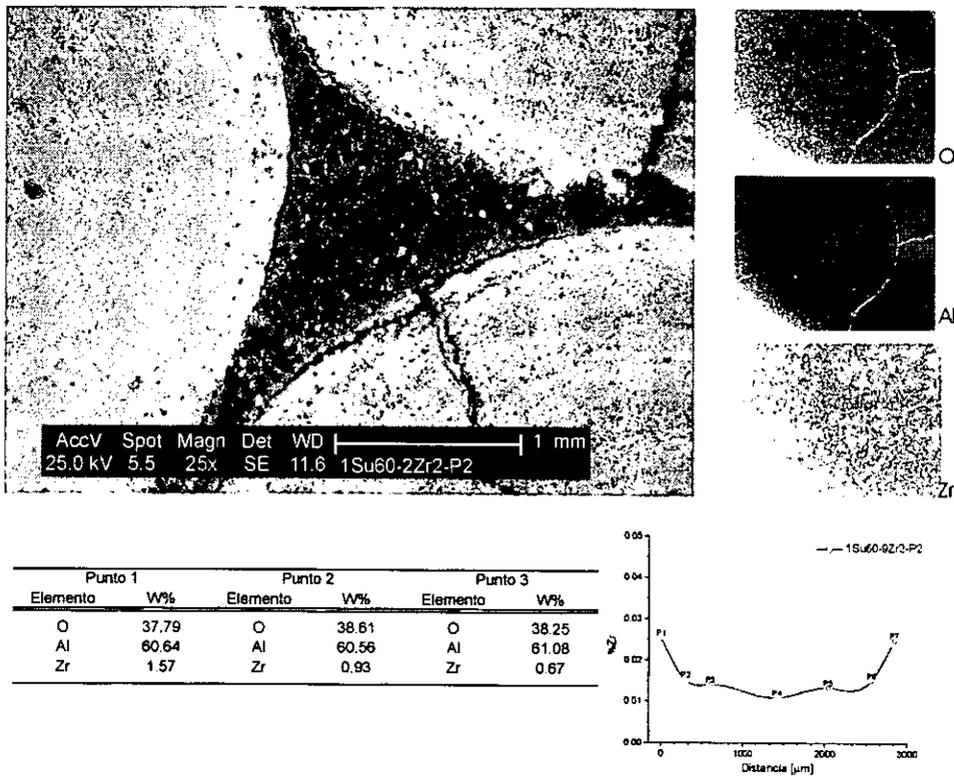


FIGURA. 4.21. MICROGRAFÍA DE UNA ZONA AMPLIFICADA LOCALIZADA EN EL INTERIOR DE LA MATRIZ DE ALUMINA (1Su60-2Zr-P2), A SU DERECHA SE MUESTRAN LAS IMÁGENES CORRESPONDIENTES AL MAPEO DE O, Al Y Zr PARA ESTA ZONA Y EN LA PARTE INFERIOR LOS VALORES OBTENIDOS POR ZAF

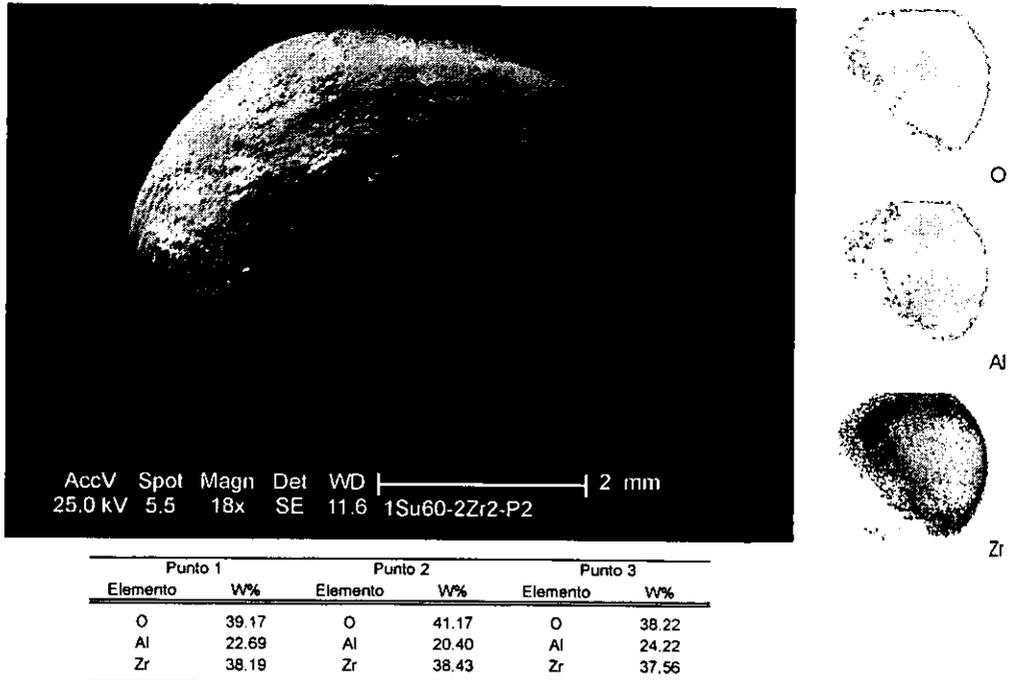


FIGURA. 4.22 IMAGEN DE LA MUESTRA 1Su60-2Zr2-P2, CORRESPONDIENTE A UNA ESFERA COMPLETA SOBRE LA QUE SE HA DEPOSITADO Zr. EL CONTENIDO DE O, Al Y Zr EN TRES PUNTOS LOCALIZADOS EN LA SUPERFICIE DE LA ESFERA Y TOMADOS AL AZAR SE MUESTRAN EN LA TABLA INFERIOR, ASI COMO LAS IMAGENES DE MAPEO DE LA ESFERA.

Todos los estudios de EDS realizados muestran en principio, que tanto en la muestra 1Su20-2Zr-P2 como en la 1Su60-2Zr2-P2 nuevamente se ha obtenido una dispersión homogénea del circonio. De forma particular se observa que el contenido de circonio en la superficie del substrato de la muestra 1Su20-2Zr-P2, es aproximadamente un 20% mayor que el de la muestra 1Su60-2Zr2-P2. Para la zona intermedia en ambos casos los espectros e imágenes de mapeo composicional obtenidos muestran que al igual que lo observado en las muestras de la tercer etapa, el circonio se encuentra bien dispersado en el interior del substrato, pero ahora el contenido de circonio es la muestra 1Su60-2Zr2-P2 es mayor que el encontrado en la muestra 1Su20-2Zr-P2, siendo este valor del orden del 30% mayor.

Finalmente el estudio de los cortes transversales muestra nuevamente una buena dispersión del circonio ya que a partir de los espectros, los valores de ZAF y las curvas de concentración vs distancia, aunados a las imágenes de mapeo composicional, muestran el contenido de circonio hacia el interior de la matriz disminuye de forma paulatina en ambos casos, pero si se comparan los puntos intermedio y central de la muestra 1Su20-2Zr-P2 con los correspondientes de la muestra 1Su60-2Zr2-P2, el contenido de circonio entre uno y otro siempre más alto en la muestra 1Su60-2Zr2-P2.

4.4.1.3 ABSORCIÓN DE NITRÓGENO.

Los efectos de las nuevas variantes metodológicas sobre la textura de los soportes se determina nuevamente empleando la adsorción de nitrógeno, a partir de la cual se obtienen los valores correspondientes al área específica, volumen de poro total y diámetro de poro promedio, en ambas muestras así como en una matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin recubrimiento. Los valores correspondientes a las propiedades texturales de las matrices recubiertas comparados con los correspondientes a la matriz sin recubrir, así como el cambio ($\Delta\%$) entre dichos valores y los presentados por el soporte original se muestran en la Tabla 4.9.

TABLA 4.9 COMPARACIÓN ENTRE LOS VALORES TEXTURALES DE LA MATRIZ DE ALÚMINA SIN RECUBRIR Y AQUELLOS CORRESPONDIENTES A LAS MATRICES RECUBIERTAS OBTENIDAS EN LA CUARTA ETAPA.

Muestra	Área Específica		Volumen de Poro Total		Diámetro de Poro Promedio	
	[m ² /g]	$\Delta\%$	[cm ³ /g]	$\Delta\%$	[Å]	$\Delta\%$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	351	*	0.46	*	53	*
1Su20-2Zr2-P2	264	-24.7	0.45	-2.1	69	30.1
1Su60-2Zr2-P2	261	-25.6	0.44	-4.3	70	32.1

Si se comparan los valores correspondientes a las matrices recubiertas con los presentados por la matriz sin recubrir, se encuentra que el área específica y el volumen de poro total son menores en las muestras recubiertas que en la matriz de alúmina que no lo está, pero lo contrario ocurre con el diámetro de poro promedio, quedando nuevamente demostrado el efecto del ácido sobre el soporte, Si ahora comparamos entre sí los valores texturales de ambas muestras podemos notar que los cambios entre ellas no son muy diferentes, estando en el orden del 1% y 2%.

Por su parte las curvas de distribución de diámetro de poro (Fig. 4.23) muestran nuevamente que las curvas correspondientes a los substratos recubiertos han sufrido modificaciones con respecto a la curva generada por la matriz sin recubrir.

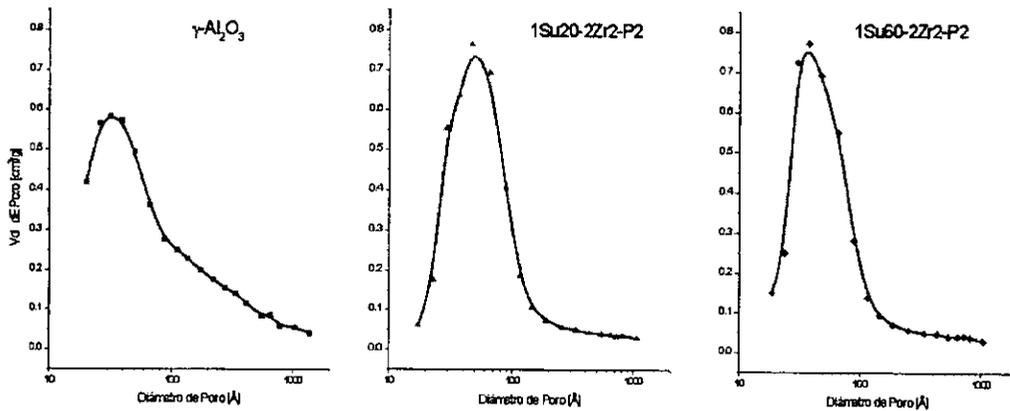


FIGURA. 4.23 CURVAS DE DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO DE PORO PROMEDIO CORRESPONDIENTE A LA MATRIZ DE ALÚMINA SIN RECUBRIR (EXTREMA IZQUIERDA), COMPARADA CON AQUELLAS CORRESPONDIENTES A LAS MATRICES YA RECUBIERTAS.

4.4.2 DISCUSIÓN.

Los difractogramas correspondientes a las muestras 1Su20-2Zr2-P2 y 1Su60-2Zr2-P2 obtenidas en esta última etapa experimental (Fig. 4.16) presentan un aspecto similar al que fue observado en las muestras de la tercera etapa experimental, ya que en principio la muestra 1Su20-2Zr2-P2 vuelve a presentar de forma clara la presencia en su superficie de la fase tetragonal de ZrO_2 así como de la correspondiente a la $\gamma-Al_2O_3$. Mientras que, por otro lado, en la muestra 1Su60-2Zr2-P2 la presencia de ambas fases es menos evidente, pero aún pueden ser identificadas con certeza.

Dado que la única diferencia en el proceso de síntesis entre ambas muestras ha sido el tiempo de inmersión en la solución, será entonces este factor el que determina los cambios ahora observados; Éstos son: que como resultado de un mayor tiempo de inmersión en la solución de activación, el Zr en la muestra 1Su60-2Zr2-P2 ha podido penetrar en un mayor grado en la matriz de alúmina. Esto se corrobora al comparar los resultados de la superficie y de las zonas internas, de ambas muestras, obtenidos por EDS (Fig. 4.17 a 4.22), que muestran un mayor contenido de Zr en el interior de la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que en su superficie (muestra 1Su60-2Zr2-P2), mientras que lo contrario ocurre para la muestra 1Su20-2Zr2-P2.

Lo anterior lleva a decir que, como resultado de un mayor tiempo de inmersión en la solución de activación, se han incorporado una mayor cantidad de grupos OH, pero adicionalmente, este mayor tiempo de inmersión también ha permitido que el ácido modifique las propiedades texturales de la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tabla 4.8 y Fig. 4.23). El resultado conjunto de ambos efectos permite que una mayor cantidad de Zr se incorpore a la superficie y adicionalmente logre migrar hacia el interior de la matriz.

Si se consulta la Tabla 4.8 se encuentra que el contenido de fase monoclinica y tetragonal es igual en ambas muestras, pudiendo pensarse que además de una mayor incorporación de grupos OH durante el proceso de activación también ocurriese lo mismo con los aniones sulfato, con el consecuente incremento de fase tetragonal. Sin embargo debe tenerse en mente que, al igual que lo ocurrido con el Zr, los grupos SO_3 también deben haber logrado penetrar hacia el interior de la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que el ZrO_2 con fase tetragonal no sólo se encuentra en la superficie de la esfera de alúmina, sino también en su interior.

Adicionalmente se tiene que los tamaños de cristal calculados para la muestra 1Su20-2Zr2-P2 es de 73.28 Å y 47.18 Å para la muestra 1Su60-2Zr2-P2. Esta diferencia de tamaños en principio puede ser resultado del efecto por separado o bien combinado de la disolución de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el H_2SO_4 ; el alto grado de dispersión del Zr en la matriz de alúmina y/o contenido de sulfatos y la interacción del Zr con los átomos de Al como resultado de la formación de enlaces Zr-O-Al.

CONCLUSIONES

- 1).- La modificación o activación de la superficie de matrices esféricas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con diámetros de entre 1 y 5 mm, es posible a partir de la inmersión de las matrices de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en soluciones ácidas de H_2SO_4 . Lo anterior es posible debido a que esto permite incrementar el contenido de grupos OH en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el consecuente aumento de la carga negativa en la superficie de matrices haciéndolas más receptivas a elementos con carga positiva como es el caso Zr.
- 2).- El uso de soluciones de baja polaridad como el CH_3CN permite una mejor dispersión y afinidad del Zr y por consiguiente un mejor recubrimiento de las matrices esféricas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- 3).- A partir del uso soluciones de activación y depósito, así como de un tratamiento térmico adecuado es posible obtener recubrimientos uniformes y bien dispersados de Zr sobre la superficie de las matrices esféricas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- 4).- El tipo de ácido empleado en la solución de activación determina en gran medida la afinidad entre el substrato y el material que formará el recubrimiento, pero también el tiempo de permanencia del soporte en la solución de activación con dicho ácido afectarán las propiedades texturales del soporte. En nuestro caso es recomendable utilizar soluciones ácidas de baja concentración (1N, H_2SO_4) y tiempos de inmersión cortos (20 min.).
- 5).- El contenido de iones sulfato en la solución de activación favorece el contenido de fase tetragonal del Zr, tanto en la superficie como en el interior del soporte.
- 6).- Se pueden usar bajas concentraciones de Zr en la solución de depósito, si se emplean tiempos de activación más largos y el tratamiento térmico Prog[®] y obtener de esta forma resultados similares a los obtenidos con soluciones de depósito de mayor contenido.

- 7).- Aunque se usaron bajas concentraciones de Zr (0.02 g/ml), es posible pensar que estas concentraciones pueden disminuir todavía más, ya que las soluciones de depósito una vez utilizadas aun presentaban cantidades significativas de Zr que no fueron incorporadas al sustrato.
- 8).- La rapidez del tratamiento térmico afecta la forma de como el Zr se difunde hacia el interior de la matriz esférica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, teniendo con ello un factor adicional que permita controlar y determina la cantidad de Zr que penetra en la matriz.
- 9).- La metodología aquí propuesta puede ser utilizada para generar recubrimientos o incorporar elementos químicos sobre sustratos constituidos por partículas numerosas con tamaños y geometrías diversas.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.

- I. FRANCIS DELANNY AND BERNARD DELMON; METHODS OF CATALYST CHARACTERIZATION AN OVERVIEW, (CHARACTERIZATION OF HETEROGENEOUS CATALYSTS, FRANCIS DELANY, MARCEL DEKKER INC; NEW YORK AND BASEL), 1995.
- II. R. JENKINS AND J. L. DE VRIE; X-RAY POWDER DIFFRACTOMETRY; (PHILIPS 2ND EDITION).
- III. V. AZAROFF; ELEMENTS OF X-RAY CRYSTALOGRAPHY, (MCGRAW HILL), 1968.
- IV. M. R. GALLED0; LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X, (ED. ALAMBRA), 1970.
- V. L. REIMER; SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, (SPRINGER-VERLAG), 1985.
- VI. L. GOLDSTEIN, D. E. NEWBURY, P. ECHLIN, D. C. JOY, C. FJORI AND E. LIFSHIN; SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND X-RAY MICROANALYSIS, (PLENUM PRESS, NEW YORK AND LONDON), 1981.
- VII. DOGLAS M.; PRINCIPLES OF ADSORPTION AND ADSORPTION PROCESSES, (WILEY-INTERSCIENCE), 1984.
- VIII. P. BOSCH, J. M. DOMÍNGUEZ, L. ZÉNITH ET ALL, SERIES CIENTIFICAS, (IMP), 1986.
- IX. R. B. ANDERSON; EXPERIMENTAL METHODS IN CATALYTIC RESEARCH, VOL1, (ACADEMIC PRESS, NEW YORK), 1967.
- X. S. S. GREGG AND K. S. W. SING; ADSORPTION, SURFACE AREA AND POROSITY, (ACADEMIC PRESS, NEW YORK), 1967.
- XI. G. M. BARROW; INTRODUCTION TO MOLECULAR SPECTROSCOPY; MCGRAW HILL INTERNATIONAL STUDENTS EDITIONS, 1962.
- XII. JAMES E. STEWART; INFRARED SPECTROSCOPY EXPERIMENTAL METHODS AND TECHNIQUES; MARCEL DEKKER, INC., NEW YORK, 1970.
- XIII. FRANCIS DELANNAY; CHARACTERIZATION OF HETEROGENEOUS CATALYSTS; MARCEL DEKKER, INC., 1984.
- XIV. V. V. BOLDYREW, M. BULENS AND B. DELMON; THE CONTROL OF THE REACTIVITY OF SOLIDS, (ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY), 1979.
- XV. R. HOFFMAN; SOLIDS AND SURFACES, (VCH PUBLISHERS, N. Y.) 1988.
- XVI. E. C. SUBBARAO; ADVANCES IN CERAMICS, VOL 3, (THE AMERICAN CERAMIC SOC, COLUMBUS, OHIO), 1981.
- XVII. WILLIAN D. CALLISTER JR.; MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING AN INTRODUCTION, (JOHN WILEY & SONS, INC.), 1997.
- XVIII. B. TRÉMILLON; LA CHIMIE EN SOLVANTS NON-AQUEUX, (PRESSES UNIVESITAIRES DE FRANCE), 1971.
- XIX. ALLAN F. M. BARTON; HANDBOOK OF SOLUBILITY PARAMETERS & OTHER COHESION PARAMETERS, (CRC PRESS), 1980.
- XX. E. D. SCHUKIN, A. V. PERTSOV AND E. A. AMÉLINA; QUÍMICA COLOIDAL, (ED. MIR, MOSCÚ), 1982
- XXI. H. H. WILLARD; MÉTODOS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS, (GRUPO EDITORIAL IBEROAMÉRICA), 1992.
- XXII. VELMOR A. F: AND RICHARD N. KINSELEY; ANAL. CHEM.; 43,13 (1974), 1155A-1164A.
- XXIII. WILLIAM R. REEAL AND H. U. LYMAN; HANDBOOK OF CHEMICAL PROPERTIES, ESTIMATION METHODS, (WILEY, N. Y.), 1986 CAP I

1. MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING FOR THE 90'S; (NATIONAL ACADEMIC PRESS), 1985.
2. DEBSIKAR J. C.; J. NON-CRYST. SOLIDS; 86 (1986), 231.
3. ROITAN BUNSHAN; DEPOSITION TECHNOLOGIES FOR FILMS AND COATINGS, (NOYES PUBLICATIONS, PARK RIDGE, N. J.), 1982.
4. D. B. MARSHALL; DESIGN AND PROPERTIES OF MULTILAYERS CERAMIC COMPOSITES, MAT. RES. SOC. SYMP. PROC.; VOL. 434 (1996), 195.
5. A. OHMORI, K. PARK, M. INUZUKA, Y. ARATA, K. INOE, N. IWAMOTA; ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PLASMA-SPRAY TITANIUM OXIDE (RUTILE) COATINGS, THIN SOLID FILMS, 201 (1991), 1-8.
6. JACK W. DINI; ELECTRODEPOSITION, (NOYES PUBLICATIONS, PARK RIDGE, N. J.) 1993.
7. DONALD L. SMITH; THIN FILM DEPOSITION-PRINCIPLES AND PRACTICE, (MCGRAW HILL, INC., N. Y.) 1995.
8. M. A. REED, W. P. KIRK; NANOSTRUCTURE PHYSICS AND FABRICATION, PROC. OF THE NATIONAL SYMP., COLLEGE STATION TEXAS, MARCH 13-15, 1989.
9. P. S. HO, K. N. TU; THIN FILMS AND INTERFACES, MAT. RES. SOC. SYMP. PROC., VOL 10(1982).
10. GANGOLI S. G.; ACHIVMENTS IN FINE PARTICLE COATING TECHNOLOGY: COMPOSTIES WITH METAL OXIDES CARBIDES, NITRIDES AND POLYMERS, PHD DISSETATION, CLARKSON UNIV., MARCH10,1994, 157-170.K. WEFERS, CH. MISRA; OXIDES AND HYDROXIDES OF ALUMINA; ALCOAA TECHNICAL PAPERS, N° 19, (1987).
11. A. MEIJERS, A. M. JANG, L. H. VAN GRUTHREIJSEN. AND J. W. NIEMANTSERDRIET; APPL. CATAL.; 70 (1991), 53.
12. K. TANABE, H. MISONO, T. ONO, H. HATORI; STUD. SURF. SCI. CATAL.; 1 (1989), 51.
13. K. TANABE; MATER. CHEM. PHYS.; 13 (1985), 347.
14. J. NAWROCKI, H. P. RIGNEY, A. MCCORNICK, P. W. J. CARR; CHROMATOGR. A.; 14 (1993), 211.
15. J. M. DOMÍNGUEZ, J. L. HERNÁNDEZ AND G. SANDOVAL; APPL. CATAL.; 197 (2000), 119.
16. M. SCHAPER, L. L. REIJE; MAT. SCI. MONOGRAPHS; 14 (1982), 173.
17. MELENDES-HERNÁNDEZ, G. SANDOVAL ROBLES; ACTAS XV SYMO. IBERUM. CATAL., ARGENTINA, VOL 2 (1996), 805.
18. Z. DANG, B. G. ANDERSON, Y. AMENOMIYA AND B. A. MORROV; J. PHYS. CHEM.; 99 (1995), 14437.
19. M. VRANT, H. BREYSSE, C. GEANDET ; CATAL. LETT. ; 26 (1994), 25.
20. T. HALACHEV, P. ATZSANOVA; APPL. CATL., 136 (1996), 101.
21. P. D. L. MERCERA, J. G. OMMEN; APPL. CATL.; 71 (1991), 363.
22. DAVID A. WARD AND EDMON T. KO; CHEM. MATER.; 5 (1993), 956.
23. M. HINO, S. KOBAYASHI, K. ARATA; J. AM. CHEM. SOC.; 101 (1979), 6439.
24. K. ARATA; ADV. CATAL.; 37 (1990), 165.
25. D. TICHIT, D. EL ALAMI, F. FIGUERAS ; APPL. CATAL. ; 143 (1996), 196.
26. C. MORTERRA, G. CERRATO, F. PINNA, M. SIGNORETTO; J. CATAL.; 157 (1995), 104.
27. YIN-YAN HUONG, BI-YING ZHAO, YOU-CHANG XE; APPL. CATAL.; 172 (1998), 327.B. C. LIPPENS; STRUCTURE AND TEXTURE OF ALUMINAS, PHD THESIS, (UNIV. DELFT), 1961.

28. S. DAMYANOVA, P. GRANGE, AND B. DELMONT; J. CATL.; 168 (1997), 421.
29. K. WEFRS, CH. MISRA; OXIDES AND HYDROXIDES OF ALUMINA; ALCOAA TECHNICAL PAPERS, N° 19, (1987).
30. B. C. LIPPENS; STRUCTURE AND TEXTURE OF ALUMINAS, PHD THESIS, (UNIV. DELFT), 1961.
31. S. SAKKA, K. KAMIYA; J. NON-CRYST. SOLIDS; 48(1980), 31.
32. Z. B. WEI, Q. XIW, X. X. GUO, P. GRANGE AND B. DELMON; CTAL. SCIENC. TECH; 1(1991), 147-153.
33. G. R. WILSON, AND KAYAMATO, M. US PATENT N° 4, 146, 101(1980).
34. ZMAOBIN W. QUIN, X. XIEXIAN, G. GRANGE AND DELMAN B. ; APPL. CATAL, 75 (1991), 179.
35. KENI ISCHIGURO, TAKAO ISCHIKANA, NARIYOSCHI KAKUTAA; J. CATAL.; 123 (1990N), 523-530.
36. L. LARTUNDO, PROPERTIES OF AL₂O₃-TiO₂ SYSTEM FROM DIFFERENT HYDROXIDES PREPARED BY MODIFYING THE SOL-GEL PARAMETERS; IV INTER. CONG. OF APPL. MAT, AUGUST 27-SEPTEMBER 1, (1995).
37. FR. DIEMANOE, NORTON CO.; US PATENT 2- 324, 361 (1975).
38. H. K. STEPIEN, W. B. WILLIAMSON AND H. S. GANDHI; SAE TECH. PAPER SER.; 800843 (1980) [CHEM. ABS. 95, 120186].
39. G. R. CAVALAS, C. PHICHIFKUL AND G. F. VOECKS; J. CATAL.; 88, (1984), 54.
40. V. S. KAMORAV, CHEM. ABS.; 81.170182.
41. R. L. MIEVIELLE; US PATENT 4 297 205 (1981).
42. M. ICHIKAWA; CHEM. SOC. JAP.; 51(1978), 2268.
43. R. A. DALLA, A. G. PIKEN AND M. SCHELET; J. CATAL.; 35 (1979), 53.
44. K. TAMAKA AND T. OKUHARA; J. CATAL; 1 (1980), 65.
45. H. SHIME AND T. YAMGUCHI; J. CATAL; 90 (1984), 160.
46. K. TANABE AND T. YAMAGUCHI; CATAL TODAY, 20 (1994), 185.
47. T. YAMAGUCHI, H. SASAKI AND K. TANABE; CHEM. LETT.; 1077(1973).
48. B. H. DAVIS; J. CATAL; 79 (1983), 58.
49. T. YAMAGUCHI, Y. NAKANO. T. IIZUKA AND K. TANABE; CHEM LETT.; 1053(1976).
50. F. P. DALY, H. ANDO J. L. SCHMITT AND E. A. STURM; J. CATAL.; 108 (1987), 401. S. SAKKA, K. KAMIYA; J. NON-CRYST. SOLIDS; 48(1980), 31.
51. C. MARQUEZ ALVAREZ, J. L. FIERRO , A. GUERRERO RUIZ AND I. RODRÍGUEZ RAMOS; J. COLLOID INTERFACE SCI.; 159 (1993), 454.
52. M. SHANE AND M. MECARTNEY; J. MATT. SCI.; 25 (1990), 1537.
53. HONGYU WANG; SYNTHESIS CHARACTERITATION AND APPLICATIONS OF SURFACE MODIFIE FINE PARTICLES ; PHD THESIS, DEPARTMENT OF CHEMISTRY CLARKSON UNIV., APRIL 1999.
54. JACK W. DINI; ELECTRODEPOSITION, (NOYES PUBLICATIONS PARK RIDGE, N. J.) 1993.
55. M. A. REED, W. P. KIRK; NANOSTRUCTURE PHYSICS AND FABRICATION, PROC. OF THE NATIONAL SYMP., COLLEGE STATION TEXAS, MARCH 13-15, 1989.
56. P. S. HO, K. N. TU; THIN FILMS AND INTERFASES, MAT. RES. SOC. SYMP. PROC.; 10 (1982).

57. RICHARD C. STEPHENSON AND RICHARD E. PARTCH; *MAT. RES. SOC. SYMP. PROC.*, 458 (1996), 435.
58. J. L. KAAE; COATING OF SMALL PARTICLES BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION WHILE THE PARTICLES ARE FLUIDIZED, *MAT. RES. SOC. SYMP.*, VOL. 372(1995), 1939.
59. ALEXANDER B., RICHARD E. PARTCH., AND EGON M.; *COLLOID AND SURFACES*, 27 (1987),123.
60. NURSEL D., RICHARD E. PARTCH., EGON M. AND EROL SANCARTOR; *J. ADHESION SCI. TECH.*, 11 (1997), 1105.
61. L. P. S. ARÁUJO, A.C.P.R.P. CARRASCO AND C. A. C. SEQUEIRA; *MULTIFUNCTIONAL MESOPOROUS INORGANIC SOLIDS, MATHEMATICAL AND PHYSICAL SCIENCE*; 90(1993), 485.
62. LARRY L. HECH AND D. R. ULRICH; *SCIENCE OF CERAMIC CHEMICAL PROCESSING*, (WILEY, N. Y.) 1986, CAP I.
63. H. R. DRUYT; COLLOID SCIENCE, (ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM), 1990 VOL. I.
64. T. SATO, R. FUCH; STABILIZATION OF COLLOIDAL DISPERSION BY POLYMER ADSORPTION; (MARCEL DEKKER, N. Y.), 1980.
65. D. H. NAPPER; POLYMERIC STABILIZATION OF COLLOIDAL DISPERSION, (ACADEMIC PRESS, N. Y.) 1983.
66. R. J. HUNTER; ZETA POTENTIAL COLLOID SCIENCE, (ACADEMIC PRESS, N. Y.), 1981.
67. S. VOYUTSKY; COLLOID CHEMISTRY, (MIR PUBLISHERS, MOSCOW), 1975.
68. JOONG S. NOH AND JAMES A. SCHWORTZ; *J. COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, VOL. 130 (1989), 157.
69. ANDERSON J. R.; STRUCTURE OF METALLIC CATALYSTS, (ACADEMIC PRESS, N. Y.), 1975, CAP II.
70. C. J. BRINKER AND G. W. SCHENER; SOL-GEL SCIENCE, (ACADEMIC PRESS, N. Y.), 1990.
71. YET-MING CHIANG, D. BIRNIE III AND W. D. KINGERY; PHYSICAL CERAMICS PRINCIPLES FOR CERAMIC SCIENCE AND ENGINEERING, (JOHN WILY & SONS, INC), 1997.
72. B. ZHOU, J. T. M. DE HOSSON; *J. MATER. RES*, VOL 10, 8(1995), 1984-1992.
73. WILLIAM L. OLSON; PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF ALUMINA SOLS PREPARED FROM ALUMINIUM ALCOXIDES, *MAT. RES. SOC. SYMP. PROC.*, VOL 73(1985).
74. TAMAYUKI INUI, TAKAMORI MIYAKE, KOICHI FUKUDA AND YOSHINOBU TAKEGANI ; *APPL CAT.*, 6 (1983), 165.
75. BULENT E. YOLDAS ; *J. APPL. CHEM. BIOTECHNOL*, 23 (1973), 803.
76. DONALD R. UHLMAN; *J. AMR. CER. SOC.*, 70 (1987),28.
77. K. WEFERS, CH. MISRA ET ALL; OXIDES AND HYDROXIDES OF ALUMINA; *ALCOAA TECHNICAL PAPERS*, Nº 19, (1987).
78. E. J. W. VERWEY AND E. L. HEILMANN; *J. CHEM. PHYS.*, 15,(1947), 174.
79. O. GLEMSE AND G. RIECK Z.; *ANGEW. CHEM.*, VOL. 67(1955), 652, 68 (1956), 182.
80. J. H. DE BOER AND G. M. M. HOUBEN; *INTERN. SYMP. REACTIVITY OF SOLIDS PROC.*, (GÖTHENBORG), 1 (1952), 237.
81. E. KORDES; *Z. KRIST.*, 91 (1935), 193.
82. M. ROBINSON, J. A. PASK, D. W. FUERSTENAU; *J. AMER. CHEM. SOC.*, 41 (1964), 516.
83. J. T. G. OVERBEEK; IRREVERSIBLE SYSTEMS, *COLLOID SCIENCE VOL I*(ELSEVIER PUBLISHING, N. Y.), 1952.
84. D. L. DUGGER, J. H. STANTON, B. N. IRBY, B. L. MCCONELL, W. W. CUMMINGS, R. W. MOATMAN; *J. PHYS. CHEM.*, 68 (1964), 757.