



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO - MATEMÁTICAS
“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”

**“Síntesis de Mesoporos de Zirconia: Efecto en la
Variación de Parámetros de Síntesis”**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

LICENCIADA EN CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

Presenta :

BRENDA QUEZADAS VIVIAN

Director de Tesis :

ASESOR : DR. SALOMÓN EDUARDO BORJAS GARCIA

COASESOR : DR. ARIOSTO MEDINA FLORES

Morelia, Michoacán

AGOSTO 2015

Agradecimientos:

Agradezco primero que nada a Dios por todo lo que me ha dado y por todo lo que me ha permitido realizar.

Agradezco mucho a mis padres José y Gracia, por todo lo que me han dado y me han enseñado, por apoyarme siempre en todo momento y en todos los sentidos aún en momentos difíciles, por alentarme y motivarme siempre a continuar y a ser una mejor persona, y porque soy lo que soy gracias a ellos.

Agradezco mucho a mi asesor al Doctor Salomón por habernos tenido mucha paciencia y por habernos apoyado en todo momento. Muchas Gracias Doctor.

A mis hermanos Ivan, Diana y Fernando por estar siempre también ahí, y a mi hermana Sony por apoyarme siempre en todos los sentidos.

No puedo dejar de mencionar a mis amigos, Memo, Kory, Mimi, Hugo y Fabián con quienes compartí la mayor parte de la carrera, y con quienes no dejamos de sufrir a causa de la facultad, pero con quienes he vivido grandes e inolvidables momentos. Muchas gracias por estar siempre ahí, espero siempre estén en mi vida.

Agradezco por último a mis sinodales, quienes se tomaron el tiempo de querer ser mis sinodales para la revisión de esta tesis.

ÍNDICE GENERAL

	Páginas
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO	3
1.1 ¿Qué es un Material Mesoporoso?	3
1.2 Tipos de Materiales Mesoporosos	5
1.3 Métodos de Síntesis	8
1.4 Aplicaciones de Materiales Mesoporosos.....	16
1.5 Aplicaciones de la Zirconia	19
1.5.1 Aplicaciones Técnicas	20
1.5.2 Aplicaciones Médicas	21
1.5.3 Aplicaciones en Materiales	21
1.5.4 Zirconia en la Catálisis	22
1.6 Caracterización de Materiales Mesoporosos.....	22
1.6.1 Difracción de Rayos X.....	23
1.6.2 Microscopía Electrónica	27
1.7 Planteamiento del Problema	30
1.8 Justificación	30
1.9 Objetivos Generales y Específicos.....	31
CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
2.1 Procedimiento de Síntesis.....	32
2.2 Parámetros de Síntesis	34
2.3 Técnicas de Caracterización	36
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1 Efectos de la Relación Molar NaOH / Zr.....	37
3.2 Efectos del Material Alcalino.....	39
3.3 Efectos de la Relación Molar de Surfactante y Zirconia.....	41

3.4 Efectos de la Variación de Temperatura	44
3.5 Resultados de MEB.....	46
CONCLUSIONES	52
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	53

RESUMEN

La creación de mesoporos de distintos materiales ha sido desarrollada y utilizada últimamente como respuesta a la aplicación de diferentes objetivos, entre las que destacan la medicina, la catálisis, la aplicación de materiales ópticos etc.

La necesidad de crear nuevos materiales de alto rendimiento para usos avanzados ha conducido al desarrollo de nuevas alternativas en el diseño, proceso y fabricación de una gran diversidad de materiales. El desarrollo de materiales nanocristalinos con características mejoradas y novedosas está en un momento crucial e importante en la investigación de materiales.

En este trabajo de tesis, se realizó la síntesis de mesoporos de Zirconia (ZrO_2) mediante la técnica sol-gel y tratamiento hidrotérmico. Esto, con el fin de desarrollar un nuevo método de síntesis de mesoporos.

Como parte crucial de la parte experimental de esta tesis, se utilizó oxiclورو de Zirconio octahidratado, cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC) y diferentes materiales alcalinos como precursor del zirconio, plantilla orgánica y mineralizantes, respectivamente. Se hicieron varias variaciones de parámetros de síntesis. Por ejemplo, la relación molar entre el precursor y los demás reactivos.

La caracterización de los materiales obtenidos en este trabajo se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB), respectivamente.

Palabras Clave: Mesoporos, Zirconia, Sol-Gel, Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.

ABSTRACT

Creating mesopores of different materials has been developed and used recently in response to the application of different objectives, among which medicine, catalysis, optical materials application, etc.

The need for new high-performance materials for advanced applications has led to the development of new alternatives in design, process and manufacturing a wide variety of materials. Developing nanocrystalline materials with improved and novel features is a crucial and important in materials research time.

In this thesis work, the synthesis of mesopores of zirconia (ZrO_2) was made by the Sol Gel and hydrothermal treatment methods. This, with the objective to develop a new method for mesopores synthesis.

As a crucial experimental part of this thesis, we were using zirconium oxychloride octahydrated, cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) and different alkaline materials as zirconium source, organic template and mineralized, respectively. A several synthesis parameters were varied. For example, molar relation between the Zr source and the rest of reagents.

The characterization of the obtained materials in this research work was realized by using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha producido un rápido crecimiento en la apreciación de materiales moleculares, no sólo como arreglos de entidades moleculares discretas, sino como una infinidad de enrejados capaces de efectos interesantes cooperativos. Este desarrollo ha surgido en muchos frentes y ha visto el surgimiento de las propiedades físicas y químicas más comúnmente asociados con los sólidos no moleculares tales como la porosidad, el magnetismo y la conductividad eléctrica^[1]

Estos materiales consisten en la unión de iones metálicos o grupos de iones de metal a través de puentes de coordinación para formar las estructuras que pueden ser unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) o tridimensionales (3D) en su conectividad.^[1]

En ciencia de los materiales, a menudo dividimos los materiales en clases distintas. Las clases primarias de los materiales sólidos son cerámicas, metales y polímeros. Esta clasificación se basa en los tipos de átomos que intervienen y la unión entre ellos. Las otras clases ampliamente reconocidos son semiconductores y materiales compuestos. Los compuestos son combinaciones de más de un material e implican la cerámica, tales como fibra de vidrio. Los semiconductores son materiales con conductividades eléctricas que son muy sensibles a pequeñas cantidades de impurezas.^[2]

Los materiales porosos contienen huecos como la mayoría de las fases, ya sea con carácter aleatorio o con alta regularidad. Los materiales porosos ordenados son de gran interés científico y tecnológico debido a su capacidad para interactuar con los átomos, iones y moléculas no sólo en sus superficies, sino también a lo largo de la mayor parte de los materiales.

El desarrollo de nuevos materiales es un punto focal fundamental de la investigación química; y este interés es un mandato de los avances en todos los ámbitos de la industria y la tecnología. Los descubrimientos de nuevos materiales han sido de gran utilidad y progreso y para el desarrollo de nuevos materiales en los niveles atómicos, moleculares o macromoleculares se espera que los esfuerzos de investigación proporcionen una fundamental comprensión de los fenómenos y materiales en la nanoescala y para crear y utilizar estructuras, dispositivos y sistemas que tienen propiedades y funciones novedosas debido a su pequeño tamaño, típicamente por debajo de 100 nm.

La zirconia es uno de los materiales cerámicos más importante a nivel industrial y científico, debido a su naturaleza refractaria, buenas propiedades mecánicas, conductividad iónica y resistencia a los álcalis, al calor y a la oxidación. Se presenta en cuatro formas cristalinas: monoclinica, tetragonal, cúbica y ortorrómbica. La zirconia pura es frecuentemente dopada con óxidos de Y, Ca, Mg y Ce y su dopaje depende de su aplicación. En general, los materiales de zirconia dopados con Ca y Mg se emplean para cerámicas estructurales, mientras que las zirconias dopadas con Y y Ce se utilizan como electrolitos sólidos, bombas iónicas, etc., debido a sus propiedades de conducción iónica.^[3]

Independientemente de la aplicación del material de zirconia, las propiedades finales dependerán tanto del tipo de óxido dopante utilizado como de la cantidad introducida al sistema. Adicionalmente, se debe considerar el tamaño de partículas de los polvos obtenidos los cuales determinarán las características finales del producto.^[3]

En este sentido, las técnicas químicas llamadas “vía húmeda” (precipitación, procesos sol-gel, síntesis hidrotérmicas, entre otras) permiten la preparación de polvos cerámicos, con características especiales, que incluyen alta pureza, composición química controlada, homogeneidad química a escala atómica y tamaño de partícula nanométrico. Estos polvos, por ser muy finos y reactivos, mejoran la sinterabilidad del material y permiten generar materiales con mayor densificación. Cabe destacar que la diferencia más importante entre la precipitación, sol-gel y la síntesis hidrotérmica, es que esta última permite obtener fases cristalinas sin necesidad de altas temperaturas de sinterización.

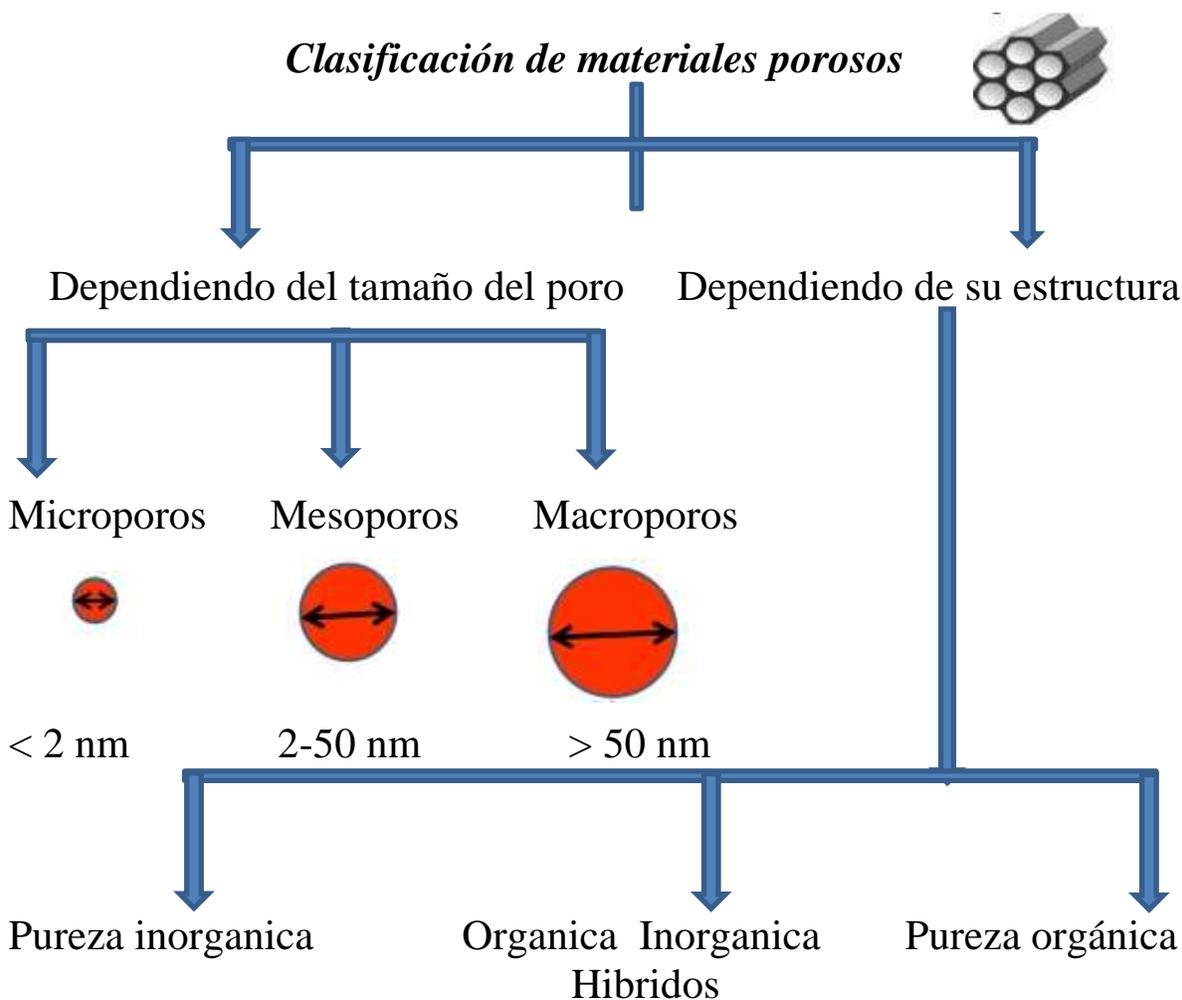
Esto ocurre porque los polvos se forman directamente a partir de la solución precursora (acuosa) mediante complejas reacciones químicas que ocurren bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Esta metodología constituye una ventaja con respecto a las técnicas tradicionales vía húmeda.

CAPÍTULO 1: MARCO TÉORICO

1.1 ¿Qué es un Material Mesoporoso?

Una definición de material poroso es un material de red continua y sólida llena de huecos. Un material puede ser reconocido como poroso si sus huecos internos pueden ser llenados con gases.^[1]

Los materiales porosos se miden por la cantidad de espacio vacío o hueco dentro del objeto. Estos materiales son capaces de absorber gases o líquidos como una esponja dentro de espacio vacío. Los materiales porosos se producen de forma natural en la naturaleza y también se fabrican para una multitud de propósitos. Además, los materiales porosos se miden por su nivel de porosidad y permeabilidad ^[1]. El esquema 1 nos muestra la clasificación de los materiales porosos.



Esquema 1. Clasificación de los materiales poros.

Los materiales mesoporosos son aquellos que tienen poros con diámetros entre los 2 y 50 nm, existen varios materiales silicatos que cumplen con esta descripción, entre los cuales se encuentran los aerogeles y xerogeles, todos estos tienen formas amorfas de silicio, mientras que las formas cristalinas del silicio, tales como la zeolita, tienden a tener poros más pequeños en el intervalo de tamaño del microporo. De estos materiales mesoporosos, los aerogeles y xerogeles se producen por vía gelación de soluciones de silicio y gafas de poros controlados, producidos a través de grabado de la microfase separada materiales amorfos sólidos, tienen relativamente grandes distribuciones de tamaño de poro que pueden limitar su uso en aplicaciones tales como tamaño selectivo para la catálisis, o guías de onda ópticas, que requieren sistema de poros uniforme.^[1]

Desde el primer descubrimiento de materiales mesoporosos por Mobil Sciencs, una serie de novedosos materiales mesoporosos ordenados han sido sintetizados con éxito. Estos son usualmente sintetizados por el uso del método de plantilla suave.^[1]

Estos materiales mesoporosos exhiben mucho mayor área de superficie (600-1300 m²/ g), mayor tamaño de poro (2-50 nm) y una alta estabilidad (500-600°C), exhibiendo ampliamente aplicaciones potenciales en reacciones catalíticas industriales, en comparación con microporos de cristales de zeolitas. Pero, desafortunadamente, estos materiales mesoporosos tienen relativamente baja actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica, lo que dificulta seriamente sus aplicaciones prácticas en la catálisis. La relativamente baja actividad catalítica de materiales mesoporosos tales como MCM-41(cuya fase es hexagonal), en comparación con cristales de zeolitas microporosas, pueden normalmente ser atribuidas a la baja acidez o a la baja capacidad de oxidación de las especies catalíticamente activas, que es fuertemente relacionada con la naturaleza amorfa de las paredes de los poros. Por lo tanto, el aumento de la acidez, la capacidad de oxidación, y estabilidad hidrotérmica son grandes tareas para síntesis racional de materiales mesoporosos ordenados.^[4]

1.2 Tipos de Materiales Mesoporosos

El desarrollo de materiales porosos con una amplia área específica de superficie es actualmente un área de extensa investigación.^[5]

Se conocen numerosos tipos de estructuras de metales óxidos. Entre ellos, SiO_2 es el más ampliamente utilizado en una gran variedad de aplicaciones, pero otros metales óxidos porosos tales como titanio, circonio, aluminio, magnesio, tungsteno y óxidos de hierro son también ampliamente investigados.^[6]

Los materiales mesoporosos se obtienen mediante la eliminación del surfactante por extracción o calcinación.^[5]

La plantilla orgánica, y en algunos casos una inorgánica, actúa como un espaciador que más tarde se convierte en el vacío en materiales mesoporosos. Esto se logra mediante conjuntos de moléculas anfifílicas que forman plantillas. Un Anfifílico son agentes de superficie activa (surfactantes) que consisten en una cadena hidrófoba no polar unido a un fragmento hidrófilo polar o iónico. En general, los surfactantes se dividen en cuatro clases: a) aniónicos ó b) catiónicos, con grupos cargados positivamente o negativamente en la cabeza, respectivamente, c) anfótero, con grupos de cabeza de ion híbrido, ó d) no iónicos, con grupos de cabeza hidrófilos no cargados.^[6]

Regulado por el llamado efecto hidrófobo en solución acuosa del surfactante en moléculas de auto-ensamble en varias estructuras termodinámicamente estables correspondientes a monocapas clásicas y estructuras de bicapa (fase lamelar), o el más complejo micelar tridimensional (L), hexagonal (H) y fases cúbicas (Q). (figura 1.1)^[6]

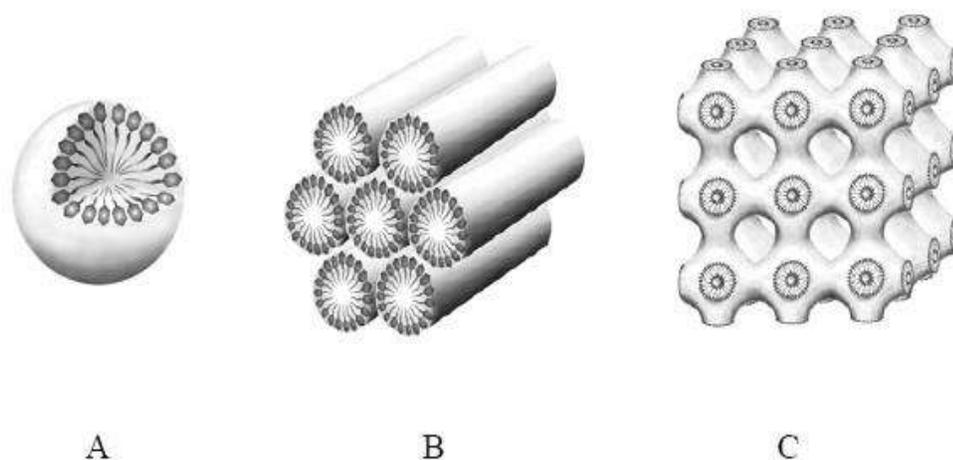


Figura 1.1 Estructuras de fases 3D: A micellar, B Hexagonal y C Cúbica.

Al igual que los microporos de zeolitas cristalinas, esta clase de materiales se caracteriza por muy grandes áreas superficiales específicas, sistemas de poros ordenados, y distribuciones de radio de poro bien definido a diferencia de las zeolitas, sin embargo, los

materiales M41S tienen diámetros de poro de aproximadamente de 2 a 10 nm y presentan formas de poros amorfos. Los representantes más conocidos de esta clase incluyen los sólidos de sílice MCM-41, los cuales tiene una disposición hexagonal de los mesoporos (figura 1.2 (a)), los MCM-48 con una disposición cúbica de los mesoporos (figura 1.2 (b)), y los MCM-50 con una estructura laminar (figura 1.2 (c)), todas estas formas de mesoporos se muestran en le figura 1.2.^[5]

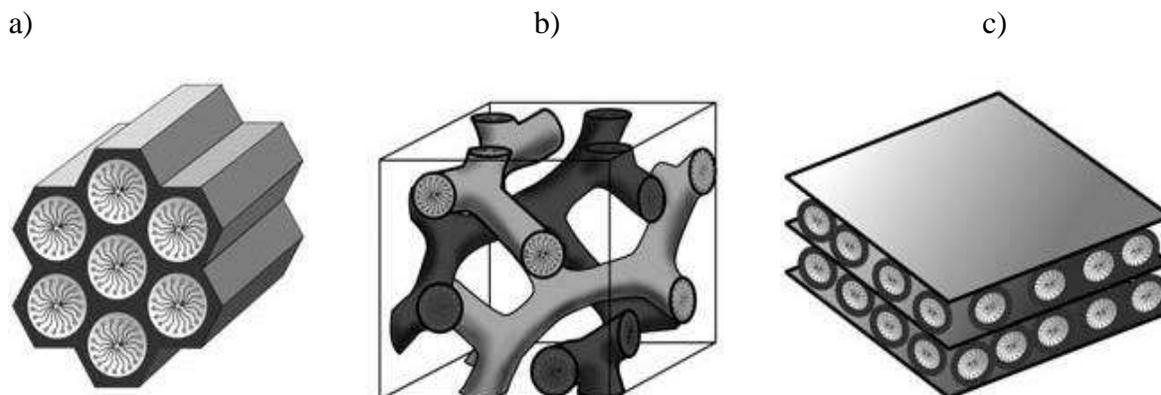


Figura 1. 2. Estructura de materiales mesoporosos: a) MCM-41 hexagonal, MCM-48 cúbica y MCM-50 laminar.^[5]

En un sistema de agua-surfactante simple, la relación entre la actividad de agente surfactante y su concentración se muestra esquemáticamente en la Figura 1.3. A bajas concentraciones, estos energéticamente existen como monomoléculas. Cuando el aumento de concentración, moléculas de surfactante se agregan juntos para formar micelas con el fin de disminuir la entropía del sistema. El umbral inicial de concentración en la que las moléculas monoatómicas se agregan para formar micelas es isotrópicas llamada CMC (concentración de micelización crítica). Cuando la concentración sigue aumentando, aparecen hexagonales matrices cerca envasados, la producción de las fases hexagonales. El siguiente paso después de eso es la coalescencia de los cilindros adyacentes, paralelas entre sí para producir la fase laminar o fase cúbica.^[7]

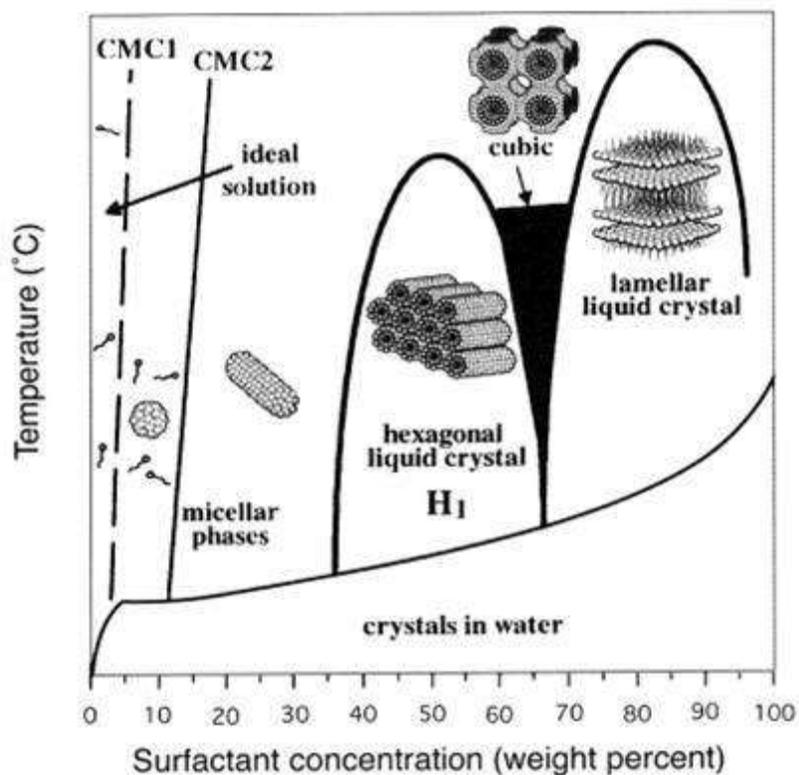


Figura 1.3 Diagrama de fase de surfactante catiónico CTAB en agua.^[7]

El uso de agregados supramoleculares de surfactantes iónicos (cadenas largas de haluros de alquiltrimetilamonio) como agentes directores de estructura (SDAs) fue pionero en la síntesis de estos materiales. Estos SDAs, en la forma de una fase líquida cristalina liotrópica, conducen a la asamblea de una ordenada mesoestructura compuesta durante la condensación de los precursores de sílice en condiciones básicas. Los materiales mesoporosos se obtienen por la posterior eliminación del surfactante por extracción o calcinación.^[5]

La concentración micelar crítica (CMC) es la concentración más baja de los surfactantes en un volumen, en el que las micelas se forman espontáneamente, y esta es una característica importante del surfactante en un medio específico. En el caso de los surfactantes iónicos la CMC está influenciado por la fuerza iónica de la solución, mientras que en el caso de los surfactantes no iónicos es principalmente dependiente de la temperatura. A mayor concentración de anfífilo, las micelas al azar desordenadas se ensamblan espontáneamente en fases líquido-cristalinas de diferentes estructuras, tales como hexagonal, cúbica o laminar. El parámetro crítico de embalaje (CPP), en muchos casos, se utiliza para predecir la estructura del producto y las condiciones de posibles transiciones de fase de acuerdo con la siguiente ecuación 1.1:^[6]

$$CPP = \frac{v}{a_0 l_c} \quad (1.1)$$

Donde V es el volumen efectivo de la cadena hidrófoba del surfactante, a_0 es el área de superficie óptima del grupo de cabeza hidrófilo y l_c es la longitud de cadena crítica. Las variables de la ecuación, por lo tanto el tipo de fase formada, dependen de la temperatura, concentración de surfactante, la fuerza iónica o pH. Normalmente, las fases hexagonales y cúbicas se producen cuando $CPP < 1/2$, fases laminares se producen cuando $1/2 < CPP < 1$ y las fases hexagonales y cúbicas inversas ocurren cuando $CPP > 1$.^[6]

1.3 Métodos de Síntesis

El objetivo principal de la síntesis química, además de producir nuevas sustancias químicas, es el desarrollo de métodos más económicos y eficientes para sintetizar sustancias naturales ya conocidas. La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional del tamaño y la forma de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica.^[8]

Se dispone de una amplia variedad de métodos o técnicas de preparación de sólidos. El método empleado en cada caso específico depende en gran medida de la forma en la que deseamos el producto, como monocristal, polvo (particulado), pieza densificada, película, etc. Una clasificación de los métodos de elaboración puede basarse en: el tipo de reacción, la dimensionalidad del material resultante el estado termodinámico el estado cristalino la fuerza impulsora de la reacción y los mecanismos de cristalización y difusión.^[8]

Uno de los objetivos centrales de la nanociencia es construir pequeñas estructuras para el diseño de materiales avanzados, nanodispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos. Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción para tales propósitos, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas, muchas de las cuales pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño, forma, o la funcionalización de la superficie de la nanopartícula, sin cambiar la composición del material. Hasta ahora se han realizado avances significativos utilizando estrategias de química húmeda, para sintetizar nanopartículas de alta calidad de una gran variedad de materiales inorgánicos, incluyendo oro, plata, óxido de hierro y semiconductores. La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional de la morfología de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales durante el proceso de síntesis. Otro aspecto fundamental de la síntesis de nanopartículas es su estabilización, de tal manera que pueda mantenerse su tamaño y su forma en función del tiempo.^[8]

Debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, las nanopartículas son con frecuencia descritas como átomos artificiales. Los avances en los procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las nanopartículas lo que ha permitido adaptar las propiedades de estos átomos artificiales de acuerdo con su uso específico. La síntesis y el ensamblado modular de nanopartículas permite explotar sus propiedades únicas, lo que puede llevar a nuevas aplicaciones en catálisis, electrónica, fotónica, magnetismo así como sensado químico y biológico.^[8]

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones «de arriba hacia abajo» y las «de abajo hacia arriba». La primera consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. La segunda aproximación, «de abajo hacia arriba», consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas. Las nanopartículas pueden ser soportadas o no. El soporte da estabilidad a las nanopartículas, además de que les puede conferir propiedades específicas.^[8]

Existen varios métodos que utilizan la aproximación «de arriba hacia abajo», los más representativos son^[8]:

a) La evaporación térmica:

Consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada.

b) El depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés):

Consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), en o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas.

c) La preparación de clusters gaseosos:

Este método utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra-alto vacío.

d) La implantación de iones:

Consiste en que los iones de un material pueden ser implantados en un sólido, cambiando por tanto las propiedades físicas y químicas de este último, ya que el ion implantado puede ser de un elemento distinto al que lo compone, también se pueden causar cambios estructurales en el sólido implantado, puesto que la estructura cristalina del objetivo puede ser dañada. El equipamiento necesario para la implantación de iones suele consistir en una fuente de iones que produce los iones del elemento deseado, un acelerador donde dichos iones son electrostáticamente acelerados hasta alcanzar una alta energía, y una cámara donde los iones impactan contra el objetivo. Cada ion suele ser un átomo aislado, y de esta manera la cantidad de material que se implanta en el objetivo es en realidad la integral respecto del tiempo de la corriente de ion. Esta cantidad es conocida como dosis. Las corrientes suministradas suelen ser muy pequeñas

(microamperios), y por esto la dosis que puede ser implantada en un tiempo razonable es también pequeña. Por todo esto, la implantación de iones encuentra aplicación en los casos en que el cambio químico necesario es pequeño. Las energías típicas de ion se encuentran en el rango de 10 a 500 keV. La energía de los iones junto con la especie de ion y la composición del objetivo determinan la profundidad de penetración de los iones en el sólido. e) La molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico, por medio de molinos de alta eficiencia; las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico. Dado que la molienda enérgica y continua de los materiales iniciales puede inferir cambios energéticos en los sólidos, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo que puede causar una disminución de las energías de activación, activando los sólidos para llevar a cabo reacciones químicas en estado sólido. La activación mecanoquímica de sólidos cristalinos puede producir también alteraciones y cambios tanto texturales como estructurales, que pueden resultar de gran interés en el desarrollo de materiales.^[8]

Existen diversos métodos que utilizan la aproximación de “abajo hacia arriba” para la síntesis de nanopartículas, los más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas. Los métodos más representativos de esta aproximación son ^[8]:

a) El método coloidal:

Los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeño como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida. Este rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas. Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante. Por este método se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo muy largos, por ejemplo, Michel Faraday, en 1857, creó dispersiones coloidales de oro, que hoy en día aún permanecen estables. A principios de los años cincuenta del siglo pasado, Turkevitch reportó el primer método estándar y reproducible para la preparación de coloides metálicos (partículas de oro de 20 nm por medio de la reducción de $[\text{AuCl}_4]$ con citrato de sodio). Adicionalmente fue el primero en proponer un mecanismo paso a paso de la formación de nanoclusters basado en la nucleación y crecimiento.^[8]

b) Reducción fotoquímica y radioquímica:

La síntesis de nanopartículas metálicas modificando el sistema químico por medio de altas energías se asocia con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas. La reducción fotoquímica (fotólisis) y la radicación-química (radiólisis) difieren en el nivel de energía utilizado. La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías de 103-104 eV. Los métodos de reducción fotoquímica y radioquímica tienen la ventajas sobre el método de reducción química. Debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, estos métodos producen nanopartículas de alta pureza. Además, la reducción fotoquímica y radioquímica permiten producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas. La reducción fotoquímica en solución se emplea frecuentemente para sinterizar partículas de metales nobles. Estas partículas se obtienen a partir de las correspondientes sales en agua, alcohol o solventes orgánicos. En estos medios, bajo la acción de la luz, se forman las siguientes especies activas^[8]:



En el caso de reacción con alcoholes, un átomo de hidrógeno y un radical hidroxilo producen un radical alcohol:



Debido a su disponibilidad y reproducibilidad, la reducción por radiación-química para sintetizar nanopartículas está teniendo una gran aceptación. En la fase líquida, las etapas asociadas con la distribución espacial de los productos intermedarios juegan un papel esencial en la producción de nanopartículas metálicas. En contraste con la fotólisis, la distribución de los intermedarios generados durante el proceso de síntesis es más uniforme, lo que permite obtener partículas con distribuciones de tamaño más estrechas. El método de radiólisis pulsada permite la síntesis de partículas metálicas activas con estados de oxidación inusuales. En el transcurso de la reducción por radiación-química, inicialmente se forman átomos o pequeños clusters metálicos, los cuales son transformados en nanopartículas, para estabilizarlos se pueden agregar aditivos similares a los usados en la reducción química para formar coloides.^[8]

c) Irradiación con microondas:

La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología, como pasa en la mayoría de las técnicas de “abajo hacia arriba”. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones

contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material. En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud. Nanopartículas coloidales de Pt, Ru, Ag y Pd estabilizados por polímeros han sido preparadas por calentamiento con microondas, a partir de las sales precursoras del metal disueltas en soluciones de etilenglicol. Por otra parte, el calentamiento por microondas de las muestras líquidas permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el medio de reacción, proporcionando, así, un entorno más homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas.^[8]

d) Utilización de dendrímeros:

La síntesis de nanopartículas también se ha llevado a cabo usando micelas, emulsiones y dendrímeros como nanorreactores que permiten la síntesis de partículas de forma y tamaño definidos. Esto se logra alterando la naturaleza de los dendrímeros. Los dendrímeros son moléculas altamente ramificadas, las que incluyen un núcleo central, unidades intermediarias repetitivas y grupos funcionales terminales. Los dendrímeros representan nuevos tipos de macromoléculas que combinan el alto peso molecular y baja viscosidad de sus soluciones con su forma molecular tridimensional y la presencia de una estructura espacial. El tamaño de los dendrímeros varía de 2 a 15 nm y representan nanorreactores naturales. Los dendrímeros con un número pequeño de unidades intermediarias existen en forma “abierta” mientras que los que involucran muchas unidades forman estructuras esféricas tridimensionales. Los grupos terminales de los dendrímeros pueden ser modificados con grupos hidróxidos, carboxilos, hidroxicarboxilos, entre otros. Los dendrímeros de diferentes generaciones con varios grupos funcionales terminales han probado ser plantillas adecuados para la síntesis de nanopartículas monometálicas y bimetálicas. Diferentes poly(amidoaminas) han sido muy populares como dendrímeros para la síntesis de nanopartículas. Con estos dendrímeros se han sinterizado nanopartículas de oro de 1-3 nm. Otros trabajos, por ejemplo, han informado que este método es útil para la síntesis de nanopartículas de platino y paladio con tamaños de partícula entre 1 y 2 nm incorporadas en dendrímeros poly(amidoaminas) funcionalizadas con grupos amino. Los dendrímeros han también sido activamente utilizados para la síntesis de nanopartículas bimetálicas.^[8]

e) Síntesis solvotermal:

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos).

f) La síntesis hidrotermal:

Se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (p. ej., la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros). En este sentido cabe señalar que el agua, calentada a 600 °C (lo que obviamente requiere presión que evite su paso al estado de vapor) experimenta una disociación (H_3O^+ , OH^-) mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria: llega a ser de 10^{-6} en lugar de 10^{-14} , lo que quiere decir que en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nítrico, clorhídrico, sales amónicas) oxidantes o reductores, complejantes, etc., que potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis. No menos importante es la adición de especies utilizables como “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad “a la medida” y, en este sentido, cationes orgánicas, con geometría definidas como el terametilamonio (TMA) y otros, están siendo utilizados con gran éxito en la síntesis de nuevas especies nanométricas.^[8]

g) Co-Condensación (Síntesis Directa):

Un método alternativo para sintetizar funcionalizando orgánicamente fases de mesoporosas de sílice es el método de co-condensación (síntesis en un solo recipiente). Es posible preparar fases mesoestructuradas de sílice por la co-condensación de tetraalcoxisilanos [$(\text{RO})_4\text{Si}$ (TEOS o TMOS)] con el terminal trialkoxyorganosilanes del tipo $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ en presencia de agentes que conducen a materiales con orgánico director de estructura de residuos anclados covalentemente a las formas de los poros (Figura 1.4). Por el uso de agentes directores de estructura conocidos de la síntesis de fases de sílice mesoporosa puros (por ejemplo, MCM o SBA de fases de sílice), silicatos modificados orgánicamente se pueden preparar de tal de manera que las funcionalidades orgánicas se proyectan en los poros.^[5]

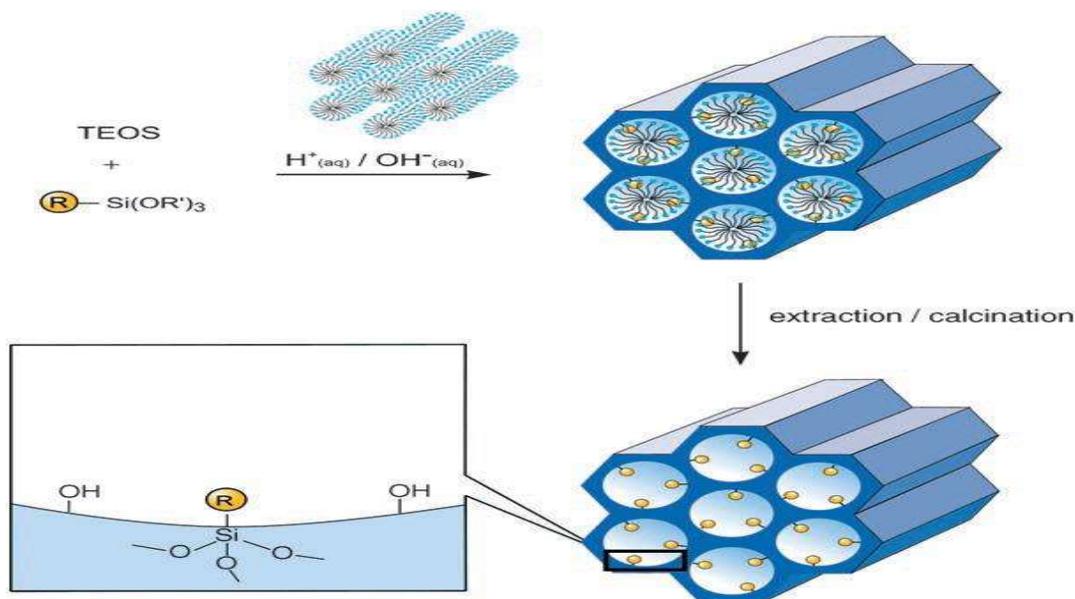
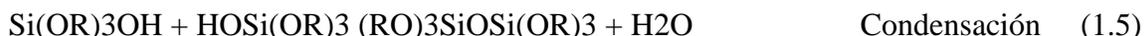


Figura 1.4. Método de Co-Condensación (método directo) para la orgánica modificación de mesoporos de fases puras de sílice. R = grupo funcional orgánico.^[5]

h) Sol-Gel:

Los métodos tradicionales de síntesis de sólidos basados en tratamientos a elevada presión y/o temperatura tales como el método cerámico de preparación de óxidos o la obtención de vidrios por fusión, presentan ciertas desventajas. En cuanto a la reactividad, las lentas etapas de los procesos de difusión requieren la utilización de ciclos de calcinación largos y costosos. Por otro lado, mediante estos métodos no es posible acceder a la química de los compuestos que sólo son estables a bajas temperaturas.^[9]

El método sol-gel es una ruta de síntesis muy versátil. Se caracteriza por las bajas temperaturas a las que se sintetizan materiales inorgánicos e híbridos orgánico-inorgánico permitiendo la incorporación de especies orgánicas o incluso biológicas. Esta ruta permite obtener materiales de gran pureza y homogeneidad a escala molecular así como controlar a escala nanométrica las superficies, interfases y porosidad de los materiales obtenidos. Por otro lado, el control del método de procesado permite variar la morfología de los materiales sintetizados y así obtener partículas, películas, monolitos o fibras. Todas estas características permiten obtener materiales con alto valor añadido. El método sol-gel consiste en varias etapas que involucran procesos físicos y químicos tales como hidrólisis, polimerización, envejecimiento, secado y densificación. En la práctica, el proceso se puede iniciar a partir de la gelificación de soluciones coloidales a partir de la hidrólisis y condensación de sales inorgánicas o precursores organometálicos en agua o disolventes orgánicos. Los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$, donde M es un átomo metálico y R es $-(CH_2)_x-CH_3$ son precursores ampliamente utilizados. En la etapa de hidrólisis se emplean catalizadores ácidos o básicos así como co-solventes que favorecen la miscibilidad del alcóxido y el agua. Las reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio se muestran a continuación de manera esquemática^[10]:



El proceso de sol-gel se refiere como ya hemos dicho a la hidrólisis y la condensación de los precursores a base de un alcóxido tal como Si (OEt)₄ (ortosilicato de tetraetilo, o TEOS).^[10]

El proceso de sol-gel, consiste en la evolución de redes de polímeros híbridos (metal-cadena orgánica), a través de la formación de una suspensión coloidal (sol), de tamaño de partícula de ~1-1000 nm seguida de una hidrólisis y condensación para formar una red en una fase líquida continua (gel). Mediante este proceso se pueden sintetizar materiales en forma de polvos, fibras o películas dependiendo de la aplicación deseada.^[9]

El proceso de sol-gel puede caracterizarse por una serie de varios pasos, los cuales son^[9]:

Paso 1: Formación de soluciones estables de un alcóxido ó un precursor metal solvente (el sol).

Paso 2: La gelificación resultante de la formación de una red de óxido, o alcohol-puente (el gel) por una policondensación o reacción poliesterificación que se da como resultado en un aumento dramático en la viscosidad de la solución. Si se desea, el gel se puede poner en un molde durante este paso.

Paso 3: El envejecimiento del gel (sinéresis), durante el cual las reacciones de policondensación continúan hasta que el gel se transforma en una masa sólida, acompañado por la contracción de la red de gel y la expulsión de disolvente de los poros del gel. El proceso de envejecimiento de los geles puede exceder de 7 días y es crítico para la prevención de grietas en geles que tienen emitido.

Paso 4: Secado del gel, cuando el agua y otros líquidos volátiles se eliminan de la red de gel. Este proceso se complica debido al fundamental cambio en la estructura del gel. El secado en este proceso se ha dividido en cuatro etapas distintas^[9]:

(i) el período de velocidad constante, (ii) el punto crítico, (iii) la primera caída del período de tasa, y (iv) la segunda caída período de tasa. Si es aislado por evaporación térmica, el monolito resultante se denomina un xerogel. Si el disolvente se extrae bajo supercrítico o cerca de supercríticas condiciones, el producto es un aerogel.

Paso 5: La deshidratación, durante el cual la superficie límite de grupos M-OH se eliminan, estabilizando así el gel contra la rehidratación. Esto se logra normalmente calcinando el monolito a temperaturas de hasta 800 ° C.

Paso 6: La densificación y la descomposición de los geles a altas temperaturas (T > 800 ° C). Los poros de la red de gel se derrumban, y el resto orgánico se volatiliza en especies. Este paso es normalmente reservado para la preparación de materiales cerámicos o vidrios densos.

Con este método se obtienen distribuciones de tamaño de poro bien definidos, alta pureza, buena homogeneidad y alta área superficial a bajas temperaturas.^[9]

En cualquiera de los casos anteriores es necesario eliminar los solventes y agua utilizados durante el proceso. Esto se puede lograr primeramente, dejando reposar el xerogel a 100°C durante un periodo de tiempo de envejecimiento (al menos 24 H) mientras que, para la eliminación total de los solventes y agua residual en el material es necesario realizar un tratamiento térmico a temperaturas mayores. Al final de este procedimiento se obtiene un material en forma de monolito, polvos, fibras y/o películas delgadas. Los precursores de estas redes son generalmente metales coordinados a un ligando que poseen dos funciones muy importantes, como son el acomplejar el metal en un estado estable (fase líquida) y la de monómero de polimerización para formar dicho gel (figura 1.5).^[9]

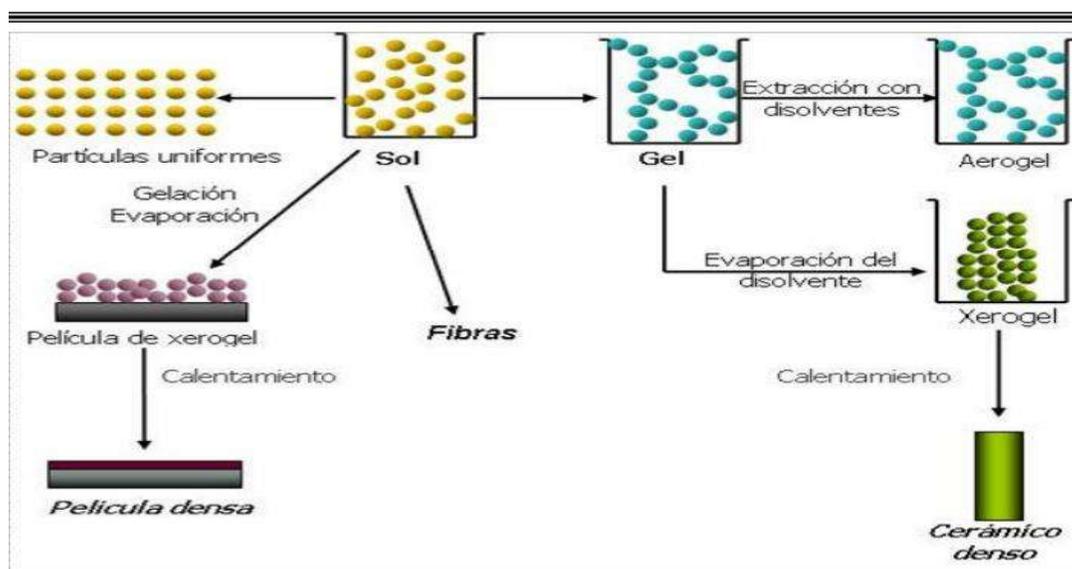


Figura 1.5. Descripción esquemática de las diversas vías metodológicas que engloban las técnicas Sol-Gel.^[9]

1.4 Aplicaciones de Materiales Mesoporosos

Los materiales porosos tienen gran importancia en la industria, formando un sector fundamental dentro de la ciencia de materiales. Están presentes en diversos procesos industriales como adsorbentes, soportes para catalizadores, tamices moleculares, membranas de filtración, aerogel, espumas etc. El interés de estos materiales reside en su estructura porosa, que les confiere un elevado volumen de porosidad y de área específica.^[2]

Los materiales porosos son de gran interés en muchas aplicaciones, tales como la catálisis, la adsorción, la separación o la detección debido a sus propiedades excepcionales, tal como elevada área superficial, tamaño de poro sintonizable, marco ajustable y caracteres de superficie. Por lo tanto, es importante tanto desde el punto de vista fundamental y de aplicación de diseñar materiales compuestos no silices o de sílice con la composición y

propiedades superficiales controladas para satisfacer la demanda de las aplicaciones de destino. Materiales mesoporosos exhiben varias nanoestructuras definidos (lamelar, 2D o 3D hexagonales, bicontinuos cúbico, espuma), numerosas morfologías (nanopartículas, monolitos, polvo, cine, etc.) y varias estructuras de composición (metal-óxidos de sílice, organosilica, y carbono).^[6]

Aunque los mesoporosos de sílices se sintetizaron inicialmente con la esperanza de obtener un análogo para poros de los materiales zeolíticos para la catálisis, ahora están siendo perseguidas muchas otras aplicaciones de estos materiales, algunas, ya se han mencionado anteriormente, entre ellas incluir el uso de sílices mesoporosos en una variedad de aplicaciones ópticas tales como guías de onda, y una vez dopado con iones de metales lantánidos colorantes, obtener materiales ópticamente activos tal como sensores o láseres.^[1]

Una segunda área floreciente de aplicación de materiales mesoporosos se encuentra en áreas relacionadas con la medicina, para la administración de fármacos, la transfección de ADN, y el cultivo de células. La biocompatibilidad relativa de sílice, y la disolución gradual de la sílice en condiciones fisiológicas se presta en la encapsulación para fines terapéuticos de entrega. Nanopartículas de sílice mesoporosos se han desarrollado para la liberación controlada de fármacos, así como la entrega intracelular de genes y proteínas. Las plantillas de vidrio bioactivo con los surfactantes con agentes osteogénicos encapsulados se ha utilizado para la regeneración de tejido óseo. La sílice mesoporosa como nanoesferas se ha recubierto con compuestos de gadolinio y se utiliza como un agente de contraste para resonancia magnética, los sílices mesoporosos multifuncionales que contienen un colorante han sido utilizados para imágenes de células y los sílices mesoporosos conteniendo partículas magnéticas para el etiquetado de células madre, así como la orientación de drogas.^[1]

Algunas otras aplicaciones de materiales mesoporosos las encontramos en cerámicos de alumina que son usados como aislantes eléctricos debido a su alta resistividad eléctrica y a su baja constante dieléctrica. La alumina pura no es usada para otras aplicaciones, sin embargo la mezcla de alumina con silicatos reduce la temperatura de sinterización. Estos materiales son conocidos como alúmina degradada y contienen una fase de vidrios de silicato entre granos de alúmina.^[12]

Las ferritas blandas se utilizan en una gran variedad de dispositivos tales como el yugo donde se mueve el haz de electrones en un tubo de televisión de las antiguas. La permeabilidad de ferritas blandas es una función del tamaño de grano. Grandes granos libres de defectos son preferidos porque necesitamos tener paredes de dominio muy móviles, los defectos y límites de grano en las paredes de dominio hacen que sea más difícil lograr la magnetización de saturación. .^[12]

Los cerámicos transparentes o translúcidos requieren que limitemos la dispersión de la luz por los poros y partículas de segunda fase. La reducción de la porosidad puede lograrse calentando a altas presiones para asegurar un producto de alta densidad. Este enfoque ha sido utilizado para hacer cerámicos de plomo-lantano-zirconato-titanato polarizados transparentes para aplicaciones electro ópticas, como en gafas de ceguera flash,

cosa que se desarrollaron durante la década de los 70's por los Laboratorios Nacionales Sandia en los Estados Unidos para su uso por los pilotos de combate.^[12]

Los materiales mesoporosos también pueden emplearse para producir pinturas o materiales de revestimiento que son considerablemente más resistentes a la abrasión y al daño del medio ambiente. Esto tendrá repercusiones técnicas y económicas en todos los campos de la ingeniería y en todo los sectores industriales.

El campo de los biomateriales ha experimentado una enorme evolución en los últimos cincuenta años debido al incremento en el número de pacientes con algún tipo de patología ósea como osteoporosis, fracturas ocasionadas por traumatismos asociados a accidentes o artritis, las cuales originan defectos óseos que necesitan tratamiento específico, todo ello debido fundamentalmente a la mejora de la calidad de vida y el aumento de la esperanza de vida en nuestra sociedad. Por este motivo, el desarrollo de materiales y dispositivos que permitan sustituir y regenerar el tejido óseo despierta un gran interés científico. Si bien es cierto que las situaciones en las que se utilizan los biomateriales hoy en día difieren enormemente de las de hace unas décadas, los sistemas implantables siguen teniendo una especial relevancia. Actualmente, las aplicaciones biomédicas de estos materiales abarcan un amplio rango de sistemas para la liberación de fármacos y genes, la ingeniería de tejidos, la terapia celular o los sistemas de diagnóstico, entre otros.^[13]

Aunque los sílices mesoporosos se sintetizaron originalmente con la esperanza de obtener un gran análogo poro de los materiales zeolíticos para la catálisis, ahora están siendo perseguidos muchas otras aplicaciones de estos materiales. Algunos, ya se ha mencionado anteriormente, incluyen el uso de sílices mesoporosos en una variedad de aplicaciones ópticas tales como guías de onda, y, una vez dopado con tintes o iones de metal lantánido, como materiales ópticamente activos, tales como sensores o láseres. Los materiales inorgánicos orgánicos compuestos tienen propiedades mejoradas sobre los de cualquiera de los materiales solo incluyendo bajos umbrales de emisión espontánea amplificada, propiedades de limitación ópticas, rápidos tiempos de respuesta ajustables, una mejor resistencia a los daños mecánicos y fotofísico, y una mayor capacidad de procesamiento. Poros uniformes conducen a la reducción de la agregación de los tintes y la posibilidad de alinear colorantes dentro de mesoestructuras anisotrópicas. La naturaleza aislante de las paredes de sílice también permite la creación de alambres moleculares, ya sea metálico o polimérico dentro de los canales, y la transferencia de carga a lo largo de hebras de polímero encapsulado se ha medido en sílice mesoporosa. La manipulación de regiones hidrófilas e hidrófobas dentro de las estructuras permite la colocación precisa de colorantes y otros especies funcionales dentro de las mesoestructuras, dependiendo de su naturaleza química.^[1]

1.5 Aplicaciones de la Zirconia

La zirconia es uno de los materiales cerámicos más importante a nivel industrial y científico, debido a su naturaleza refractaria, buenas propiedades mecánicas, conductividad iónica y resistencia a los álcalis, al calor y a la oxidación. Se presenta en cuatro formas cristalinas: monoclinica, tetragonal, cúbica y ortorrómbica. La zirconia pura es frecuentemente dopada con óxidos de Y, Ca, Mg y Ce y su dopaje depende de su aplicación. En general, los materiales de zirconia dopados con Ca y Mg se emplean para cerámicas estructurales, mientras que las zirconias dopadas con Y y Ce se utilizan como electrolitos sólidos, bombas iónicas, etc., debido a sus propiedades de conducción iónica. Independientemente de la aplicación del material de zirconia, las propiedades finales dependerán tanto del tipo de óxido utilizado como de la cantidad introducida al sistema. Adicionalmente, se debe considerar el tamaño de partículas de los polvos obtenidos los cuales determinarán las características finales del producto.^[3]

La Zirconia es un material cerámico duro y resistente al desgaste que es químicamente estable y biocompatible.

Este material puede elaborarse en forma porosa y, al emplearse como material de implantes, permite que el hueso crezca en sus poros, lo cual redundará en una fijación más estable.^[14]

Las aleaciones metálicas que se emplean hoy en día en esta aplicación no permiten una interacción de este tipo y suelen aflojarse con el paso del tiempo, lo que hace necesaria una nueva cirugía.^[14]

La Zirconia (ZrO_2) es refractario, metal inerte químicamente óxido con un punto de fusión alto de 2715 C. A lo largo de su sólida gama, la zirconia existe en varias fases, dependiendo de la temperatura. Por debajo de los 1000°C, la fase monoclinica es estable, mientras que por encima de 1170°C, existe la fase tetragonal, pero transforma a la fase cúbica anterior 2370°C. La transformación de la monoclinica a la fase tetragonal exhibe una amplia histéresis: se lleva a cabo por calentamiento en un rango de temperatura de 1050°C a 1170°C, pero en enfriamiento, la fase tetragonal persiste hasta aproximadamente 800°C. La zirconia cúbica y tetragonal cristalizan en un (ligeramente distorsionada) CaF_2 (fluorita) estructura con la coordinación por ocho de los iones de circonio (*Figura 1.7*). En la forma monoclinica, la coordinación es de 7 veces. En minerales naturales, 1.3% HfO_2 está presente junto con óxido de circonio. Debido a las propiedades químicas muy similares, el material no se purifica normalmente si está destinado para aplicaciones cerámicas.^[15]

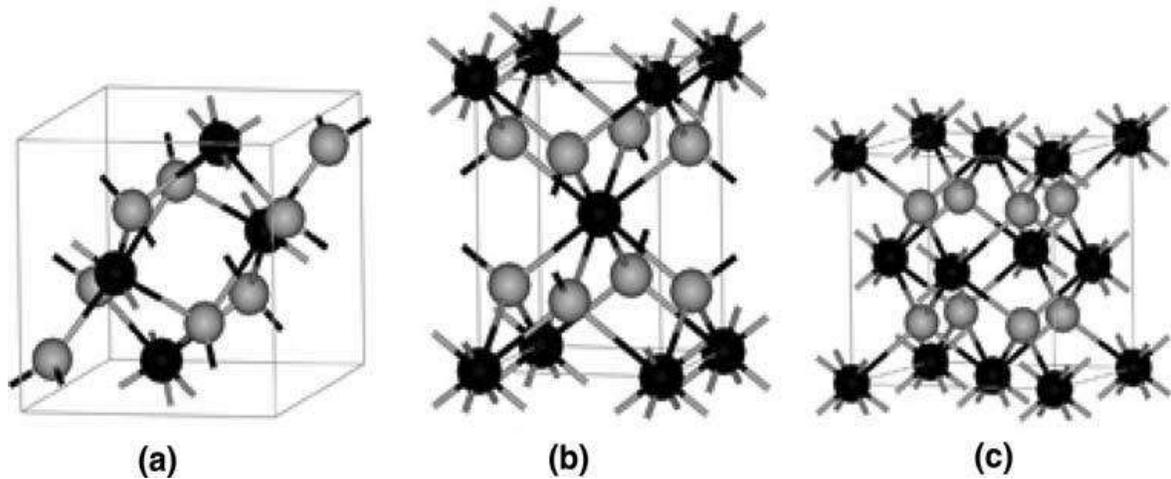


Figura 1.7. (a) Monoclínico, (b) tetragonal y (c) zirconia cúbica.^[15]

La fase monoclinica se emplea para obtener recubrimientos abrasivos, aditivos, pigmentos inorgánicos y componentes eléctricos. Por otro lado, la fase tetragonal se emplea a alta temperatura en el manejo de metales fluidos, así como para fabricar troqueles de extracción por su elevada dureza y resistencia al desgaste. La fase tetragonal es un compuesto biocompatible por lo que se usa también para la fabricación de prótesis de cadera, rodilla y piezas dentales. La fase cúbica posee una excelente conductividad iónica que sirve para el uso como sensor de oxígeno y adsorbente de gases en cámaras de vacío.^[16]

En catálisis el óxido de circonio es utilizado tanto como soporte, como catalizador. Cataliza reacciones de deshidrogenación como la síntesis de α -olefinas desde alcoholes, 1-buteno a butanamina, 1-amino-2-propanol a alilamina, esterificación, hidrogenación de dióxido de carbono, oxidaciones, nitraciones, polimerizaciones etc.^[16]

Aunque en un principio el foco para las aplicaciones era en catálisis, más recientemente, estos materiales han sido investigados para aplicaciones que van desde la liberación de fármacos a las guías ópticas a bajas capas dieléctricas en microelectrónica.^[1]

1.5.1 Aplicaciones Técnicas

El punto de fusión alto de 2715°C de la zirconia lo hace interesante como un material refractario. Sin embargo, la contracción del volumen de 3-5% relacionado con la transformación de fase tetragonal-monoclinico limita sus aplicaciones porque la cerámica de óxido de circonio ordinaria se agrietan cuando hay un ciclo a través de la temperatura de transformación. Es posible estabilizar la fase tetragonal a temperatura ambiente mediante el

uso de aditivos. La adición de Y_2O_3 , CaO , MgO o conduce a vacantes aniónicas en la red. En zirconia tetragonal estabilizada parcialmente, la tensión mecánica en la punta de una grieta que se propaga induce una transformación martensítica localizada a la fase monoclinica. El aumento de volumen conectado con esta transformación conduce a un cierre de la grieta. Esta propiedad da a la cerámica de óxido de circonio una tenacidad no se encuentra en otros materiales cerámicos, y abre aplicaciones, por ejemplo, en herramientas de corte o palos de golf. Otros inmuebles destacados de la cerámica de óxido de circonio son de alta resistencia, dureza, resistencia al desgaste, y el buen comportamiento de fricción. Ellos son aislantes eléctricos no magnéticos con baja conductividad térmica, y buena resistencia a la corrosión en ácidos y álcalis. La baja conductividad térmica y el bajo coeficiente de expansión térmica se utilizan en la aplicación como recubrimiento de barrera térmica en los motores a reacción.^[15]

1.5.2 Aplicaciones Médicas

La cerámica de óxido de circonio se utilizan como implantes ortopédicos, en particular como un componente de cabeza femoral en implantes de cadera. Debido a su alta resistencia y alta tenacidad, la articulación de la cadera puede hacerse más pequeña, lo que permite un mayor grado de articulación. La superficie de óxido de circonio puede ser pulida con una rugosidad residual muy baja, y el excelente acabado de la superficie conduce a una baja fricción para la unión de las articulaciones. El riesgo de infección se reduce mucho a causa de la inercia química de la zirconia para el medio ambiente fisiológico, sin embargo, la destinación de circonio para los implantes tienen que ser controlados para residuos radioactivos debido a elementos como el ^{226}Ra y ^{228}Th . Para aplicaciones médicas niveles por debajo de 100 Gy/h son aceptables. La Zirconia también encuentra aplicaciones en prótesis dentales, donde la alta resistencia y buena biocompatibilidad del material hace posible los implantes de una sola pieza con un excelente aspecto estético posible.^[15]

1.5.3 Aplicaciones en Materiales

La manipulación y transporte de suspensiones y productos químicos agresivos presentan difíciles problemas materiales.

Las altas temperaturas y el plomo de flujo de alta presión a las condiciones altamente reactivas y abrasivos. La Zirconia es un material adecuado para aplicaciones como los sellos y las palas de impulso debido a su resistencia química, alta dureza para resistencia al desgaste, buen acabado superficial para resistir las incrustaciones y para minimizar la fricción en las superficies de deslizamiento, y alta tenacidad para evitar daños durante el montaje o por el impacto en operación. Otras aplicaciones que hacen uso de su excelente resistencia al desgaste incluyen su aplicación como guía del hilo de levas y troqueles de trefilado.^[15]

La zirconia (monoclinico y parcialmente estabilizado) en polvo se utiliza para la producción de materiales compuestos refractarios con una mayor resistencia al choque térmico y resistencia a la abrasión. En estos materiales se encuentran aplicaciones como

placas de puertas correderas para verter el acero, y en aplicaciones de inmersión de acero, tales como varillas de tapón y como componentes de entrada sumergida boquillas para lanzas de oxígeno y sensores. Otras aplicaciones de refractarios de óxido de circonio incluyen fibras aislantes y revestimientos de barrera térmica.^[15]

Debido a su relativamente alta conductividad electrónica y en particular el ion de alta conductividad oxígeno, el óxido de circonio estabilizado por completo se utiliza en sensores de oxígeno y las células de combustible de alta temperatura. También se utiliza en los elementos de calentamiento resistivos que pueden funcionar en el aire más allá del rango de temperatura de elementos convencionales. Otras aplicaciones son en cátodos para sopletes de plasma y como un agente de nucleación para la cerámica de vidrio.^[15]

1.5.4 Zirconia en la Catálisis

La Zirconia es cada vez más reconocida como útil material catalizador, que se utiliza para su actividad intrínseca y como un soporte o como un componente en soportes de catalizador. Ella tiene ambas propiedades ácidas y básicas, y es estable bajo condiciones reductoras y generalmente más químicamente inertes que otros soportes tales como alúmina y sílice. Debido a su alto punto de fusión y alta resistencia, que puede ser utilizado incluso en condiciones duras. El mayor volumen de aplicación es el uso de una segunda sobrecapa de zirconia en el revestimiento delgado en los monolitos para convertidores catalíticos de automóviles. El monolito, que se extruye a partir de una expansión térmica baja de material tal como cordierita (un silicato de Al-Mg), es primero revestido con alúmina que contiene Pd y / o Pt. Además de todo esto pelaje es un segundo revestimiento delgado depositado que contiene Rh. Este segundo revestimiento delgado está hecho de zirconia, que estabiliza una muy alta dispersión de la cara Rh, y evita la pérdida de metal noble a través de la migración y formación de compuestos. La estabilidad de zirconia contra la formación de compuesto es bastante única. Interactúa de óxido de níquel fuertemente con alúmina y sílice para formar NiAl_2O_4 y Ni_2SiO_4 pero el no compuesto equivalente se encontró en la zirconia.^[15]

1.6 Caracterización de Materiales Mesoporosos

Hay un gran número de métodos de caracterización que se emplean para la investigación de materiales porosos o materiales compuestos relacionados con materiales porosos. Cada uno de ellos por si solos no puede proporcionar suficiente contribución a la determinación de la estructura, morfología, características de la superficie, la porosidad, la reactividad, conductividad, resistencia, etc., pero la combinación de diferentes técnicas suministra información valiosa para un estudio exhaustivo caracterización.^[6]

Las técnicas de caracterización que utilizamos para nuestro trabajo de tesis fueron difracción de rayos X y Microscopia electrónica de barrido. Dichas técnicas las describimos a continuación:

1.6.1 Difracción de Rayos X

El conocimiento actual de las estructuras cristalinas se ha obtenido principalmente por la técnica de difracción de rayos X que utiliza radiación de aproximadamente la misma longitud de onda que la distancia entre los planos de la red cristalina.^[2]

Los rayos X se describen matemáticamente como una onda sinusoidal propagándose a través del espacio. Tomando un punto arbitrario como origen, el valor del campo eléctrico E en función del tiempo t se puede escribir como^[2]:

$$E(t) = Ae^{-2\pi ict/\lambda}$$

A es la amplitud de oscilación, λ la longitud de onda y c la velocidad de la luz. A consecuencia de la interacción con los electrones de los átomos en la muestra, la onda sufre un desfase α con respecto a la onda en el punto de origen.^[2]

$$E(t) = Ae^{-2\pi ict/\lambda} e^{-2\pi i\alpha}$$

La diferencia de fase depende de la distancia entre el punto de origen y los átomos del material; esto implica que la estructura atómica, es decir, las posiciones que ocupan los átomos, se pueden derivar de la fase de los rayos X que han atravesado el material. ^[2]

Los rayos X utilizados en la difracción son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.05 a 0.25 nm (0.5 a 2.5 Å). Para poder comparar, la longitud de onda de la luz visible es del orden de 600 nm (6 000 Å). Para producir rayos X para fines de difracción, se debe aplicar un voltaje de unos 35 kV entre un cátodo y un ánodo metálicos, ambos en el vacío, como se presenta en la *figura 1.8*. Cuando el filamento del cátodo de wolframio se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacío debido a la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo aumentando su energía cinética. Cuando los electrones golpean al metal blanco (por ejemplo, molibdeno) se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (aproximadamente 98%) se convierte en calor, por lo que el metal blanco debe refrigerarse externamente.^[14]

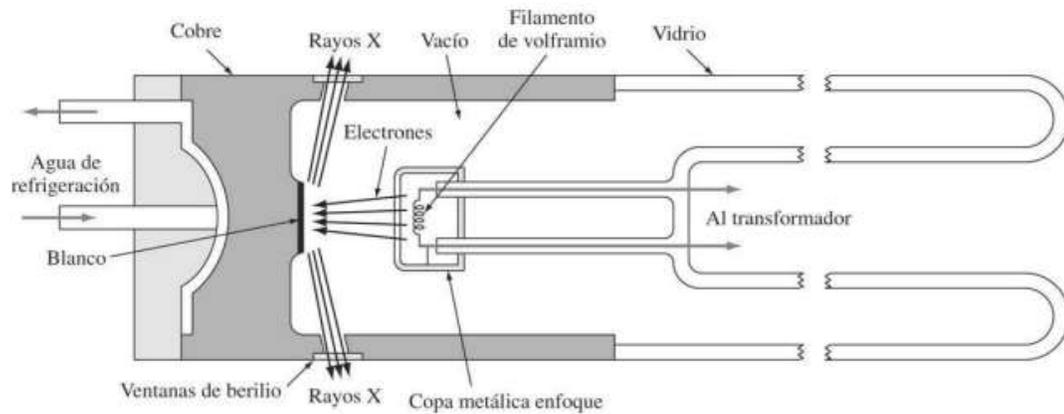


Figura 1.8. Diagrama esquemático de la sección transversal de un tubo de rayos X de filamento sellado.

Dado que las longitudes de onda de algunos rayos X son aproximadamente iguales a la distancia entre planos de los átomos en los sólidos cristalinos, pueden generarse picos de difracción reforzados de intensidad variable que pueden producirse cuando un haz de rayos X choca con un sólido cristalino.^[14]

Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material los golpea, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados (figura 1.9). Este fenómeno se conoce como difracción. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg,^[14]

$$\text{Sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (1.6)$$

Donde θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz.^[14]

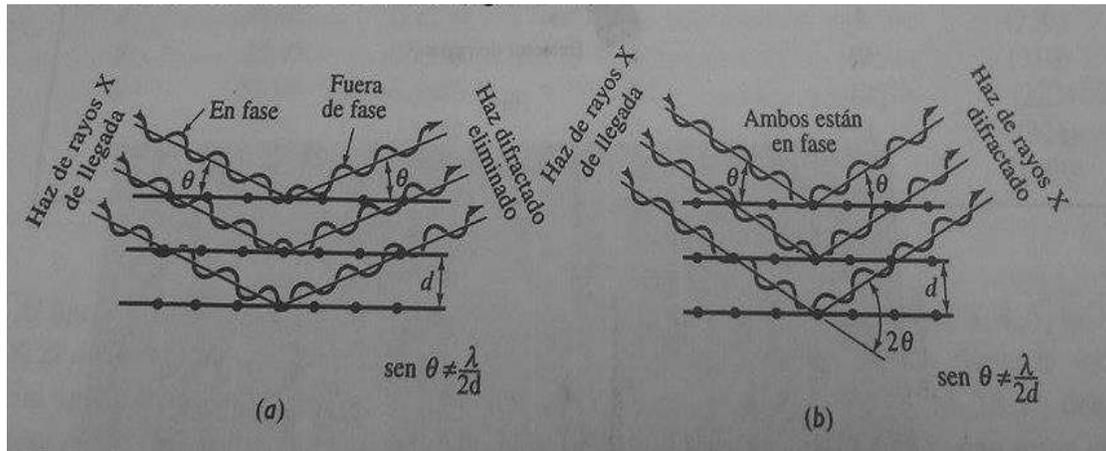


Figura 1.9. Interacciones destructivas (a) y de refuerzo (b) entre rayos x y la estructura cristalina de un material. El refuerzo ocurre en ángulos que satisfacen la ley de Bragg.

La técnica más comúnmente utilizada en difracción de rayos X es el *método de polvo*. En esta técnica se utiliza una muestra pulverizada de muchos cristales para que tenga lugar una orientación al azar y asegurar que algunas partículas estarán orientadas en el haz de rayos X para que cumplan las condiciones de difracción de la ley de Bragg. En los análisis modernos de cristales se utiliza un difractómetro de rayos X que tiene un contador de radiación que detecta el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registro se encarga de graficar automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se desplaza por un goniómetro circular (figura 1.10) que está sincronizado con la muestra en un intervalo de valores 2θ . De esta forma, los ángulos de los haces difractados y sus intensidades pueden ser registrados simultáneamente. Algunas veces se utiliza una cámara de polvo con un rollo de película incorporado en vez del difractómetro, pero este método es mucho más lento y en la mayoría de los casos, menos conveniente.^[2]

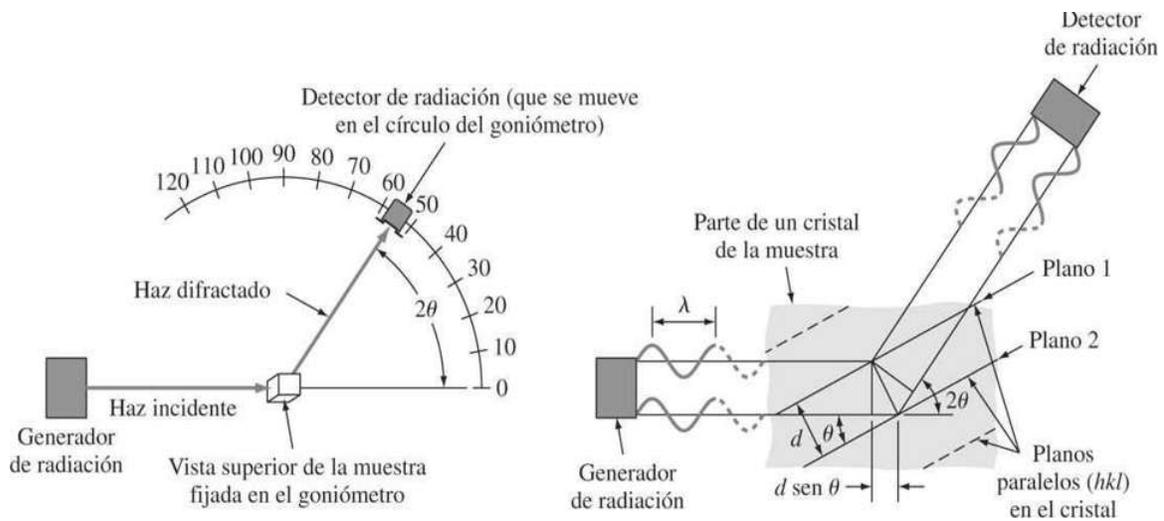


Figura 1.10. Esquema del método difractométrico del análisis de los cristales y de las condiciones necesarias para la difracción.

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvo cuyos planos (hkl) queden orientados en el ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Por tanto, se producirá un haz difractado, a un ángulo de 2θ en relación con el haz incidente. En el difractómetro, el detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción (figura 1.10).^[14]

Si se conocen la longitud de onda de los rayos X, se pueden determinar los espaciamentos interplanares y, finalmente, la identidad de los planos que causan dicha difracción.^[14]

Para identificar la estructura cristalina de un material cúbico, se anota el patrón de las líneas de difracción, típicamente, mediante la creación de una tabla de valores del $\text{sen}^2\theta$.^[14]

Al combinar la ecuación de la distancia interplanar, (que es la distancia interplanar entre dos planos de átomos paralelos adyacentes con los mismos índices de Miller conocida como distancia interplanar d_{hkl} , dicha distancia interplanar en materiales cúbicos está dada por la ecuación general (1.7):

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.7)$$

para la distancia interplanar, se obtiene^[14]:

$$\text{Sen } \theta = \frac{\lambda^2}{4 a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (1.8)$$

Se pueden emplear los resultados experimentales de difracción de rayos X para determinar estructuras cristalinas, esto se hace calculando los valores de $\text{sen}^2\theta$ y a continuación encontrando el patrón apropiado. Un caso sencillo que permite ilustrar cómo se puede emplear este análisis es diferenciar entre las estructuras cristalinas BCC y FCC de un metal cúbico.^[14]

En metales cúbicos simples, todos los planos posibles producirán difracciones, dando un patrón $h^2 + k^2 + l^2$ de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8.... En metales cúbicos centrados en el cuerpo, la difracción proviene únicamente de aquellos planos que tengan una suma entera par $h^2 + k^2 + l^2$ de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16,... por lo que se refiere a metales cúbicos centrados en las caras existe más interferencia destructora y los planos que se difractarán son los que tengan una suma $h^2 + k^2 + l^2$ de 3, 4, 8, 11, 12, 16,....^[14]

A partir de los resultados experimentales de difracción de rayos X se pueden obtener los valores de 2θ para una serie de planos principales de difracción {h,k,l}. Dado que la longitud de onda de la radiación incidente y la constante de red a son constantes, se pueden eliminar estos valores a partir de la relación de dos valores de $\text{sen}^2\theta$.^[14]

$$\frac{\text{sen}^2\theta_A}{\text{sen}^2\theta_B} = \frac{h_A^2 + k_A^2 + l_A^2}{h_B^2 + k_B^2 + l_B^2} \quad (1.9)$$

Aplicando la ecuación (1.9) y los índices de Miller en las series de planos enumerados para las estructuras BCC y FCC, se pueden determinar los valores de $\text{sen}^2\theta$ para ambas estructuras.^[14]

Para la estructura cristalina BCC las dos primeras series de los planos principales {110} y {200}. Sustituyendo los índices de Miller {h,k,l} de estos plano en la ecuación (1.9) se obtiene

$$\frac{\text{sen}^2\theta_A}{\text{sen}^2\theta_B} = \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0.5 \quad (1.10)$$

Así, si la estructura cristalina de un metal cúbico desconocido es BCC, la relación de los valores de $\text{sen}^2\theta$ que corresponden a los primeros planos de difracción será 0.5.^[14]

Para la estructura cristalina FCC las dos primeras series de planos de difracción son planos {111} y {200}. Sustituyendo los índices de Miller {hkl} de estos planos en la ecuación 3, se obtiene

$$\frac{\text{sen}^2\theta_A}{\text{sen}^2\theta_B} = \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0.75 \quad (1.11)$$

Así, si la estructura cristalina de un metal cúbico desconocido es FCC, la relación de los valores de $\text{sen}^2\theta$ que corresponden a los dos primeros planos de difracción, será 0.75.^[14]

El análisis de difracción de rayos X, tanto teórico como experimental, ha sido y es utilizado para la determinación de las estructuras cristalinas de los materiales.

1.6.2 Microscopía Electrónica

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que sirve para analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), con excepción de muestras líquidas. El objeto de este conjunto de técnicas es la interacción de los electrones con la materia y la forma de obtener información tanto estructural como de caracterización de defectos. La resolución nominal del equipo es de 3nm lo cual permite estudiar características de los materiales a una escala muy pequeña. Este microscopio cuenta con la técnica de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) que sirve para hacer análisis elemental. Con esta técnica se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cualitativa y semicuantitativa. Una de las grandes

ventajas respecto a otro tipo de microscopía es la facilidad de preparación de muestras ya que solo en casos especiales se puede tornar laboriosa.^[2]

Un microscopio electrónico es aquel que utiliza electrones en lugar de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar ampliaciones hasta 5100 veces más potentes que los mejores microscopios ópticos, debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones “visibles”.^[2]

Un microscopio electrónico, funciona con un haz de electrones generados por un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas (todo ello al alto vacío ya que los electrones son absorbidos por el aire). Un rayo de electrones atraviesa la muestra (debidamente deshidratada y en algunos casos recubierta de una fina capa metálica para resaltar su textura) y la amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de un ordenador. Los microscopios electrónicos producen imágenes sin ninguna clase de información de color, puesto que este es una propiedad de la luz y no hay una forma posible de reproducir este fenómeno mediante los electrones; sin embargo, es posible colorear las imágenes posteriormente, aplicando técnicas de retoque digital a través del ordenador.^[2]

Existen varios tipos de Microscopios electrónicos como lo son el Microscopio electrónico de transmisión, el de escaneo, el de barrido, etc.

1.6.2.1 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Entre los microscopios existentes se encuentra uno de los más modernos llamados microscopios electrónicos de barrido (MEB) que están equipados con detectores de energía dispersiva de rayos X que facilitan el análisis químico de las muestras. Este análisis por rayos X es una extensión natural de la capacidad del MEB debido a los electrones que se emplean para formar la imagen y que son también capaces de crear rayos X característicos de la muestra. Cuando un haz de electrones incide sobre la muestra, se generan rayos X específicos de los elementos de la misma. Éstos pueden detectarse y emplearse para deducir la composición de la muestra o la estructura cristalina del material a partir de las longitudes de onda bien conocidas de los rayos X característicos de los elementos.^[18]

En el microscopio electrónico de barrido (MEB), como el mostrado en la *figura 1.11*, Los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra se puede utilizar para dar un tipo de imagen. La muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un

haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.^[18]



Figura 1.11 y 1.12. Microscopio electrónico de barrido (MEB)

Los electrones en el MEB se generan por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que es generalmente wolframio, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial (E) en un sistema sometido a vacío. Para un voltaje de 100 kV, la longitud de onda asociada a los electrones es 0.037 \AA (0.01 \AA para 1 MV). Los electrones interactúan mucho con la materia, por lo que es posible la difracción de electrones de muestras gaseosas.^[18]

El bombardeo del espécimen con electrones produce la emisión de Rayos X característicos cuya energía depende del elemento presente. Estos Rayos X se pueden detectar y ordenar en función de sus energías mediante el uso de cristales monocromadores o de un detector de estado sólido de dispersión en energía. Los electrones secundarios de baja energía ($<50 \text{ eV}$) emitidos de la superficie de la muestra se puede utilizar para dar un tipo de imagen.^[3] Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra que es recubrirla de una pequeña capa de un metal conductor como el Au.^[3] El haz de e^- se puede concentrar en una zona diminuta ($\sim 20 \text{ \AA}$) que puede barrer la superficie del espécimen al ser deflactado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima del espécimen y la imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra.^[18]

1.7 Planteamiento del Problema

Se han reportado en la literatura varias síntesis para la formación de mesoporos de zirconia. Sin embargo, estos métodos de síntesis son poco reproducibles y muy complejos. Por lo cual, se pretende en este trabajo desarrollar un procedimiento más sencillo de síntesis de mesoporos de óxido de zirconio con tamaño y distribución de partícula uniforme. Dicho método, está descrito en la parte del desarrollo experimental de este trabajo de investigación.

Para llegar a las condiciones óptimas para este nuevo método que proponemos se hicieron variaciones de diferentes parámetros de síntesis como fueron la cantidad de surfactante, el tipo y cantidad de material alcalino y la variación de la temperatura de síntesis.

1.8 Justificación

Existen en la literatura muchos estudios sobre la síntesis de mesoporos de óxido de zirconia y sus propiedades físicas y químicas; sin embargo, no hay un estudio muy concreto del efecto en la variación de parámetros de síntesis utilizando cloruro de cetiltrimetilamonio como plantilla orgánica.

Un material mesoporoso es aquel que tiene el diámetro del poro entre los 2-50 nm. Para la obtención de dichos mesoporos de zirconia se han utilizado varios métodos de síntesis y diferentes plantillas orgánicas. La mayoría de ellas son muy complejas y poco reproducibles. Algunos ejemplos de dichos estudios de síntesis de zirconia que se han realizado y han obtenido buenos resultados en la formación y obtención de mesoporos, han sido los reportados por Young-Woong y Hyun-Ku Rhee^[19] quienes usaron en su síntesis cloruro de circonio como precursor, y un PEO no iónico como surfactante, esto lo realizaron mediante el tratamiento uv/ ozono que se utilizó en lugar de la calcinación debido a la inestabilidad térmica.

Liu Xinmei y Yan Zifeng^[20] usaron también cloruro de circonio como precursor e hidróxido de sodio como material alcalino, mediante el método de estructura directa.

M. Raza, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, y Zi-Feng Yan,^[21] utilizaron $ZrO(NO_3)$, hidróxido de amonio y un tribloque de copolímero, como precursor de zirconia, surfactante y agente de precipitación, respectivamente.

Mohamed Mokhtar, Sulaiman N. Basahel, Tarek T. Ali^[22] sintetizaron la zirconia mediante el método de sol-gel y de tratamiento hidrotérmico, utilizando $(ZrOCl)_2 \cdot 8H_2O$ como precursor de zirconia y CTEABr como plantilla, así como NH_4OH como agente precipitante.

Hirobum Shibata y colaboradores^[23] obtuvieron partículas con mesoestructuras altamente ordenadas a través del proceso de sol-gel usando sulfato de Zirconia Tetrahidratado y CTAB como precursor de Zirconia y plantilla material respectivamente.

D. Yokoi, M. Ozowa y S. Suzuki^[24] utilizaron en su síntesis propóxido de Zirconio y CTAB como precursor de Zirconia y plantilla respectivamente.

Guorong Duan, Chunxiang Zhang ,Aimei Li, Xujie Yang , Lude Lu, Xin Wang ^[25] usaron oxiclورو de Zirconia como precursor y PMMA como plantilla, para preparar mesoporos de zirconia mediante el método de sol-gel.

En este trabajo de investigación, se pretende desarrollar un nuevo método de síntesis de mesoporos de zirconia que sea fácil de llevar a cabo y con el que podamos obtener resultados altamente reproducibles.

1.9 Objetivos Generales y Específicos

Objetivo General:

Desarrollar un nuevo procedimiento de síntesis de mesoporos de Zirconia.

Objetivo Particular:

Realizar un estudio para analizar el efecto de los parámetros de síntesis para la obtención de Mesoporos de Zirconia.

CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las síntesis de mesoporos de zirconia fueron realizadas en el Laboratorio de Radiación del Instituto de Física y Matemáticas (IFM), y las muestras obtenidas fueron caracterizadas en el laboratorio del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.

El procedimiento que se siguió para estas síntesis fue a través del método sol –gel combinado con el método de tratamiento hidrotérmico.

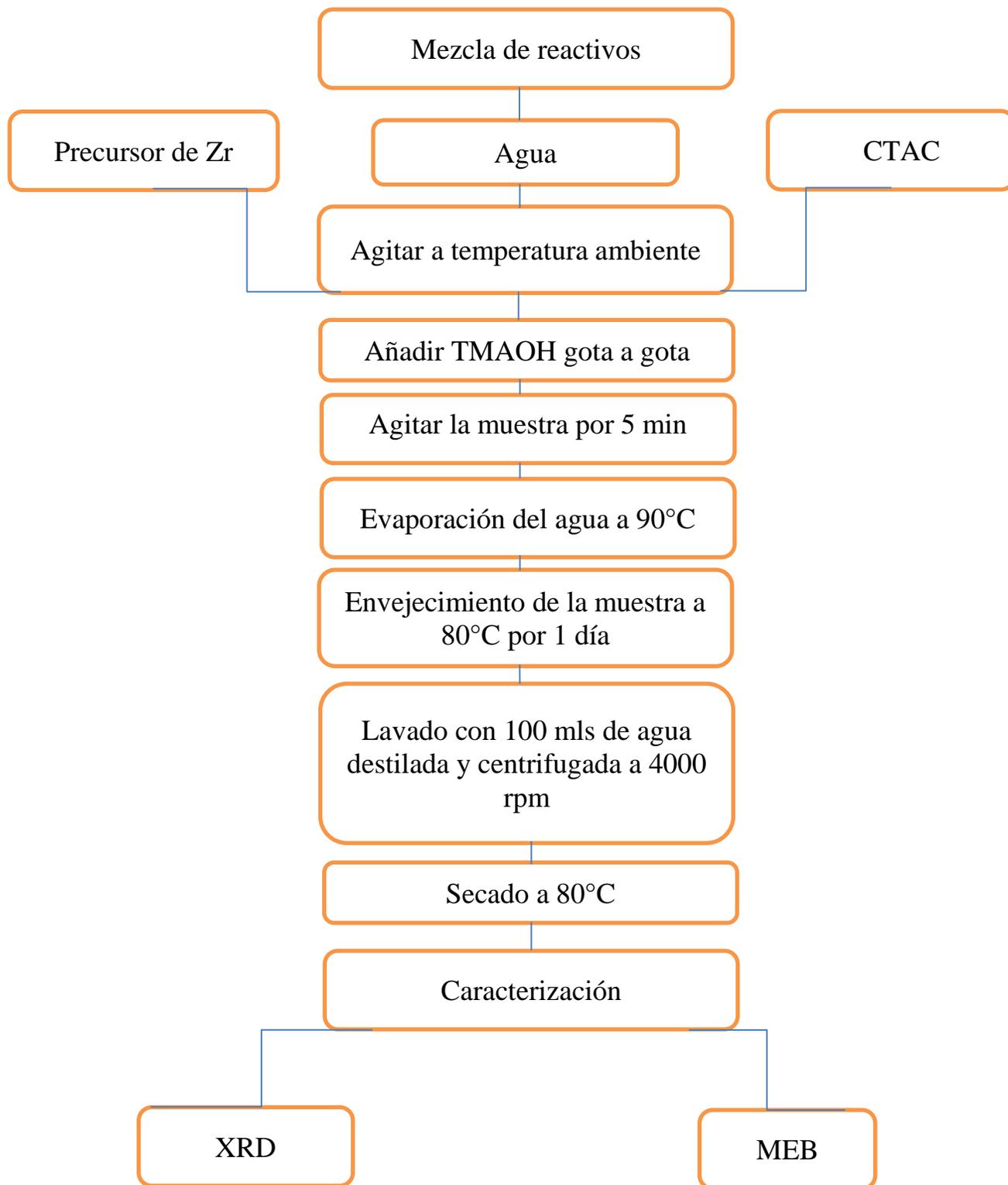
El material se preparó utilizando oxiclورو de Zirconio (Sigma-Aldrich, pureza 99.5%), como precursor, una solución acuosa de cloruro de cetiltrimetil amonio, CTAC (Sigma-Aldrich, 25% peso en agua) como surfactante y materiales alcalinos como son: una solución acuosa de hidróxido de tetrametil-amonio, TMAOH (Sigma-Aldrich, 25% peso en agua), hidróxido de sodio (J.T. Baker, pureza 97 %) e hidróxido de potasio (J.T. Baker, 500 g).

2.1 Procedimiento de Síntesis

Para la síntesis de la primera muestra se siguió el siguiente procedimiento:

1. Encender la balanza y dejarla encendida por 15 minutos, posteriormente, hacer 5 mediciones de prueba (esto solo se hace cuando la balanza se enciende por primera vez).
2. Pesar un vaso de teflón de 150 mls junto con su agitador magnético.
3. Pesar 0.005 moles de precursor de Zr en una charola desechable.
4. Pesar 7.2 grs de agua destilada en un vaso de precipitado de 100 mls.
5. Disolver el precursor de Zr en el agua destilada (a temperatura ambiente).
6. Pesar 0.01 moles de CTAC en el vaso de teflón (12.8 grs de solución acuosa).
7. Mezclar la solución acuosa de CTAC con la solución de Zr (a temperatura ambiente).
8. En un vaso de precipitado de 100 mls, pesar 0.08 moles de NaOH.
9. Disolver el NaOH en 10 grs de agua destilada.
10. Agregar a la solución de surfactante-Zr, la solución de NaOH lentamente, gota a gota con una pipeta de transferencia de 1.5 mls (a temperatura ambiente).
11. Evaporar el exceso de agua a 90 °C.
12. Colocar la pasta obtenida en un contenedor de polipropileno.
13. Dar un tratamiento hidrotérmico a 80 °C por 1 día.
14. Después del tratamiento hidrotérmico, lavar la muestra una vez con 100 mls de agua destilada y centrifugarla a 4000 rpm por 10 min.
15. Poner el gel obtenido a secar a 80 °C por 1 día.
16. Moler el material obtenido, pesarlo y guardarlo.

En forma resumida, se muestra en el esquema 2 el procedimiento general para la síntesis de mesoporos de zirconia.



Esquema 2. Procedimiento seguido para la síntesis de mesoporos de Zirconia

2.2 Parámetros de Síntesis

Para las siguientes síntesis, varios parámetros de síntesis se cambiaron manteniendo la cantidad del precursor de zirconia constante, dichos parámetros fueron:

- I. Temperatura de envejecido. La temperatura de síntesis fue desde temperatura ambiente hasta 160 °C.
- II. Cantidad de surfactante. Para la formación de un cristal líquido es conveniente variar la relación molar entre el surfactante (plantilla) y el agua utilizada. Para esto, se varió la relación molar del CTAC/Zn desde 0.5 hasta 3.
- III. Cantidad de material alcalino. La cantidad de material alcalino nos permitirá modificar el pH en la muestra, por tal motivo, se prepararon muestras con una relación molar de material alcalino/Zn desde 2 hasta 20.
- IV. Tipo de material alcalino. Hay diferentes materiales alcalinos que pudiéramos utilizar para esta síntesis. Sin embargo, unos son fuertes y otros son débiles. Con el fin de comparar el efecto del material alcalino, se prepararon muestras con NaOH, KOH y con TMAOH.

La *tabla 1* muestra un resumen de las muestras elaboradas y los valores de sus parámetros que se tomaron en cuenta para la síntesis.

Nombre de la muestra	Precursor de Zr	Material Alcalino	Surfactante	Relación OH/Zr	Relación H ₂ O/Zr	Relación Surfactante/Zr	Temperatura de envejecido (°C)
SC1	Oxicloruro de zirconio hidratado	NaOH	CTAC	8	75	2	80
SC4	Oxicloruro de zirconio hidratado	NaOH	CTAC	6	75	2	80
SC5	Oxicloruro de zirconio hidratado	NaOH	CTAC	4	75	2	80
SC6	Oxicloruro de zirconio hidratado	NaOH	CTAC	2	75	2	80
SC8	Oxicloruro de zirconio hidratado	KOH	CTAC	6	75	2	80
SC10	Oxicloruro de zirconio hidratado	TMAOH	CTAC	6	75	2	80
SC12	Oxicloruro de zirconio hidratado	TMAOH	CTAC	6	75	0.5	80
SC13	Oxicloruro de zirconio hidratado	TMAOH	CTAC	6	75	1	80
SC14	Oxicloruro de zirconio hidratado	TMAOH	CTAC	6	75	3	80
SC15	Oxicloruro de zirconio hidratado	TMAOH	CTAC	6	75	0.5	25
SC16	Oxicloruro de zirconio hidratado	TMAOH	CTAC	6	75	0.5	60
SC17	Oxicloruro de zirconio hidratado	TMAOH	CTAC	6	75	0.5	100
SC18	Oxicloruro de zirconio hidratado	TMAOH	CTAC	6	75	0.5	120
SC19	Oxicloruro de zirconio hidratado	TMAOH	CTAC	6	75	0.5	140

Tabla 1. Condiciones de síntesis en la variación de parámetros.

2.3 Técnicas de Caracterización

La primera técnica que utilizamos para la comprobación de formación de mesoporos, fue la de difracción de rayos.

I. Difracción de Rayos X (DRX)

Mediante esta técnica de análisis, podemos obtener la estructura de las muestras sintetizadas. Esta técnica nos permitirá identificar si al final de la síntesis hemos obtenido mesoporos de zirconia. Las muestras fueron analizadas en un rango de ángulo 2θ desde 1° hasta 10° con una velocidad de barrido de $0.02^\circ/\text{s}$. La aparición de un pico característico alrededor de 1° nos puede dar indicios de que se han formado mesoporos en nuestra muestra y la intensidad del pico principal nos dará idea de si el arreglo de los mesoporos se ha aumentado o disminuido. Para este estudio se utilizó un difractómetro de rayos x modelo D5000, marca Siemens.

El difractograma de Rayos X es la huella dactilar del compuesto, y obtenemos un registro que indica los ángulos de difracción (en términos de θ y 2θ) que nos indican el espaciado entre los planos, es decir las distancias interplanares ó índices de Miller, y las intensidades de la radiación difractada, que nos muestra el número de planos de cada familia.^[2]

Existen diferentes figuras de difracción que pueden clasificarse en función del tipo de muestra y del sistema de detención empleado ^[2], en nuestro caso como utilizamos la técnica de polvos, el registro que obtenemos o el resultado obtenido es en forma de picos.

De acuerdo a la literatura esta técnica nos señala que habrá formación de mesoporos por la presencia de picos entre los valores de 2θ entre 1 y 5, donde el pico principal tendrá su ubicación entre 1 y 2.^[1] Si no existe la formación de mesoporos solo tendremos una línea lisa, o tendremos un cambio drástico en la línea entre 1 y 2.^[1]

La segunda técnica que utilizamos para la comprobación de formación de mesoporos fue:

II. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

Mediante esta técnica podemos obtener imágenes relacionadas a la morfología y tamaño de grano de nuestras muestras. También, con esta técnica podemos observar físicamente la distribución de los poros en los granos de nuestras muestras. Se utilizó para este trabajo, un Microscopio electrónico de barrido de alta resolución modelo JSM7600F y marca JEOL.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La formación, la morfología y la estructura de los materiales dependen predominantemente de las condiciones de síntesis, debiéndose considerar varios factores a la hora de obtener dichos materiales. Por ejemplo, el tipo de precursor, la “plantilla” (catiónico, aniónico o no iónico); la concentración del surfactante (micelar o cristal líquido); las especies inorgánicas; el pH (ácido o alcalino), la temperatura de envejecimiento y los tiempo de síntesis; el orden de mezclado; el solvente (acuoso o no acuoso) y la composición del solvente; los métodos de síntesis. Por otro lado, si se requiere una forma física final del producto (monolito, película, fibras o polvo), las condiciones de síntesis deben ser ajustadas con más precisión.^[5]

Para nuestro trabajo de tesis tomamos en cuenta las siguientes variaciones:

- 1.- La relación molar NaOH/Zr.
- 2.- El material alcalino.
- 3.- La relación molar de surfactante y zirconia.
- 4.- La variación de temperatura.

Dichos parámetros se muestran en la tabla 1.

3.1 Efectos de la Relación Molar NaOH / Zr

Para esta primera etapa, se tiene contemplado la relación molar NaOH / Zr de 2, 4, 6 y 8, los resultados obtenidos de los patrones de difracción de dichas síntesis se muestran en la siguiente figura:

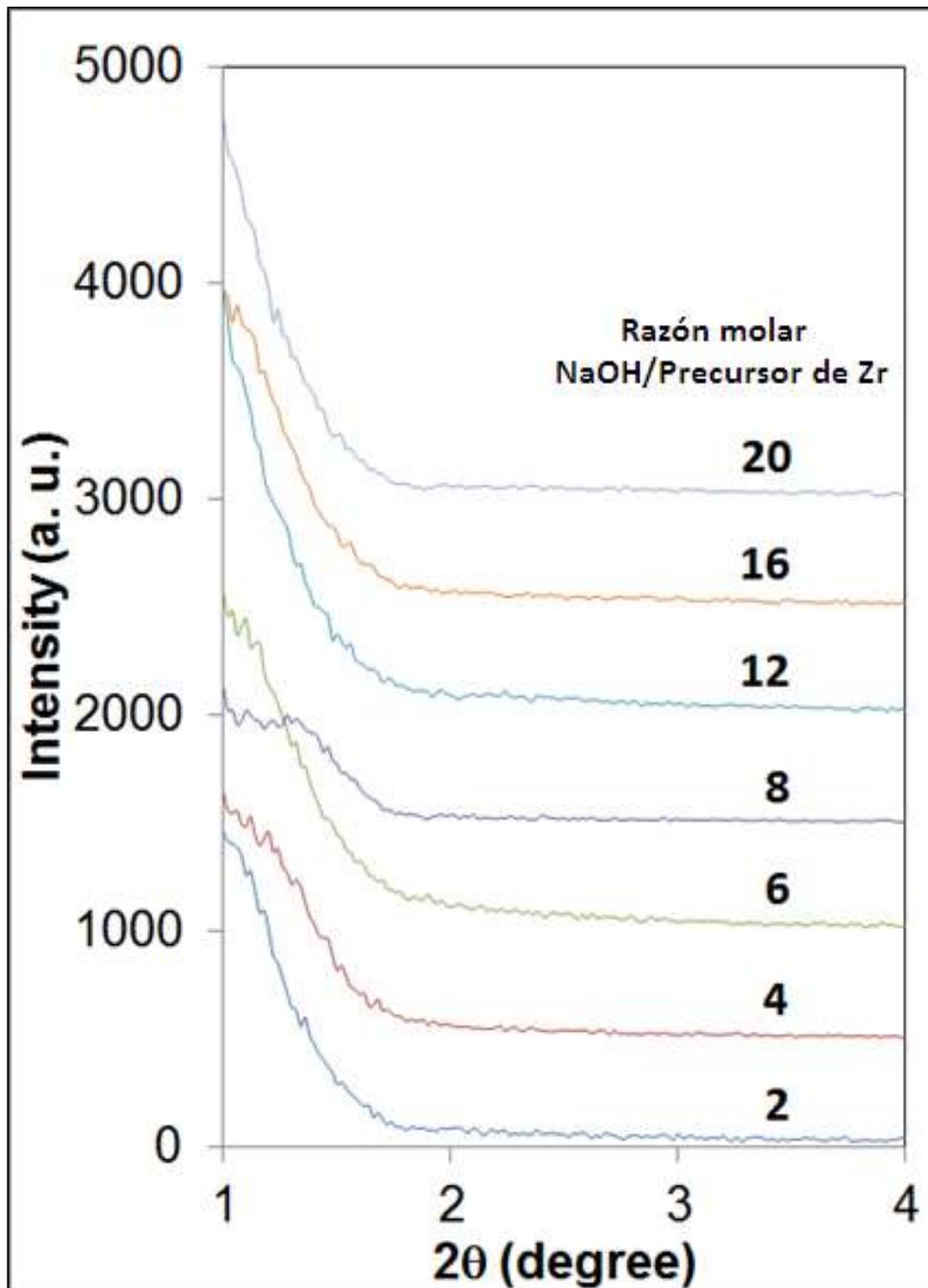


Figura 3.1. Patrón de difracción de las muestras obtenidas con una variación de la relación molar de NaOH/ precursor de Zr (muestras SC1=8, SC4=6, SC5=4, y SC6=2).

Como podemos observar en la figura 3.1, el patrón de difracción de la muestra CS1 que es la perteneciente a la relación molar de 8, nos indica que hay formación de mesoporos, pero observamos que los picos no están muy definidos, lo que nos indica que los tamaños de mesoporos son variables o no son muy uniformes.

De la misma figura 3.1 podemos también observar que el patrón de difracción para la muestra CS4 correspondiente a la relación molar de 6, notamos que hay formación de picos más cerrados, lo que nos indica que existe la formación de mesoporos y que la distribución o el diámetro del mesoporo es más uniforme.

De la figura 3.1, observando el patrón de difracción de la muestra CS5 correspondiente a la relación molar de 4, observamos que nuestra línea muestra un patrón confuso, ya que no se ve clara la formación de picos, de dicho patrón de difracción no podríamos sacar conclusiones ya que lo que nos pudiera indicar este patrón es que pudiera ser ruido.

De la figura 3.1, analizando el patrón de difracción SC6 correspondiente a la relación molar de 2, observamos que al parecer no existe la formación de mesoporos, ya que no observamos la formación de pico alguno. De igual manera para las muestras preparadas con una relación de NaOH/Zr mayor a 8, es decir las correspondientes a 12, 16 y 20, observamos en sus patrones de difracción que no existe la presencia de mesoporos, ya que no observamos la formación de pico alguno.

De las síntesis realizadas con variaciones de relación molar NaOH/Zr, y analizando los distintos patrones de difracción, obtuvimos los mejores resultados con el patrón de difracción de la muestra CS4, que corresponde a la relación molar de 6. Tomamos entonces las condiciones de esta muestra, como se observa en la tabla 1, como referencia, comenzamos a hacer las siguientes variaciones.

La siguiente variación para nuestro trabajo de tesis, tomando las condiciones de la muestra CS4, fue la del material alcalino.

3.2 Efectos del Material Alcalino

En esta segunda etapa la variación que hicimos fue la del material alcalino, es decir, el hidróxido. Tomamos como base las condiciones de la muestra SC4, que fue la muestra de la cual obtuvimos mejores resultados en la formación de mesoporos de acuerdo a la relación de su cantidad molar. Los hidróxidos correspondientes que utilizamos fueron el hidróxido de sodio (NaOH), el hidróxido de potasio (KOH) y el hidróxido de tetrametil amonio (TMAOH).

Los resultados obtenidos de los patrones de difracción de rayos X de las variaciones del material alcalino se muestran en la siguiente figura:

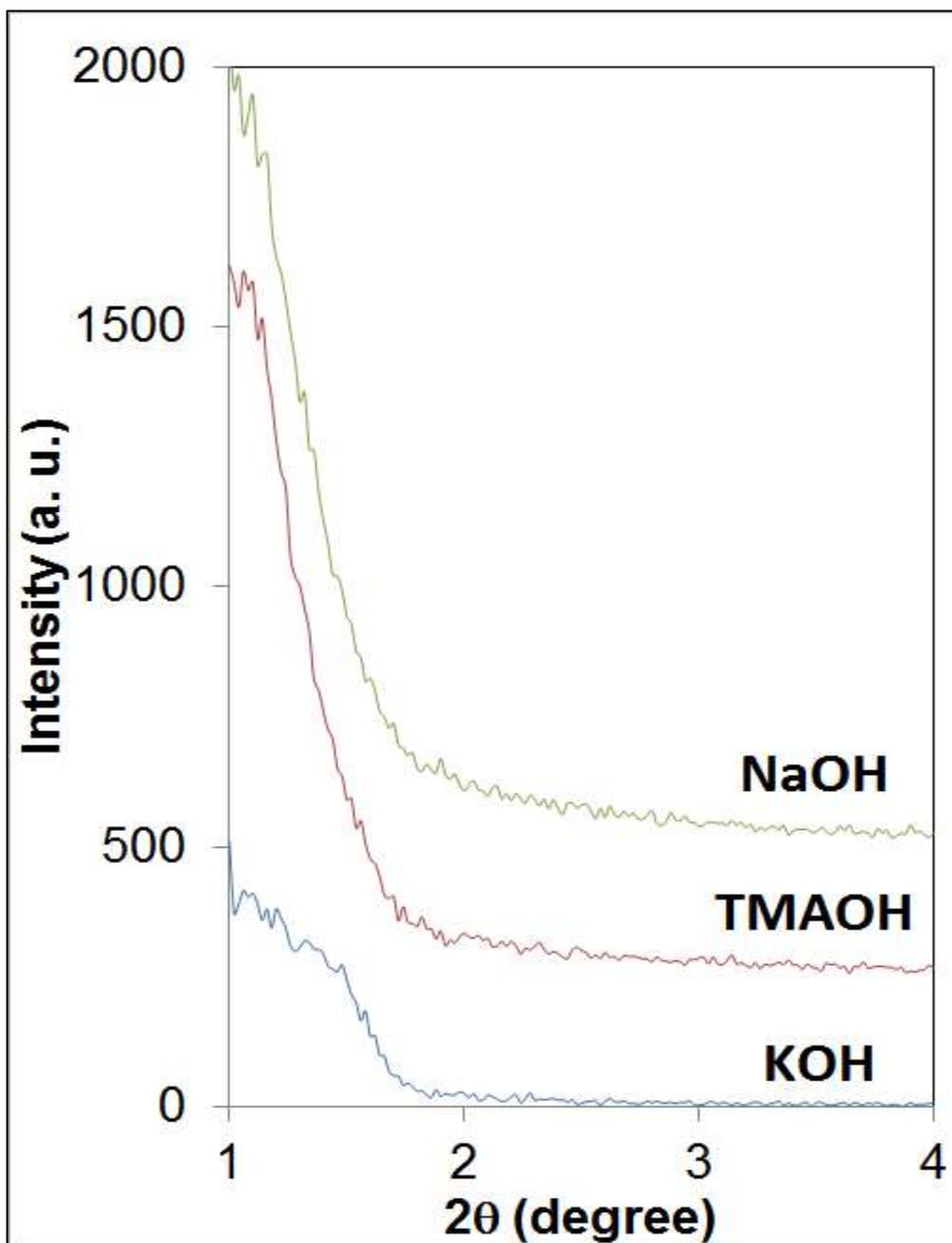


Figura 3.2. Patrón de difracción de las muestras obtenidas con una variación del material alcalino (muestras SC4, SC8 y SC10).

En esta parte de la variación de hidróxidos, como lo muestra la tabla 1, la muestra SC4 corresponde a la preparada con hidróxido de sodio (NaOH), la muestra SC8 corresponde a la preparada con hidróxido de potasio (KOH), y la muestra SC10 corresponde a la preparada con hidróxido de tetrametil amonio (TMAOH).

En la figura 3.2, podemos observar que de acuerdo a los patrones de difracción, de las muestras SC4 y SC10 obtenemos mejores resultados, es decir picos más definidos alrededor de $2\theta = 1.1^\circ$. Dichos patrones correspondientes a la utilización del hidróxido de sodio y al hidróxido de tetrametil amonio y nos indican la formación de mesoporos, a diferencia de la muestra SC8 en donde se utilizó hidróxido de potasio, vemos la formación de cambio en la tendencia del patrón de difracción entre 1° y 1.7° lo cual nos indica la presencia de mesoporos en la muestra con una distribución de tamaño de poro amplia y menor presencia de mesoporos.

De acuerdo a la intensidad de los picos que observamos en las muestras SC4 y SC10 en la figura 3.2, y al cambio drástico observado en la muestra SC8, esto se debe a que el hidróxido de sodio y el hidróxido de tetrametil son materiales alcalinos fuertes, los que nos dan picos bien definidos en los patrones de difracción, y por lo tanto, formación de mesoporos, mientras que el hidróxido de potasio es un material alcalino débil, y en la utilización de este se observa baja formación de mesoporos. Lo que nos indica que el pH hace la diferencia de este cambio (a mayor pH mayor será la formación de mesoporos hasta cierto límite).

Hasta esta parte de nuestro trabajo hemos variado la cantidad de relación molar NaOH/Zr y el material alcalino, obteniendo los mejores resultados para una relación molar de 6 y utilizando NaOH como material alcalino, dicha muestra corresponde a la SC4 y sus condiciones de síntesis se muestran en la tabla 1.

La siguiente variación que hicimos fue la de la relación molar de surfactante y Zirconia, y tomamos como base las condiciones de la muestra SC4 como se muestran en la tabla 1, ya que de las variaciones hechas anteriormente, ésta muestra correspondió a los mejores resultados.

3.3 Efectos de la Relación Molar de Surfactante y Zirconia

A sido observado que el surfactante tiene un impacto sustancial en la composición de la estructura obtenida.

En esta etapa del experimento se consideraron variantes de la cantidad de surfactante. De acuerdo a la literatura, esto permite que a mayor concentración de surfactante mayor será la formación de rodillos arreglados en forma hexagonal, y a menor cantidad de surfactante podríamos tener la formación de micelas.^[15] (ver figura 1.3).

La extensión de la formación de micelas, la forma de las micelas, y la agregación de las micelas en cristales líquidos depende de la concentración de tensioactivo. En la micela, los grupos de cabeza hidrófilos forman la superficie exterior y las colas hidrofóbicas apuntan hacia el centro. Esta disposición minimiza la interacción desfavorable de las colas con agua pero introduce un compitiendo interacción desfavorable, la repulsión de los

grupos de cabeza cargados. El equilibrio entre estos factores que compiten determina la estabilidad relativa de las micelas.

La figura 1.3 nos muestra un diagrama de fase de la utilización del surfactante CTAB en agua, que lo podríamos relacionar de igual manera en la utilización de CTAC, que fue lo que utilizamos para nuestras síntesis. Sin embargo, debemos considerar que para nuestro trabajo, no solo se encuentra la cantidad de surfactante y agua, sino que tenemos que agregar también el material alcalino y el precursor de zirconio.

La concentración micelar crítica (CMC-1) se define como la concentración más baja a la cual se observa la formación de micelas esféricas. La segunda concentración micelar crítica (CMC-2) es la concentración a la cual las micelas esféricas empiezan a transformarse en micelas cilíndricas (rodillo). La concentración requerida para la formación de ambas micelas, esféricas y cilíndricas, depende fuertemente de las condiciones de síntesis, tales como el tipo de surfactante y la temperatura.^[26]

En el primer mecanismo, las moléculas de surfactante en medio acuoso, bajo unas determinadas condiciones de temperatura y concentración, forman agregados (micelas en forma de varillas) para más tarde producir estructuras hexagonales ordenadas denominadas cristal líquido (“liquid crystal templating”). La existencia de surfactante en esta fase cristal-líquido, previa a la adición de las especies inorgánicas, hace que ella sea la que dirija el crecimiento de las mesoestructuras inorgánicas, al tener lugar la migración y polimerización de las especies de silicio alrededor de la estructura en forma de varillas.

En el segundo mecanismo propuesto, la presencia de especies inorgánicas en la mezcla de síntesis inicia la formación de la fase cristal líquido y facilita la propia formación de las mesoestructuras inorgánicas.^[26]

En esta parte de nuestras variaciones de cantidad de surfactante obtuvimos los siguientes patrones de difracción mostrados en la figura 3.3.

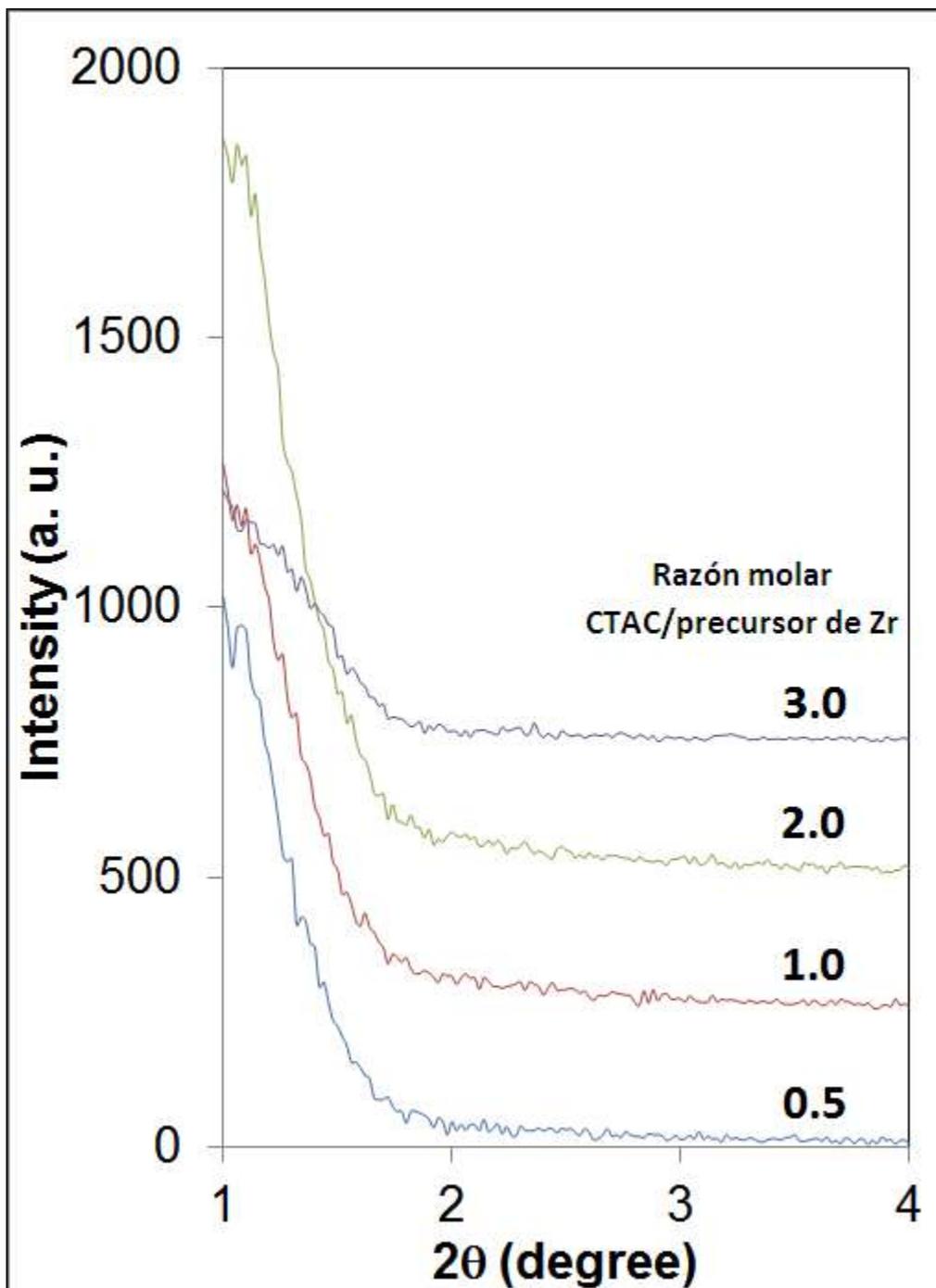


Figura 3.3. Patrón de difracción de las muestras obtenidas con una variación de la relación molar de Surfactante (CTAC)/ precursor de Zr (muestras SC10=2, SC12=0.5, SC13=1, y SC14=3).

La figura 3.3 muestra el patrón de difracción de rayos x de las muestras SC10, SC12, SC13 y SC14, correspondientes a las cantidades de relación molar surfactante / Zr de 2, 0.5 y 3 respectivamente y las condiciones de síntesis mostradas en la tabla 1.

Como observamos de la figura 3.3, vemos que el patrón de difracción correspondiente a la cantidad de surfactante/Zr de 3 no muestra indicios de la formación de mesoporos, ya que no se nota ningún pico, esto se debe a que a mayor cantidad de surfactante la solución puede que se sature y no contribuya a la formación de mesoporos, o que al momento de hacer el lavado se colapse.

Sin embargo, analizando los patrones de difracción de la misma figura 3.3 pero ahora considerando la relación de Surfactante/Zr de 1, 0.5 y 2, notamos que si podemos tener la formación de mesoporos.

El patrón de difracción correspondiente a la relación de surfactante/Zr de 2 nos da mayor cantidad de mesoporos y la correspondiente a la relación de surfactante/Zr de 0.5 nos da una definición más clara de la formación de mesoporos.

Hasta este momento en nuestro trabajo de tesis, hemos analizado tres variaciones, y los mejores resultados de dichas variaciones para la formación de mesoporos han sido las descritas en la tabla 1 para las muestras SC4 y la SC12, donde obtuvimos para la relación molar NaOH/Zr la mejor cantidad de 6, para el material alcalino obtuvimos el NaOH y el TMAOH, y para la relación molar de surfactante/Zr la cantidad de 2 y 0.5.

La última variación que hicimos en nuestro trabajo fue la de la temperatura.

3.4 Efectos de la Variación de Temperatura

El pH, la temperatura y la acidez o basicidad en el medio de reacción es uno de los factores principales que determinan la interacción específica entre surfactante y precursor organosilícico, al igual que afecta la regularidad mesoestructural de los materiales. La temperatura de reacción también influye en la preparación de los materiales Zhou y col. encontraron que el tamaño de poro se incrementaba con el aumento de la temperatura.^[27]

La última variación que hicimos en nuestro trabajo de tesis fue el efecto de la temperatura de síntesis, y se tomó como parámetro la muestra SC12 de la tabla 1, que es de una de las cuales se obtuvieron los mejores resultados para la formación de mesoporos. Usando las condiciones de esta muestra variamos la temperatura y obtuvimos los siguientes patrones de difracción de rayos X.

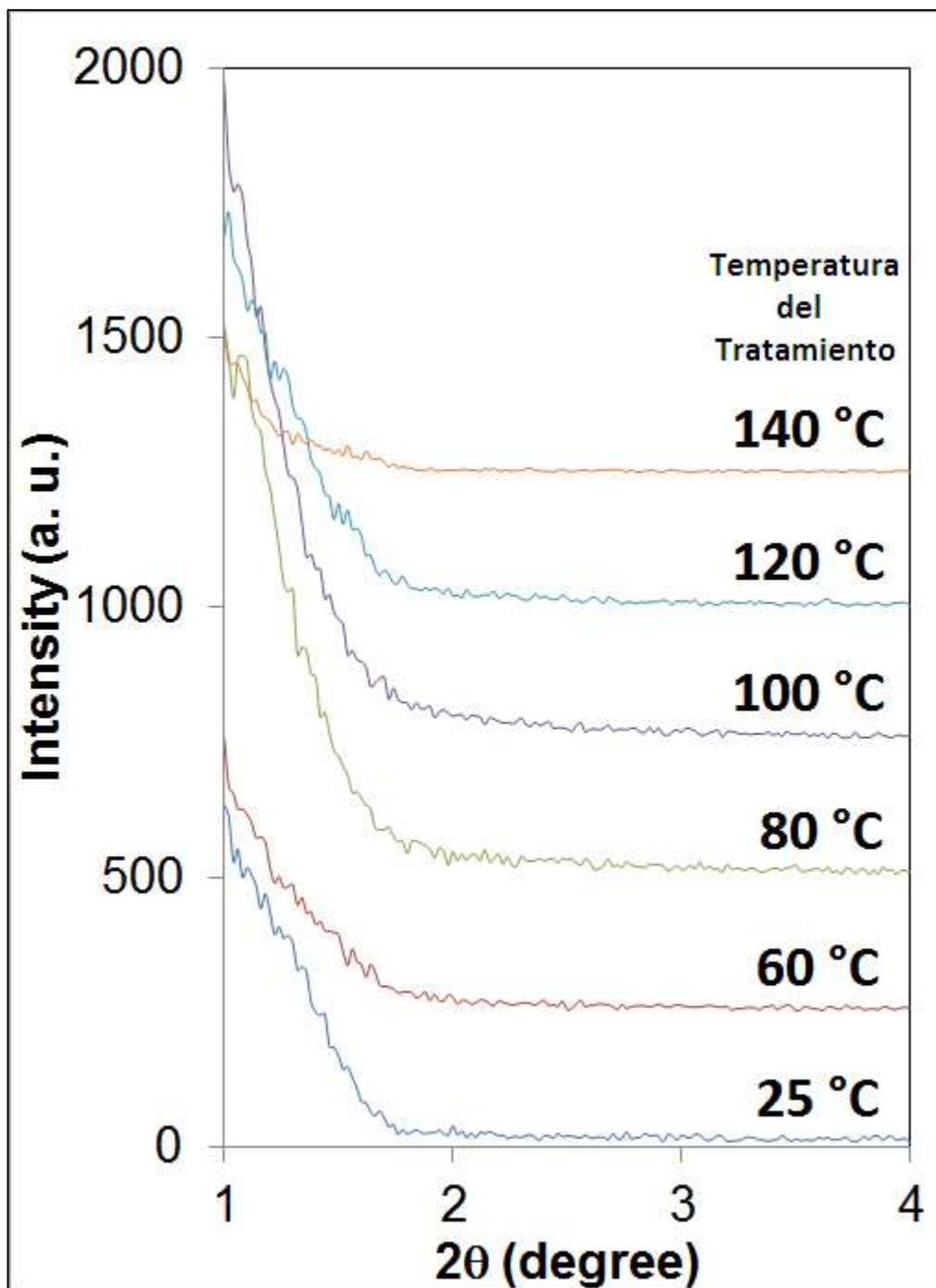


Figura 3.4. Patrón de difracción de las muestras obtenidas con una variación de la temperatura (muestras sc12=80°, sc15=25°, sc16=60°, sc17=100°, sc18=120°, y sc19140°).

De la figura 3.4 observamos y concluimos que para temperaturas entre 80° y 100°, se observó la presencia y formación de mesoporos; sin embargo, cuando la muestra se sintetizaba a una temperatura mayor, a 120° la presencia de mesoporos era confusa, y a temperaturas aún mayores como la de 140° se perdía completamente el pico.

La razón por la que se pierde la formación de mesoporos podría ser debido a que a temperaturas mayores a 100° nosotros tenemos la formación de un óxido de zirconio más cristalizado lo cual hace que no se formen los mesoporos. Sin embargo, a menores temperaturas podríamos tener menor cristalinidad de óxidos de Zirconia.

De acuerdo a Duncan y colaboradores^[1], uno de los principales problemas para la formación de mesoporos es la estructura cristalina del material. Si se tiene una estructura cúbica como la sílice, tendremos excelente formación de mesoporos.

Para los materiales metálicos de transición como la Zirconia, por el tipo de estructura cristalina no se diferencia la formación de mesoporos. Sin embargo durante la síntesis es posible la formación de mesoporos.

Con esta última parte de la variación de temperatura concluimos la parte experimental de las variaciones, obteniendo como los mejores resultados para la formación de mesoporos las muestras SC12 y SC17, cuyas condiciones de síntesis se muestran en la tabla 1.

3.5 Resultados de MEB

Una vez analizadas las muestras mediante la difracción de rayos X, para confirmar si tenemos la formación de mesoporos, analizamos las muestras a través MEB, éstas fueron hechas a las muestras donde obtuvimos mejores resultados en los análisis de difracción de rayos X.

Las siguientes figuras muestran los resultados obtenidos de las micrografías de MEB para la muestra SC12:

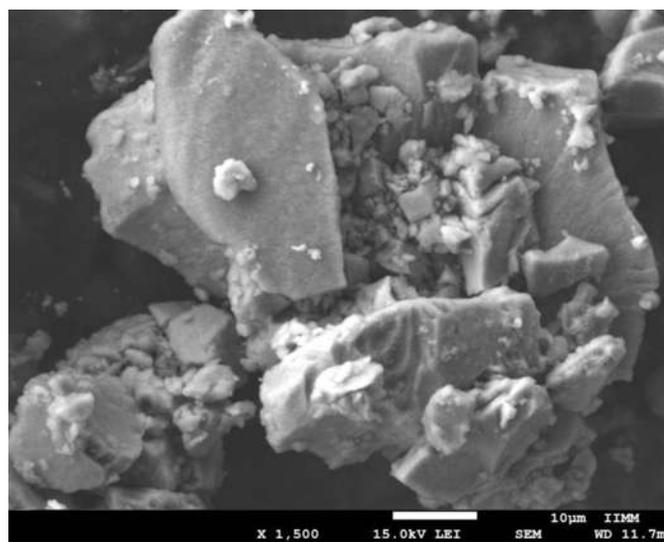


Figura 3.5. Micrografías de MEB de la muestra SC12 con una ampliación de 1500x.

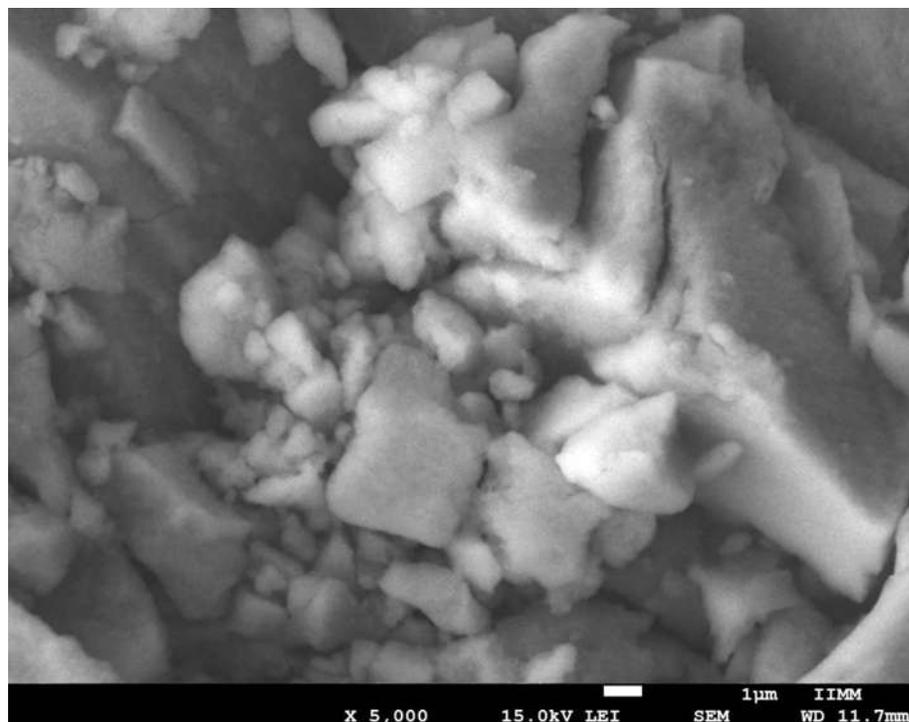


Figura 3.6. Micrografías de MEB de la muestra SC12 con una ampliación de 5000.

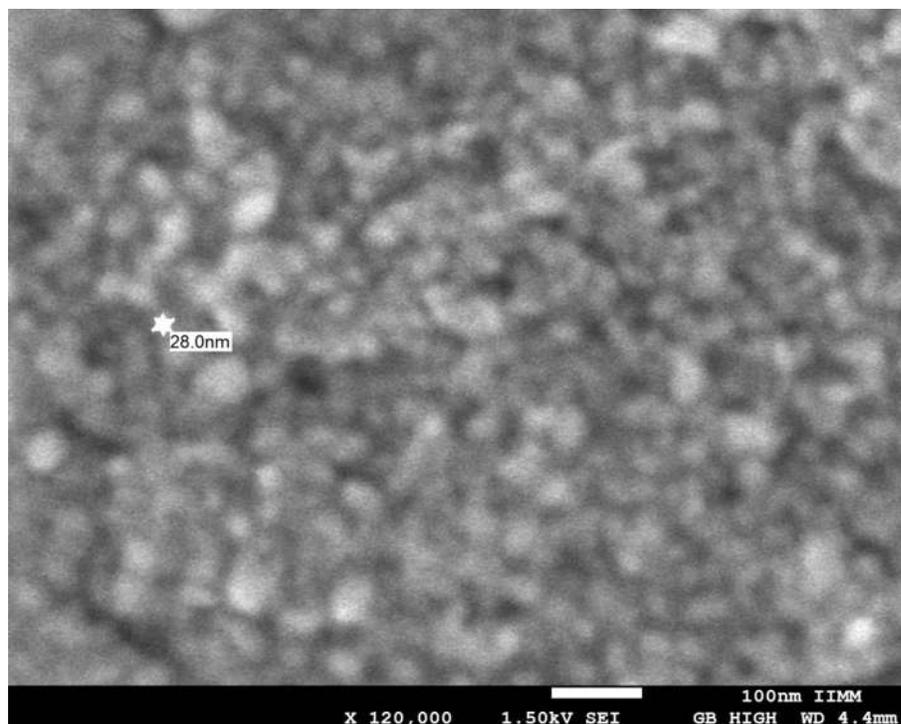


Figura 3.7. Micrografías de MEB de la muestra SC12 con una ampliación de 5000.

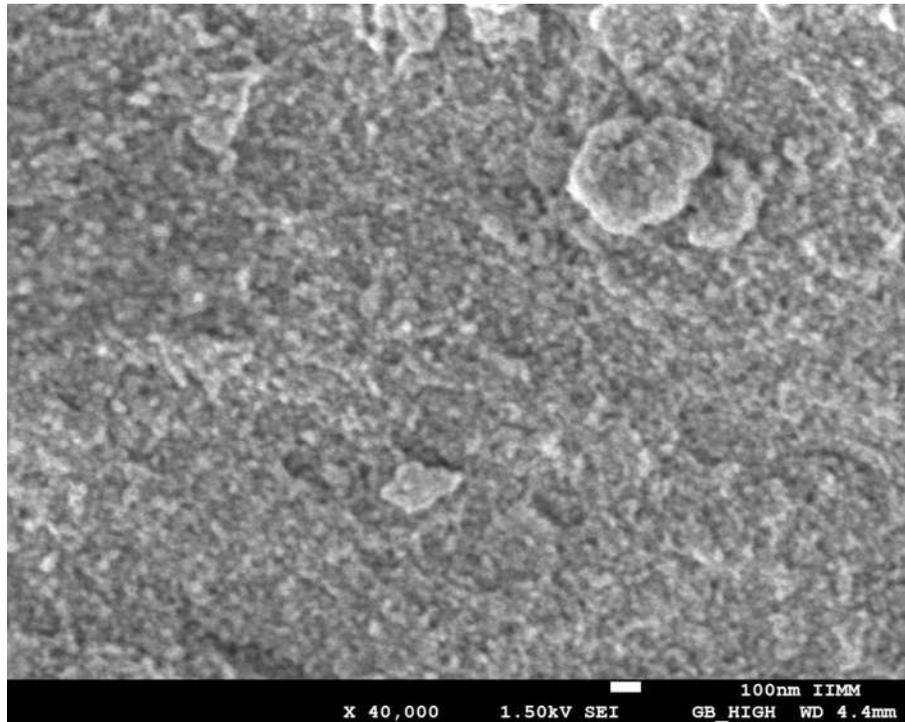


Figura 3.8. Micrografías de MEB de la muestra SC12 con una ampliación de 40,000.

De acuerdo a las figuras anteriores, de la 3.5 a la 3.8, hemos encontrado de forma más precisa la formación de mesoporos.

La figura 3.7 muestra la imagen en la cual confirmamos la formación de mesoporos en forma más definida; sin embargo, éstas no están bien ordenadas.

De la figura 3.7 también podemos observar que no hay un arreglo más concreto, la intensidad es menor pero el tamaño del poro es muy similar. Lo que podemos concluir es que si hay formación de mesoporos y el tamaño del poro es de alrededor de 30 nm.

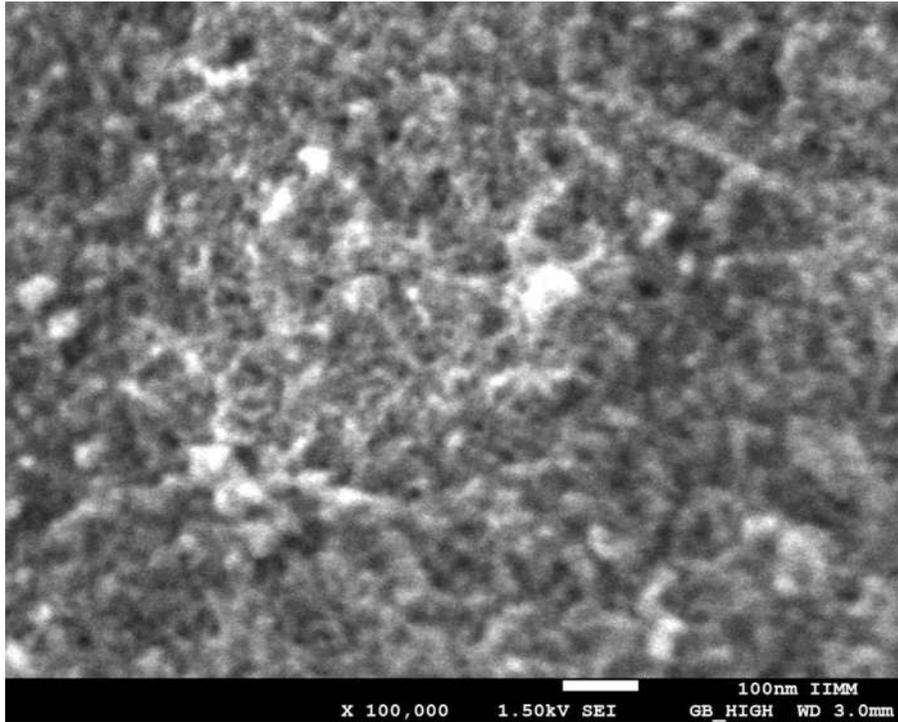


Figura 3.9. Micrografías de MEB de la muestra SC12 con una ampliación de 100,000.

Las siguientes figuras corresponden a la caracterización de *MEB* de la muestra SC17 mostradas en diferentes ampliaciones, dicha muestra SC17 junto con la muestra SC12 tuvieron las mejores condiciones de síntesis.

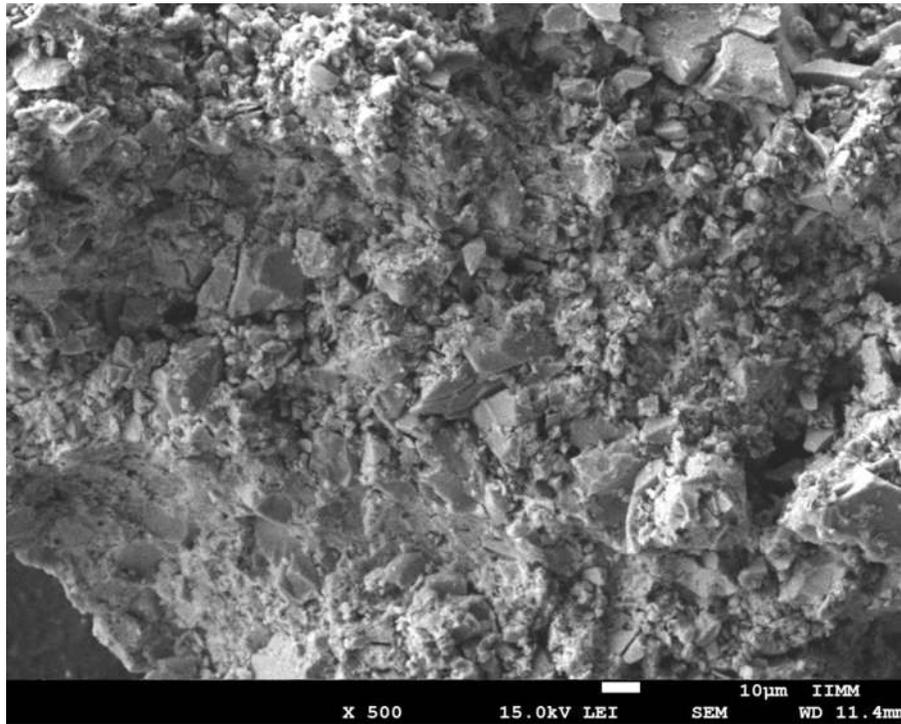


Figura 3.10. Micrografías de MEB de la muestra SC17 con una ampliación de 500x.

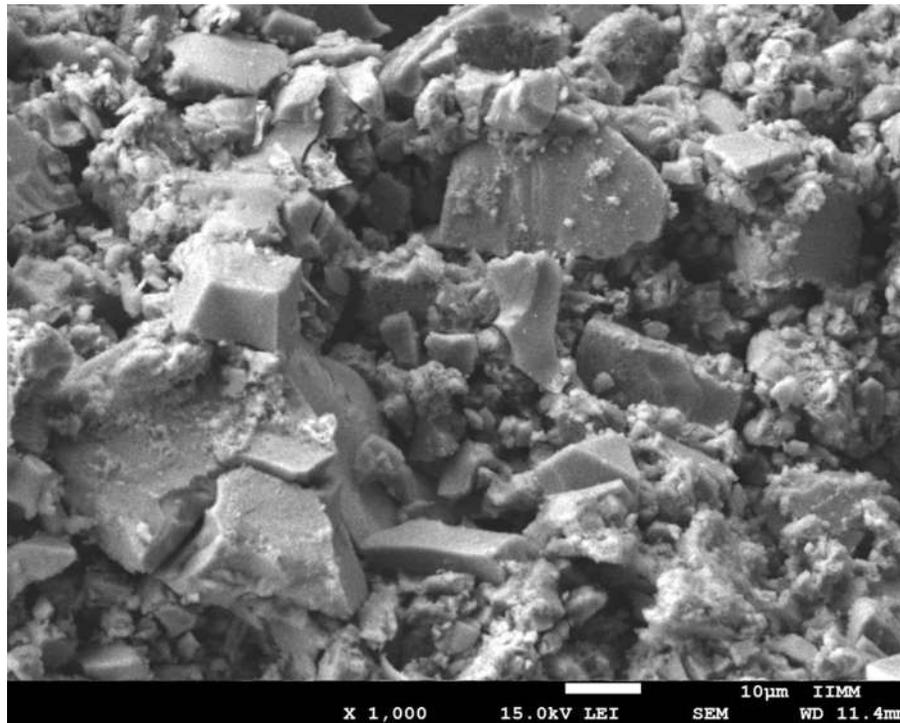


Figura 3.11. Micrografías de MEB de la muestra SC17 con una ampliación de 1000x.

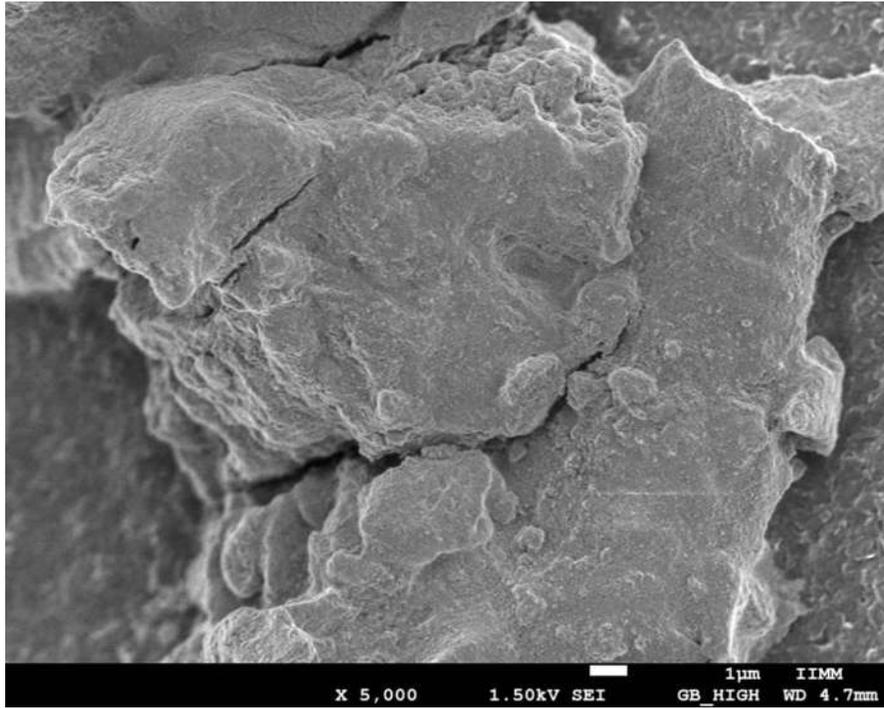


Figura 3.12. Micrografías de MEB de la muestra SC17 con una ampliación de 5000x.

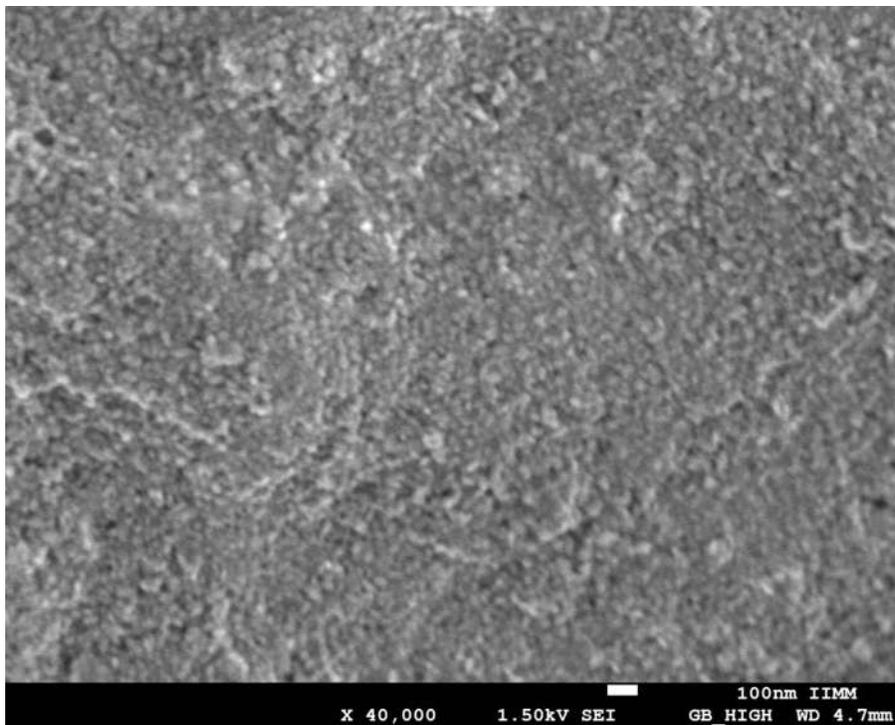


Figura 3.13. Micrografías de MEB de la muestra SC17 con una ampliación de 40, 000.

Las figuras 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13, correspondientes a las micrografías de *MEB* de la muestra SC17, a diferentes ampliaciones, nos muestran que tenemos la formación de mesoporos, sin embargo, la formación de los granos es de forma irregular.

CONCLUSIONES

En base a los experimentos y las variaciones hechas para la realización de este trabajo de tesis podemos concluir los siguientes puntos:

- Que el aumento de pH contribuye a la formación de mesoporos, es decir, obtendremos mayor formación de mesoporos si utilizamos materiales alcalinos fuertes como mineralizantes.
- La relación molar de surfactante/precursor de 0.5 nos permite obtener una mejor distribución de mesoporos.
- Temperaturas entre 80 a 100°C nos permite una mejor formación de mesoporos (en este caso zirconia).
- Las óptimas condiciones de síntesis que obtuvimos para este trabajo fueron:
 - Una relación molar de Precursor de Zr:TMAOH:CTAC:H₂O = 1:6:0.5:75.
 - Un tratamiento hidrotermico a 80 °C.
 - Tiempo del tratamiento por 1 día.
 - Condición de agitación estático.
 - Oxidloruro de zirconio como precursor del Zr.
- Observamos la presencia de mesoporos con un diámetro de poro de alrededor de 28 nm.

Con los resultados obtenidos en este trabajo se ha hecho la publicación de un artículo en la revista internacional “Microscopy and Microanalysis” (A. Medina-Flores, S. E. Borjas-García, Brenda Quezadas, L. Béjar, C. Aguilar, J. L. Bernal, Synthesis of Mesopores of Zirconia by Using CTAC as Template Microsc. Microanal. 21 (Suppl 3), 2015. pp. 307-308).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] Bruce W. Duncan, O'Hare Dermont, Richard I. Walton. Porous Materials (2011).
- [2] Ciencia e ingeniería de los materiales. Donald R. Askeland. 3ª. Edición.
- [3] D. Gutiérrez-Campos, Rosa María Rodríguez, Luis Arellano, Isabela García, Alexis Mijares, Augusto Ruiz, Helen Reverón. Polvos nanométricos de zirconia, por síntesis hidrotérmica microonda. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Rev. LatinAm. Metal. Mater. Caracas (Dic 2010) Vol.30 No.2
- [4] Feng-Shou Xiao. Ordered mesoporous materials with improved stability and catalytic activity. Topics in Catalysis (June 2005) Vol. 35, Nos. 1–2.
- [5] Frank Hoffmann, Maximilian Cornelius, Jürgen Morell, and Michael Fröba. Angew. Chem. Int. Ed. (2006), 45, p. 3216 – 3251.
- [6] Linda Hussami. Synthesis, Characterization and Application of Multiscale Porous Materials. Doctoral Thesis. Stockholm (2010).
- [7] Yi Wang B.S. Highly Ordered Hexagonal Mesoporous Silica as Hosts and Templates for Encapsulation of Germanium Semiconductor Clusters. Master Thesis, University of Science and Technology of China. (May 2007).
- [8] Rodolfo Zanella. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. Revistas UNAM. | Artículos | Mundo Nano (enero-junio, 2012). Vol. 5, No. 1.
- [9] Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, and Charles J. O'Connor. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. Chem. Rev. (2004), 104, p. 3893-3946.
- [10] Larry L. Hench' and Jon K. West. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* (1990), 90. p. 33-72.
- [11] Elizabeth Pabón Gelves, Sandra Milena Borja Ordóñez, Javier Ordóñez Loza, Alejandro Ramírez Vélez. Síntesis y caracterización de Óxidos mixtos de Sílice-Titania preparados por método Sol-Gel y tratamiento Hidrotérmico. Rev. EIA. Esc. Ing. Antioq No.19 Envigado (Jan./June 2013).
- [12] C. Barry Carter, M. Grant Norton. Ceramic Materials, Science and Engineering. Springer. Second Edition. (2013).
- [13] Alejandra Nieto Peña. Aplicaciones biomédicas de materiales mesoporosos de sílice y de carbón. Tesis Doctoral. Madrid (2011).

- [14] Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales. William F. Smith. 4ª. Edición.
- [15] S. Jaenicke , G. K. Chuah , V. Raju , Y. T. Nie. Catal Surv Asia (2008) 12: p. 153–169.
- [16] Gloria Lucia Orozco Cardona, Alan Didier Pérez Ávila. Síntesis y Caracterización de ZrO_2 .
- [17] M. Ozawa, D. Yokoi, S. Suzuki. Effect of anionic surfactant on formation of sulfated zirconia powders. Journal of Materials Science Letters 22, (2003), p. 1543 – 1545.
- [18] Ampliación de Química Inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales, 5º curso, (2004/2005).
- [19] Young-Woong Suh and Hyun-Ku Rhee. Synthesis of stable mesostructured Zirconia: tween surfactant and controlled $ZrCl_4$ template removal. Korean J. Chem. Eng. (2003), 20(1), p. 65-70.
- [20] Liu Xinmei, Yan Zifeng and G.Q. Lu. Microstructure and application of mesoporous nanosize zirconia. Chinese science Bulletin. (2004). Vol. 49 No. 9. p. 975-980.
- [21] M. Raza, S.M. Alavi. S. Sahebdehfar, Zi-Feng Yan. Effect of process parameters on the synthesis of mesoporous nanocrystalline zirconia with triblock copolymer as template. J Porous Mater(2008) p. 171-179.
- [22] Mohamed Mokhtar, Sulaiman N. Basahel, Tarek T. Ali. Effect of synthesis methods for mesoporous zirconia on its structural and textural properties. J mater Sci(2013) 48: p. 2705-2713.
- [23] Hirobumi Shibata, Tomoaki Morita, Taku Ogura, Keishi Nishio, Hideki Sakai, Masahiko Abe, Mutsuyoshi Matsumoto. Preparation and mesostructure control of highly ordered zirconia particles having crystalline walls. J. Mater Sci.(2009) 44: p. 2541-2547.
- [24] D. Yokoi, M. Ozawa, S. Suzuki. Thermal stability of sulfated zirconia powder from surfactant-assisted synthesis. Journal of material science letters 20, (2001), p.1369-1371.
- [25] Guorong Duan, Chunxiang Zhang ,Aimei Li, Xujie Yang , Lude Lu, Xin Wang. Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly (methyl methacrylate) Template. Nanoscale Res Lett (2008) 3: p. 118–122
- [26] Narayan K. Raman, Mark T. Anderson, and C. Jeffrey Brinker. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. *Chem. Mater.* (1996), 8, p. 1682-1701
- [27] C.Y Chen, H. Y. He, W.Z. Zhuou y J Klinowski.”Studies on mesoporous materials: I Synthesis and Characterization of MCM-41”. Microp. Mater, 2(1993) p. 17-26.