



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Instituto de Investigaciones Metalúrgicas

**“Síntesis y Caracterización de Óxidos Mixtos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
Macroporosos via Procesamiento Coloidal y el uso de Agentes
Templantes”**

**Tesis
Que para obtener el grado de**

M. en C. en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

Presenta

Ing. José Ortiz Landeros

Directora de Tesis

Dra. M. Eugenia Contreras García

Morelia, Michoacán.

Agosto, 2007

Agradecimientos

A la Dra. M. Eugenia Contreras García por la dirección del presente trabajo.

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea profesor del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por su valiosa colaboración en el presente proyecto de investigación.

A los profesores del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas-UMSNH por sus aportaciones en la terminación del trabajo de tesis.

Dr. Gerardo Rosas Trejo.

Dr. Juan Serrato Rodriguez

Dra. Sandra Bibriesca.

Dr. Ricardo Morales Estrella

Resumen

El presente trabajo muestra un estudio detallado acerca de la síntesis y procesamiento de una serie de óxidos mixtos del sistema zirconia-alúmina ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) para su posible aplicación como catalizadores y soportes catalíticos. Los polvos cerámicos con contenidos de 0, 10, 25, 50 y 100 % peso de alúmina fueron preparados por la técnica sol-gel partiendo de precursores inorgánicos y utilizando esferas de poliestireno (EP) con diámetros de 685 y 1520 nm como agentes templantes, las cuales fueron sintetizadas por el proceso de polimerización por emulsión.

Las estructuras porosas para las diferentes composiciones, fueron obtenidas por dos diferentes rutas de síntesis, ambas basadas en el procesamiento coloidal de los geles cerámicos asistido por templantes.

La caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados se llevó a cabo por las técnicas de Difracción de rayos-X (DRX), Adsorción de gases (S_{BET}), Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR), Microscopía electrónica de Barrido (MEB), Análisis Térmico (DSC) y mediciones de Potencial Zeta.

El análisis químico de los productos de calcinación a 550 °C, realizado por vía húmeda, indica composiciones muy cercanas a las teóricamente calculadas para los materiales sintetizados.

El análisis microscópico reveló que los óxidos mixtos presentan estructuras macroporosas abiertas ordenadas e interconectadas en tres dimensiones, con tamaños promedio de poro de 425 nm cuando se utilizaron las EP de 685 nm y de ≈ 980 nm con EP de 1520nm.

Los resultados del análisis textural por la técnica BET revelaron que los materiales exponen paredes mesoporosas que les confieren valores grandes de área específica de 90 m^2/g y 287 m^2/g para la zirconia y alúmina respectivamente y de entre 112 y 196 m^2/g para el sistema mixto.

Contenido

Resumen	iii
Lista de tablas	vi
Lista de figuras	vii
Introducción	x
Objetivos	xi
I. Consideraciones Teóricas	1
1.1. Materiales Porosos: Definición, clasificación y aplicaciones.	1
1.1.1. Clasificación de los materiales porosos.	4
1.2. Preparación de Materiales Macroporosos.	5
1.2.1. Fabricación de replicas.	7
1.2.2. Fabricación de espumas.	9
1.2.3. El uso de agentes templantes.	12
1.3. Esferas Poliméricas submicrométricas como Agentes Templantes.	15
1.3.1. Microesferas poliméricas: Métodos de preparación.	15
1.3.1.1. Mecanismo de polimerización por emulsión en presencia de surfactantes.	17
1.3.1.2. Mecanismo de polimerización por emulsión en sistemas libres de surfactantes.	18
1.4. Síntesis y procesamiento de materiales macroporosos usando EP como agentes templantes.	20
1.4.1. Por Infiltración: La ruta convencional.	20
1.4.2. Procesamiento coloidal asistido por templantes.	22
1.4.2.1. Fundamentos del procesamiento coloidal.	22
1.4.2.2. Fabricación de cerámicos macroporosos vía procesamiento coloidal asistido por templantes.	25
1.5. Los óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y su potencial como soportes catalíticos y catalizadores.	26
1.5.1. Componentes de un catalizador.	26
1.5.2. Aplicaciones de los óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en catálisis heterogénea.	27

II. Desarrollo Experimental

2.1. Síntesis del Agente Templante.	29
2.2. Síntesis química de los óxidos mixtos.	30
2.3. Mediciones de Potencial Zeta.	31
2.4. Preparación de las estructuras macroporosas vía Infiltración.	31
2.4.1. Preparación de los arreglos de EP (cristales coloidales).	31
2.4.2. Infiltración, calcinación y formación de las estructuras macroporosas	32
2.5. Preparación de las estructuras macroporosas vía Procesamiento Coloidal.	33
2.6. Caracterización.	34
2.6.1. Análisis Térmico (DSC).	
2.6.2. Difracción de rayos-X (DRX).	
2.6.3. Espectroscopía de IR (FT-IR).	
2.6.4. Mediciones de Potencial Zeta	35
2.6.5. Microscopia electrónica de Barrido (MEB).	
2.6.6. Adsorción de gases. BET	
2.6.7. Determinación de carbón total.	

III. Resultados

3.1. Síntesis del Agente Templante.	36
3.2. Los Óxidos Mixtos	38
3.2.1. Mediciones de potencial Zeta.	38
3.2.2. Análisis Térmico (DSC).	
3.3. Estructuras Macroporosas obtenidas vía Infiltración.	41
3.3.1. Arreglos de EP (cristales coloidales)	41
3.3.2. Materiales calcinados y formación de las estructuras macroporosas	42
3.4. Estructuras Macroporosas obtenidas vía Procesamiento Coloidal.	52
3.4.1. Estructuras obtenidas por heterocoagulación.	55
3.4.2. Estructuras obtenidas por evaporación.	56

IV. Conclusiones

Referencias.

Lista de tablas

1.1. Características requeridas en diversas aplicaciones de materiales porosos.	3
1.2. Ejemplos de materiales macroporosos sintetizados utilizando templantes.	14
3.1. Resultados del análisis químico de las muestras infiltradas.	45
3.2. Características texturales de los materiales sintetizados.	51
3.3. Valores de potencial Zeta.	53
3.4. Área específica de las muestras obtenidas vía procesamiento coloidal.	58

Lista de figuras

1.1. Representación esquemática de las diferentes morfologías de poros.	2
1.2. Clasificación de los materiales porosos en base al tamaño de poro según la IUPAC.	4
1.3. Rutas de procesamiento para la obtención de cerámicos macroporosos.	6
1.4. Tamaños de poro comúnmente obtenidos por las diferentes técnicas.	8
1.5. Desestabilización de una espuma por el fenómeno de drenado (<i>drainage</i>)	9
1.6. El fenómeno de coalescencia.	10
1.7. Muestra el fenómeno de <i>maduración</i> de Oswald.	11
1.8. Representación esquemática de la formación de estructuras porosas mediante el uso de agentes templantes.	12
1.9. Representación esquemática del proceso de polimerización por emulsión en presencia de agentes surfactantes.	18
1.10. Posible mecanismo de formación y crecimiento de las partículas de un látex de poliestireno.	19
1.11. Ruta de síntesis de la obtención de estructuras macroporosas.	20
1.12. Representación esquemática de la formación de arreglos compactos de EP.	21
1.13. Representación esquemática de la relación entre las fuerzas interparticulares y la estructura de la suspensión.	24
2.1. Representación esquemática del dispositivo empleado en la síntesis de las EP.	30
2.2. Representación esquemática de la ruta de síntesis empleado en la síntesis de los materiales por infiltración.	32
3.1. Tamaño de las EP en función del tiempo reacción.	36
3.2. Fotomicrografía MEB de las EP240.	37
3.3. Fotomicrografía MEB de las EP685.	37
3.4. Fotomicrografía MEB de las EP1520.	37
3.5. Influencia del pH en el potencial Zeta.	38
3.6. PCC de los diferentes geles en función del contenido de alúmina.	39
3.7. Termogramas DSC.	40

3.8. Fotomicrografía MEB del arreglo compacto (fcc) de las EP685.	41
3.9. Fotomicrografía MEB de las EP685.	41
3.10. Estructura porosa obtenida en la zirconia.	42
3.11. Morfología de la muestra ZA25I.	42
3.12. Estructura porosa obtenida en el material ZA50I.	43
3.13. Estructura porosa interconectada en tres dimensiones.	43
3.14. La morfología de la estructura porosa obtenida en los óxidos mixtos.	43
3.15. Macroporosidad interconectada. Muestra AI.	43
3.16. La morfología de la estructura porosa obtenida en el material. Muestra ZI.	44
3.17. Óxidos mixtos obtenidos usando EP1520.	44
3.18. La porosidad obtenida es homogénea en todo el material.	44
3.19. Óxidos mixtos obtenidos usando EP1520 como templante.	44
3.20. Alúmina macroporosa.	45
3.21. Difractogramas de los compuestos infiltrados y calcinados a 550 °C por 4 h.	46
3.22. Espectros de FT-IR de las muestras infiltradas y calcinadas a 550 °C.	47
3.23. Difractograma de la muestra ZI, infiltrada y calcinada a 700 °C por 4 h.	49
3.24. Estructura porosa de la zirconia; calcinada a 550 °C.	49
3.25. Estructura porosa de la zirconia; posterior al tratamiento térmico a 700 °C durante 4 h.	49
3.26. Isotherma de sorción de la muestra ZI.	50
3.27. Isotherma de sorción de la muestra ZA10I.	50
3.28. Isotherma de sorción de la muestra ZA25I.	51
3.29. Isotherma de sorción de la muestra ZA50I.	51
3.30. Isotherma de sorción de la muestra AI.	51
3.31. Curvas de potencial-Z contra pH.	52
3.32. Formación de la estructura porosa por el mecanismo de heterocoagulación.	53
3.33. Ruta de síntesis por evaporación.	54
3.34. Estructura obtenida por heterocoagulación; muestra ZA10H.	55
3.35. Porosidad cerrada; muestra ZA25H.	55
3.36. Estructura macroporosa cerrada; muestra ZA50H.	55
3.37. Porosidad cerrada obtenida por heterocoagulación; muestra AH.	55
3.38. Estructura macroporosa de la muestra ZA10E.	56

3.39. Estructura macroporosa de la muestra ZA25E.	56
3.40. Estructura macroporosa de la muestra ZA50E.	56
3.41. Estructura macroporosa de la muestra ZA50E.	56
3.42. Estructuras macroporosas. Muestra AE.	57
3.43. Difractogramas de los compuestos obtenidos vía procesamiento coloidal.	57
3.44. Espectros de FT-IR de las muestras obtenidas vía procesamiento coloidal.	58

Introducción

Los óxidos mixtos del sistema ZrO_2 – Al_2O_3 han sido objeto de diversos estudios en el campo de la catálisis heterogénea, por su potencial aplicación como catalizadores y soportes catalíticos. Este tipo de materiales son comúnmente preparados vía síntesis química por métodos tales como sol-gel y coprecipitación, técnicas que garantizan la obtención de estructuras homogéneas en composición y tamaño de cristal pequeño las cuales presentan desempeño catalítico superior al de las fases ZrO_2 ó Al_2O_3 puras.

Sin embargo, los fenómenos catalíticos, al estar relacionados con las propiedades de la superficie del catalizador, demandan de este último, además de las características químicas, una combinación de propiedades de estabilidad térmica y texturales. El control de la textura en un soporte, tal como tamaño, forma y conectividad de poros, mejoran la selectividad y eficiencia de la fase activa, así como también, disminuye los problemas difusionales del sistema. Es decir, la porosidad del catalizador sólido es un factor muy importante en lo que respecta a su reactividad e interacciones físicas en sistemas heterogéneos.

Por ello, el diseño de materiales porosos ha emergido como un área de estudio de interés científico y tecnológico; en investigaciones recientes se reportó el uso de agentes templantes en la generación de estructuras porosas ordenadas en dos y tres dimensiones que van desde el rango nanométrico hasta el micrométrico. Un agente formador de poro o templante (del inglés *template*) puede definirse como una estructura central, en torno a la cual se formará una segunda estructura que se consolida formando una matriz, de tal manera que al remover el agente templante ya sea por calcinación o mediante el uso de un disolvente se creará una cavidad con la configuración que dicho templante imprimió.

El anterior método de síntesis es relativamente sencillo en el cual los agentes templantes pueden estar constituidos por arreglos micelares de surfactantes en la generación de estructuras mesoporosas (poros de 2 a 50 nm) o bien, arreglos de esferas poliméricas submicrométricas para la fabricación de estructuras macroporosas (poros > 50nm).

El presente trabajo trata la síntesis química, de una serie de óxidos mixtos del sistema ZrO_2 - Al_2O_3 ; se pretende que los materiales obtenidos combinen las propiedades químicas y de estabilidad térmica del sistema ZrO_2 - Al_2O_3 con una alta área específica y las características texturales demandadas en aplicaciones catalíticas; lo anterior, como resultado de la ruta de síntesis sol-gel y el procesamiento coloidal asistido por templantes.

Objetivos

El presente estudio tiene por objetivo general, la síntesis, procesamiento y caracterización de una serie de óxidos mixtos macroporosos del sistema binario $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con propiedades prometedoras para su aplicación en catálisis heterogénea; y en lo particular pretende:

- Sintetizar esferas de poliestireno monodispersas en el orden submicrométrico, para su uso como agente templante.
- Sintetizar óxidos mixtos del sistema en estudio con estructuras porosas ordenadas e interconectadas que promuevan sus características texturales para su potencial aplicación como catalizadores y/o soportes catalíticos.
- Establecer las condiciones de síntesis de los óxidos mixtos macroporosos siguiendo las rutas tradicionales de infiltración utilizando arreglos de esferas poliméricas submicrométricas como agentes templantes y además vía procesamiento coloidal.
- Caracterizar los materiales obtenidos por las técnicas de DRX, FT-IR, MEB, mediciones de Potencial Zeta y S_{BET} a fin de establecer el efecto de las condiciones de síntesis en las características de las estructuras obtenidas y las propiedades de las mismas.

Capítulo I

Consideraciones Teóricas

1.1. Materiales Porosos: Definición, Clasificación y Aplicaciones

Los materiales porosos son definidos como sólidos con una estructura porosa que les confiere cierta funcionalidad [1]; es por ello, que son utilizados en diversas aplicaciones como filtros, medios adsorbentes, membranas de separación, catalizadores, soportes de catalizadores, biomateriales, sensores, etc. En general, este tipo de materiales tienen una porosidad del orden de 0.2 – 0.95, entendiéndose por porosidad a la fracción en volumen de poros en relación al volumen total del material.

Los poros pueden clasificarse según su morfología en dos tipos: *poros abiertos* los cuales están conectados con el exterior del material y los *poros cerrados*, los cuales están aislados del exterior y entonces, se encuentran al interior del material y pueden o no contener algún fluido. Además, existe un tipo de porosidad abierta que tiene la característica de poseer por lo menos dos coberturas al exterior localizadas en lados distintos del material; estos son los llamados *poros interconectados*. La figura 1.1 ilustra esquemáticamente las diferentes morfologías de los poros.

Los diferentes materiales porosos incluyen metales, cerámicos y vidrios, todos ellos son de particular importancia en aplicaciones industriales, en química, ingeniería mecánica, biotecnología y electrónica. La mayoría de estas aplicaciones exigen la existencia de porosidad abierta e interconectada, tal es el caso de de filtros y membranas. Por su parte, la porosidad cerrada es útil en aplicaciones tales como aislantes térmicos y acústicos y componentes estructurales de baja densidad.

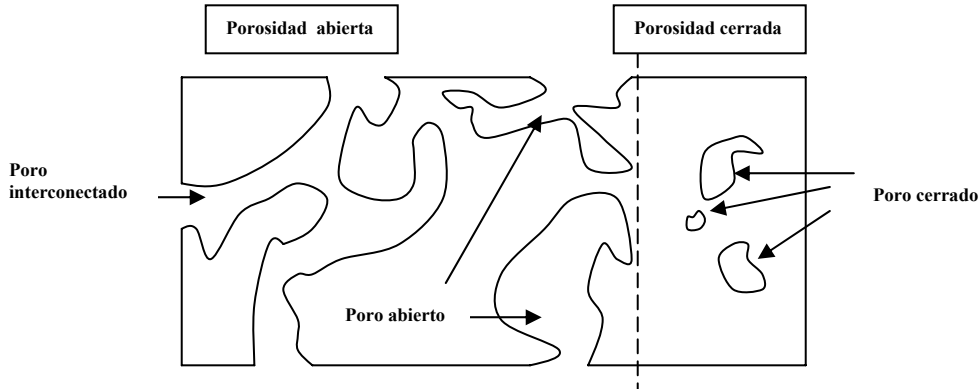


Figura 1.1 Representación esquemática de las diferentes morfologías de poros.

El generar una estructura porosa abierta en un material da lugar a dos características esenciales: la disminución de su densidad y el aumento de la superficie específica, i.e. controlando la porosidad pueden producirse materiales con características únicas que no pueden obtenerse en cuerpos densos tales como permeabilidad de fluidos, efectos de filtración y capacidad de aislantes térmicos y acústicos. En la tabla 1.1, se muestran las características requeridas para diferentes aplicaciones de los materiales porosos. Por ejemplo: distribuciones estrechas de tamaños de poros son importantes para la fabricación de filtros si se busca una filtración selectiva de especies. Materiales con distribución de tamaños de poro bimodal, son útiles en biorreactores, en los cuales enzimas y bacterias son inmovilizadas en poros pequeños y en donde los poros de dimensiones mayores constituyen los canales para el transporte de los reactantes y los productos.

Otro claro ejemplo, son las muchas aplicaciones en las que se requiere de materiales con alta área específica y permeabilidad a fluidos, tal es el caso de los materiales catalíticos y las membranas para separación de gases, aplicaciones en las que el control del tamaño de poro es esencial [1-3]. Las zeolitas, geles de sílice y arcillas pilareadas son ejemplos de materiales que son diseñados y producidos para dichas aplicaciones donde se tiene control de la porosidad en el orden de los nanómetros.

Tabla 1.1 Características requeridas en diversas aplicaciones de materiales porosos [1].

	Filtros	Catalizadores	Biorreactores	Distribuidor de gases	Sensores
(%)Porosidad abierta	>30	>30	>30	>30	>30
Tamaño de poro	10^{-2} - 10^{-4} (filtración) 10^{-4} - 10^{-6} (microfiltración) 10^{-5} - 10^{-7} (ultrafiltración)	< 2nm (microporos) 2 - 50 nm (mesoporos) > 50 nm (macroporos)	5 – 30 μm (bacterias) 10 – 100 nm (enzimas)	> μm	Según la aplicación
Distribución de tamaño de poro	-Estrecha	-Estrechas -Bimodales	-Estrechas -Bimodales	-Estrecha	
Superficie específica	Según la aplicación y el tamaño de poro	1 – 2000 m^2/g	>1 m^2/g	Según la aplicación y el tamaño de poro	>1 m^2/g
Permeabilidad	Alta	Según la aplicación y el tamaño de poro	Según la aplicación y el tamaño de poro	Alta	Según la aplicación y el tamaño de poro
Resistencia mecánica	Alta	Según la aplicación	Alta	Alta, según la aplicación	Según la aplicación
Otros	-Estabilidad térmica y química	-Actividad catalítica -Estabilidad térmica	-Estabilidad térmica y química -Otras según la aplicación		

Es importante remarcar, que los materiales porosos son materiales multifuncionales. En la actualidad, la problemática ambiental y energética, hace imperativo el desarrollo de tecnología a fin de eficientizar los procesos y hacerlos más limpios. La manera de lograr esto es el desarrollo e implementación de nuevos materiales en dichos procesos; así, con el uso de medios porosos pueden ser removidos materiales particulados de efluentes industriales, en donde, dependiendo del tamaño de partículas por remover se utilizan materiales porosos con tamaños de poro del orden de 0.1 – 100 μm . Otro ejemplo de aplicación es el tratamiento de emisiones gaseosas contaminantes a altas temperaturas en donde pueden utilizarse membranas cerámicas.

1.1.1 Clasificación de los Materiales Porosos

Los materiales porosos pueden clasificarse siguiendo diferentes criterios, tales como tamaño de poro, morfología de los poros, tipo de material o método de producción. Sin embargo, la clasificación por tamaño y morfología de poros es la más útil a fin de establecer las aplicaciones potenciales del material.

La Figura 1.2. muestra la clasificación de los materiales porosos en relación al tamaño de poro establecida según la *International Union Of Pure and Applied Chemistry*, por sus siglas IUPAC [1,4]. En esta clasificación, se considera el diámetro interno del poro asumiendo que este es cilíndrico, o bien, la distancia entre las paredes internas y opuestas de un poro con diferente configuración.

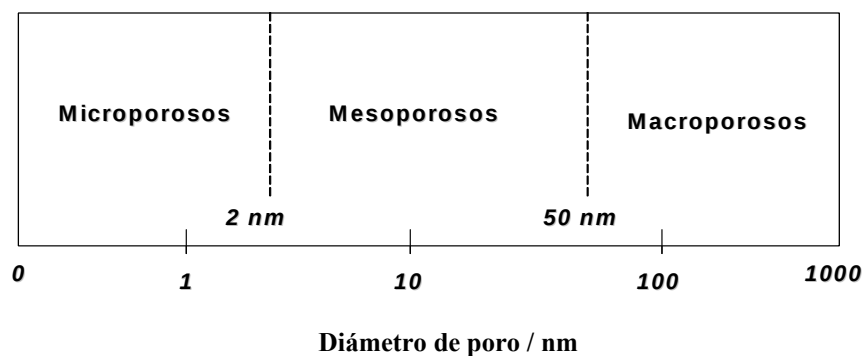


Figura 1.2. Clasificación de los materiales porosos en base al tamaño de poro según la IUPAC.

1.1 1.2. Preparación de Materiales Cerámicos Macroporosos

Actualmente, se realiza una intensa investigación para el diseño de nuevos materiales cerámicos con porosidad controlada, pues sus propiedades de alta estabilidad térmica, tenacidad, actividad catalítica, resistencia a la corrosión y al desgaste, hacen de estos materiales excelentes candidatos para aplicaciones donde las condiciones de operación no permiten el uso de materiales poliméricos o metálicos. En las últimas décadas, se han producido por diversas técnicas, cerámicos macroporosos con tamaño de poro que van del orden nanométrico hasta el orden milimétrico [5,6], todos ellos con porosidades en un rango del 20 – 97%, y con potenciales aplicaciones en la fabricación de medios de filtración para baños metálicos, catalizadores y sus soportes, aislantes térmicos, filtración y sensores de flujos gaseosos a altas temperaturas y flujos corrosivos.

La ruta de procesamiento de un material poroso está directamente relacionada con la morfología y configuración de los poros, y estos a su vez, con las propiedades del material y su potencial para ciertas aplicaciones; por ejemplo, la resistencia mecánica de un material poroso es una función de la naturaleza del material y de la su fracción en volumen de porosidad; así como del tamaño y de la geometría de poro [7]. Un caso práctico que ilustra la importancia de la ruta de procesamiento y las características de la porosidad obtenida, es la fabricación de biocerámicos porosos de hidroxiapatita (HAp) y su uso como implantes de tejido óseo. En la aplicación de este tipo de materiales, imperan dos requerimientos fundamentales; estos son, una adecuada respuesta biológica (biocompatibilidad) y propiedades mecánicas que le permitan un buen desempeño. Dado que la HAp tiene una composición química muy similar a la fase inorgánica constituyente del hueso, su biocompatibilidad no representa un problema. Sin embargo, la presencia de porosidad se hace inminentemente necesaria para la respuesta histológica entre el implante y el hueso al ser los poros, los canales de transporte de los fluidos corporales y el crecimiento de tejidos; indicando un tamaño óptimo de poro de 40 -150 μm , lo cual va en decremento de las propiedades mecánicas del material. Por ello, en lo que a morfología y configuración del poro se refiere, se prefieren los poros esféricos o elipsoidales los cuales afectan en menor medida al desempeño mecánico. Es entonces clara la importancia de desarrollar nuevas rutas de procesamiento para la obtención de materiales porosos que satisfagan tanto los requerimientos funcionales como los estructurales.

La ruta más convencional en el procesamiento de cerámicos macroporosos es la sinterización parcial de cuerpos cerámicos constituidos por material particulado con distribuciones de tamaño controladas. Este método, por lo general, da como resultado la obtención de porosidades menores al 60 % en volumen, con tamaños y morfología de poro no controlados. En contraste con esta metodología relativamente sencilla, en la actualidad se tiene el reporte de novedosas y sofisticadas técnicas para la obtención de cerámicos con morfologías, distribución y tamaños de poro altamente controlados. Lo anterior, se presenta en respuesta a la creciente demanda de nuevos materiales con microestructuras porosas que son requeridas en aplicaciones de alta tecnología como electrodos y soportes para baterías y celdas de combustible, biomateriales, sensores químicos, catalizadores, membranas altamente selectivas y componentes ópticos, entre otros[1-3, 5,6].

La gran mayoría de estas técnicas de procesamiento (y de manera específica en la fabricación de cerámicos macroporosos) están basadas y pueden clasificarse en tres rutas: 1) réplica, 2) el uso de templates de sacrificio y 3) la formación de espumas. Dichas metodologías se representan esquemáticamente en la Figura 1.3.

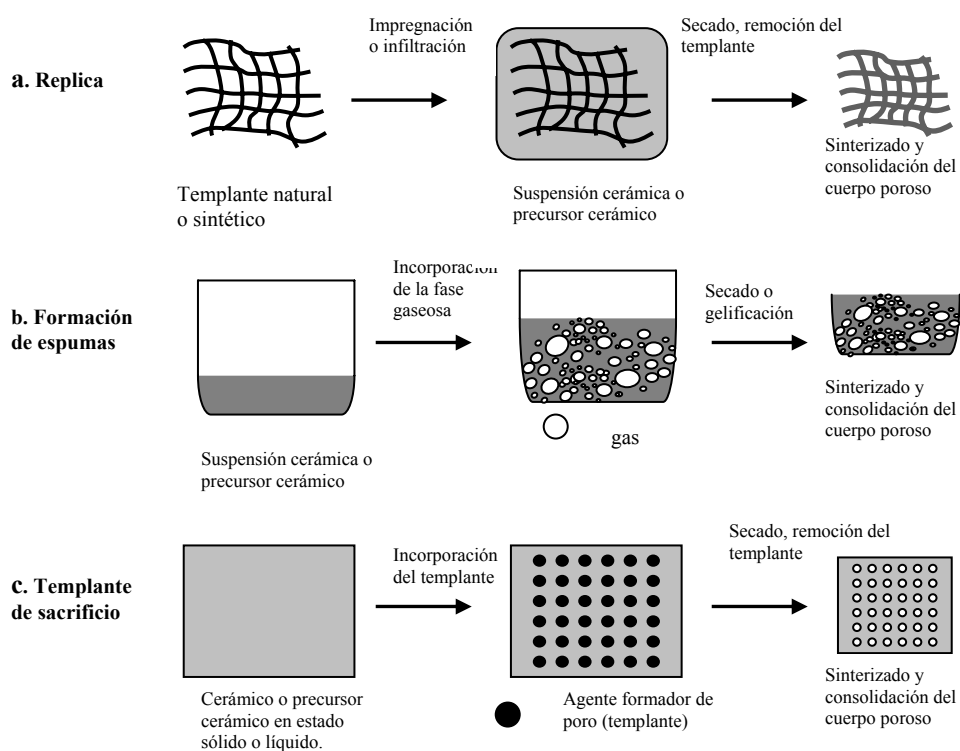


Figura 1.3. Rutas de procesamiento para la obtención de cerámicos macroporosos.

1.2.1. Fabricación de Replicas

El método de la réplica se basa en la impregnación de una estructura porosa (sintética o natural) con una suspensión cerámica o una solución precursora; y trata de la obtención de un cerámico macroporoso con la misma morfología de la estructura impregnada (Fig. 1 (a)). La técnica de réplicas es considerada como el primer método diseñado y aplicado para la producción de cerámicos macroporosos (no así de materiales mesoporosos; para los cuales se aplicó la técnica del templante, sec. 1.3); sus antecedentes, datan de la década de 1960, cuando Schwartzwalder y Somers comienzan a utilizar esponjas poliméricas para la preparación de estructuras cerámicas porosas con diferentes composiciones. Desde entonces la fabricación de replicas se consolidó como una de las técnicas más populares en la fabricación de cerámicos macroporosos; actualmente, continua siendo una técnica importante y tema de diversas investigaciones debido a la simplicidad y flexibilidad del método.

Uno de los agentes estructurantes sintéticos más comunes son las esponjas poliméricas y en especial las de poliuretano. Inicialmente, la esponja polimérica es impregnada por inmersión en una suspensión cerámica hasta que los poros son llenados con el material cerámico; posteriormente, se elimina el exceso de suspensión para permitir la formación de un recubrimiento cerámico en la esponja. La reología de la suspensión debe ser controlada de tal manera que sea lo suficientemente fluida para infiltrarse y recubrir la esponja, y para que, de igual forma, pueda eliminarse fácilmente el exceso de la suspensión, por otro lado, la suspensión debe ser lo suficientemente viscosa para formar el recubrimiento y evitar escurrimientos. Es por ello, que se requiere de un comportamiento de flujo viscoso pseudoplástico; suspensiones con viscosidad de 10-30 Pa·s a velocidad de corte de 5 s^{-1} y que alcanzan valores de 1-6 Pa·s a velocidades de corte de 100 s^{-1} son adecuadas para el proceso de réplica.

En el procesamiento de réplicas se usan aditivos (ligantes y plastificantes) en la suspensión a fin de establecer las condiciones reológicas y mejorar la resistencia en verde del recubrimiento cerámico.

Una vez recubierta y seca, la esponja polimérica es calcinada entre 300 ° y 800 °C, con rampas de calentamiento que permitan la gradual descomposición y difusión del material polimérico o sus productos de calcinación a través de la estructura cerámica evitando la formación de grietas y el eventual colapso de la estructura; las rampas de calentamiento pueden ser tan pequeñas como 1 °C/min.

Finalmente, después de la remoción del material polimérico, el recubrimiento cerámico es densificado a temperaturas de 1100 a 1700 °C dependiendo del material. Los cerámicos porosos obtenidos por esta técnica pueden alcanzar porosidades del 40% – 95% y se caracterizan por una estructura reticular de poros interconectados con dimensiones del entre 200µm y 3mm (Fig. 1.4)

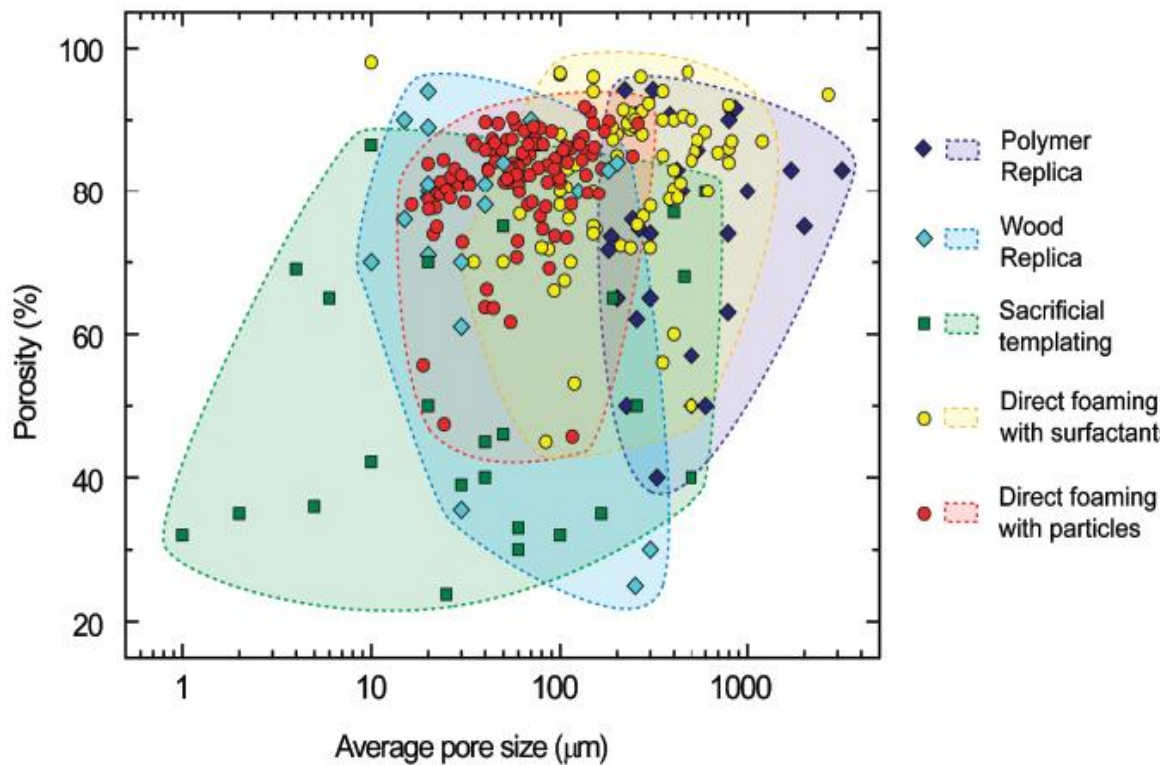


Figura 1.4. Tamaños de poro comúnmente obtenidos por las diferentes técnicas: réplica, el uso de templates y la formación de espumas [6].

1.2.2. Fabricación de Espumas

En el método de fabricación de espumas, los materiales porosos son producidos por la incorporación de aire en seno de una suspensión o medio líquido; las burbujas formadas por el flujo gaseoso conformarán la estructura porosa en el material final (Fig. 1.3). Posterior a una etapa de secado, los cerámicos son sinterizados obteniéndose así, cerámicos macroporosos con la estructura y propiedades mecánicas deseadas. El total de la porosidad obtenida es proporcional a la cantidad de gas incorporado a la suspensión o precursor; por su parte, el tamaño de poro estará determinado por la estabilidad de la espuma líquida; las cuales son sistemas termodinámicamente inestables debido a su alta área interfacial gas-líquido. En una espuma líquida, diversos procesos físicos toman lugar a fin de disminuir la energía libre del sistema, al ocurrir estos fenómenos, se hace mención de una desestabilización de la estructura de la espuma la cual se lleva a cabo por tres mecanismos principales: drenado (*drainage*), coalescencia y el fenómeno denominado maduración de Oswald (*Oswald ripening*).

El término drenado se refiere a la separación física entre las fases líquido y gas en la espuma por efecto de la gravedad, formándose una densa capa de espuma en la parte superior del líquido (Fig. 1.5.(a)); el empaquetamiento y arreglo de las burbujas en la espuma densa, produce una estructura tridimensional conformada por películas delgadas entre las caras de las burbujas y puntos de intersección de las mismas, llamados fronteras de Plateau (Fig 1.5.(b)).

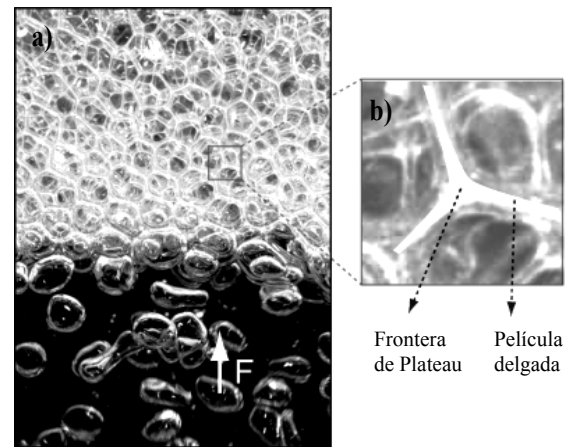


Figura 1.5. Desestabilización de una espuma por el fenómeno de drenado (*drainage*) [6].

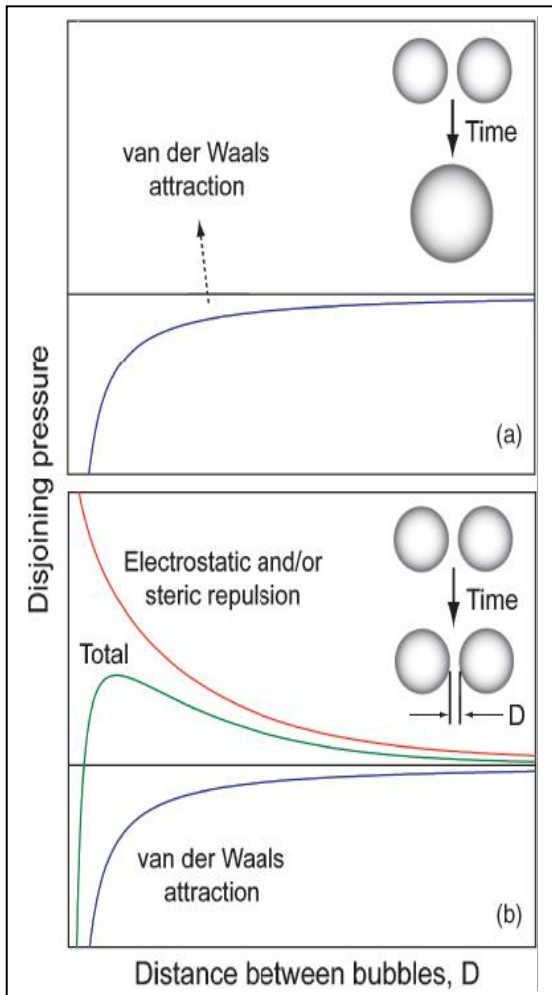


Figura 1.6. El fenómeno de coalescencia es favorecido por las fuerzas de atracción de van der Waals(a); el uso de surfactantes y polielectrolitos iónicos pueden disminuir el fenómeno de coalescencia al generar fuerzas de repulsión electrostática y/o estérica entre las burbujas [6].

Posterior al drenado se presenta el fenómeno de coalescencia, que es el resultado de la interacción entre burbujas cuando se aproximan mutuamente y de su incapacidad para mantenerse en contacto pero integras de manera individual; es decir, dos burbujas vecinas se asocian para formar una tercera y entonces, la estabilidad de la espuma estará determinada por la atracción o repulsión entre las burbujas. Las fuerzas de van der Waals constituyen la fuerza motriz del fenómeno de coalescencia y, entonces, son las responsables del colapso de la estructura de la espuma. Es por ello, que para la estabilización de una espuma, se utilizan agentes surfactantes y polielectrolitos para generar una fuerza de repulsión electrostática o estérica superior a las fuerzas de van der Waals (Fig. 1.6.).

El tercer mecanismo de desestabilización de una espuma también es llamado maduración de Oswald y tiene lugar debido a variación en la presión de Laplace para burbujas de diferentes tamaños. La presión de Laplace para una burbuja se relaciona con la curvatura de la interfase gas-líquido. Considerando una burbuja esférica de radio R y la energía interfacial gas-líquido γ , la presión de Laplace ΔP esta dada por la expresión: $2\gamma/R$.

La diferencia en ΔP para burbujas de diferente dimensión (radio R) indica la difusión de moléculas de gas de las burbujas más pequeñas a las de mayor dimensión. El uso de surfactantes y algunas biomoléculas adsorbidas en la interfase sólido-líquido pueden disminuir la difusión del gas, al modificar la energía interfacial γ (Figura 1.7.).

La acción combinada de los tres mecanismos de desestabilización pueden colapsar la estructura de la espuma en cuestión segundos después de la incorporación del gas y entonces, un punto crítico en el procesamiento de materiales porosos vía formación de espumas, es la estabilización de la estructura de la espuma; es decir, de las burbujas que se incorporan a las suspensiones cerámicas o soluciones precursoras. Así, el tiempo de vida media de una espuma puede ser incrementado desde unos cuantos minutos hasta horas con la incorporación de surfactantes, proteínas o partículas coloidales en la interfase gas-líquido.

Estabilizando la espuma mediante el uso de surfactantes, se han obtenido materiales con tamaño de poro de entre $3\mu\text{m}$ a 1.2 mm y porosidades del 40 - 97%. La morfología de poro puede ser abierta o cerrada en relación a la cantidad de gas incorporado.

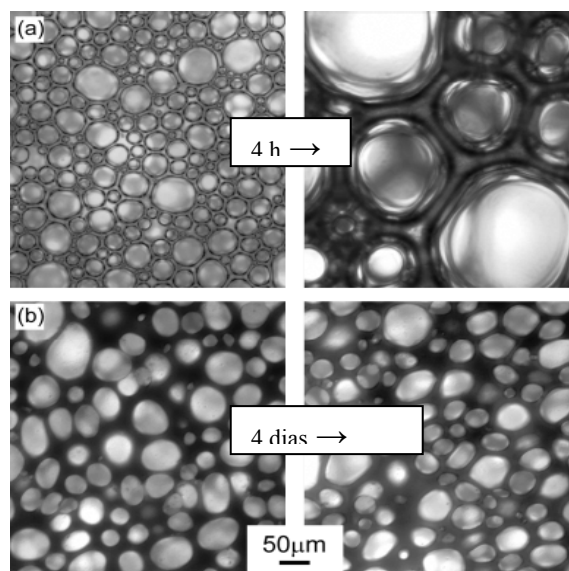


Figura 1.7. Muestra el fenómeno de maduración de Oswald en una espuma estabilizada; (a) con un surfactante y (b) con partículas coloidales [6].

1.2.3. El uso de Agentes Templantes

Una de las primeras rutas de procesamiento propuestas para la fabricación de materiales con porosidad altamente controlada es la del uso de templantes y surge en el campo de la biología en la década de 1940, cuando Pauling y Campbell plantean la preparación de anticuerpos artificiales utilizando antígenos como agentes templantes. Tiempo después, en el año de 1949, Dickey logró sintetizar por la técnica sol-gel, una membrana de sílice con características de alta selectividad, utilizando anaranjado de metilo como templante; Dickey menciona el control en la morfología y tamaño de poro por la técnica que en su publicación nombró como “*molecular templating*”. Es por ello que, cuando nos referimos a un agente formador de poro, se usa el término **templante** haciendo alusión al término en ingles *template*. En términos generales, un agente templante puede definirse como una estructura central en torno a la cual, se formará una segunda estructura que se consolida formando una matriz, de tal manera que al remover dicho templante ya sea por calcinación o por el uso de un disolvente se creará una cavidad con la configuración que el templante imprimió [9]. En base a lo anterior, se puede establecer que el tamaño de poro obtenido esta en función de tamaño del templante (Fig.1.8.).

La metodología de obtención de cerámicos macroporosos mediante templantes suele reportarse como: método del templante de sacrificio y consiste en la preparación de un material compósito constituido por una matriz continua de material cerámico o su precursor, y una fase dispersa de manera homogénea (el templante natural o sintético); la fase dispersa es extraída para generar la microestructura porosa que constituye una réplica negativa de la morfología y configuración del templante (Fig. 1.3 (c)).

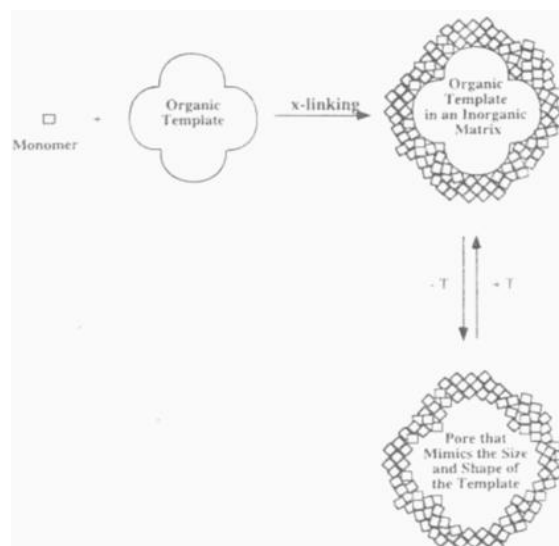


Figura 1.8. Representación esquemática de la formación de estructuras porosas mediante el uso de agentes templantes[8].

El material compuesto cerámico/templante puede prepararse por diferentes métodos : a) por prensado de una mezcla de polvos, b) procesamiento coloidal por c) impregnación o infiltración de preformas fabricadas del material templante con precursores cerámicos o suspensiones coloidales.

La variedad de materiales utilizados como templantes pueden ser tanto de origen natural como sintético y pueden ser sales, líquidos, metales, polímeros, etc. La técnica utilizada para la extracción del material formador de poro se elige según la naturaleza del templante. Para el caso de un templante orgánico, el compuesto suele calcinarse diseñando un ciclo de calentamiento adecuado para evitar el colapso de la estructura cerámica porosa, a temperaturas comúnmente de entre 200 ° - 600 °C. La principal desventaja de este método es la emisión de los productos de combustión. Cuando los templantes son inorgánicos, suele utilizarse la extracción con solventes. En todos los casos la matriz cerámica debe estar parcialmente consolidada para evitar su colapso durante el proceso de extracción.

Una variante novedosa del uso de templantes como ruta de procesamiento es el uso de emulsiones; las principales ventajas son la fácil incorporación del templante (la fase emulsionada) por agitación mecánica, la obtención de tamaños pequeños de poro al utilizar líquidos inmiscibles los cuales exhiben una baja energía interfacial y la fácil remoción del formador de poro. Esta metodología puede ser aplicada en combinación con la técnica sol- gel y el uso de surfactantes; teniendo como resultado la obtención de estructuras macroporosas altamente ordenadas y porosidad mayor al 90%.

La versatilidad del procesamiento con templantes se refleja en los numerosos sistemas cerámicos sintetizados por este método (tabla 1.2.) y entre sus principales ventajas, pueden mencionarse el control que se tiene en la morfología y distribución de tamaños de poro en la estructura porosa final. La porosidad alcanzada por esta técnica es de entre 20% – 90% y presenta tamaños de poro de 1- 700 μm .

Tabla 1.2. Ejemplos de materiales macroporosos sintetizados utilizando templates [1,6].

Material Templante	Cerámico poroso (composición)
<i>Orgánicos sintéticos</i>	
- PVC, Poliestireno, polimetilmetacrilato, resinas fenólicas, geles poliméricos y naftaleno.	Al ₂ O ₃ , PZT, SiO ₂ , TiO ₂ , TiO ₂ -SiO ₂ , Zeolitas, SiOC, SiC, Hidroxiapatita, fosfato tricálcico, Si ₃ N ₄ .
<i>Orgánicos Naturales</i>	
- Cera, fibras de algodón, almidones, grenetina.	Al ₂ O ₃ , PZT, SiO ₂ , TiO ₂ , TiO ₂ -SiO ₂ , Zeolitas, SiOC, SiC, Hidroxiapatita, fosfato tricálcico, Si ₃ N ₄ , mulita, CaCO ₃
<i>Líquidos</i>	
-Agua, emulsiones de aceites.	Al ₂ O ₃ , PZT, SiO ₂ , TiO ₂ , AlO ₂ O ₃ -SiO ₂ , Zeolitas, SiOC, SiC, Hidroxiapatita, fosfato tricálcico, Si ₃ N ₄ , FeOOH
<i>Sales</i>	
-NaCl, BaSO ₄ , SrSO ₄ , K ₂ SO ₄	SiC, Al ₂ O ₃ , PbTiO ₃
<i>Metales/cerámicos</i>	
-Niquel, Carbón, SiO ₂ , ZnO, arcillas anionicas.	YSZ, SiC, mulita, NiO ₂ , Al ₂ O ₃

1.3. Esferas Poliméricas Submicrométricas como Agentes Templantes

El estudio de la formación de arreglos coloidales compactos (cristales coloidales) de esferas poliméricas y su uso como agentes templantes en la fabricación de estructuras porosas periódicas ha sido tema de numerosas investigaciones, con potenciales aplicaciones en la fabricación dispositivos ópticos y optoelectrónicos, tales como sensores y cristales fotónicos; y, en catálisis, en la obtención de catalizadores, sustratos catalíticos y fotocatalizadores [9-15]. Los cristales coloidales son formados utilizando esferas de poliestireno o polimetilmetacrilato; las esferas submicrométricas deben ser monodispersas para formar arreglos compactos (fcc o hcp considerando un modelo de esferas rígidas); las variaciones en el diámetro promedio no deben ser mayores al $\approx 5\text{-}8\%$ [14]. Las suspensiones poliméricas (látex) con estas características pueden ser sintetizados por procesos de polimerización por emulsión; diversos estudios reportan la obtención de látex monodispersos con tamaños de partícula del orden de entre 100 nm y 1.6 μm [16-24].

1.3.1. Microesferas Poliméricas: Métodos de Preparación.

Polimerización por Emulsión

También llamada “polimerización por radicales en emulsión”, constituye un tipo especial de polimerización por radicales libres en la cual, un monómero o mezcla de monómeros, es polimerizado en la presencia de una solución acuosa de surfactante y donde el producto es comúnmente conocido como látex; es decir, una dispersión coloidal de partículas poliméricas en un medio acuoso, donde las partículas de la fase dispersa tienen un diámetro menor o cercano a un micrómetro. Este límite suele utilizarse para diferenciarlo de los procesos de dispersión o suspensión, donde el monómero se dispersa en un medio acuoso, en partículas relativamente más gruesas, del orden de hasta milímetros utilizando agentes estabilizadores. En la polimerización por emulsión, los monómeros, al ser generalmente insolubles en agua o muy poco solubles, se emulsionan con agentes emulsificantes y eventualmente en presencia de coloides protectores y reguladores de tensión superficial. La polimerización se desencadena por la adición de un iniciador soluble en el medio acuoso, un agente de transferencia y reguladores de pH. La iniciación de la polimerización está localizada en el medio acuoso y no en el interior o en la superficie del monómero.

El crecimiento de las cadenas tiene lugar, muy probablemente, en el interior de las gotitas de monómero-polímero e incluso, las reacciones de terminación, se efectúan en ellas. Dicho de otro modo, el monómero emulsionado puro actúa únicamente como reserva de monómero llamados glóbulos de reserva. Estos serán cedidos al medio acuoso o a las partículas de polímero-monómero a medida que se efectúa la polimerización. Puesto que este tipo de polimerización es considerada dentro de la llamada polimerización por radicales libres, la cinética del proceso se describe de manera adecuada por los eventos de iniciación, propagación, terminación y reacciones de transferencia; sin embargo, la naturaleza heterogénea del proceso implica ciertas consideraciones en lo que se refiere a los diferentes mecanismos de nucleación y crecimiento de las partículas los cuales incluyen la nucleación micelar, la nucleación homogénea y la nucleación globular [23].

Una formulación básica para llevar a cabo una polimerización por emulsión incluye la mezcla de un monómero y agua, un agente emulsificante (surfactante), un iniciador y un agente de transferencia. El agua es el componente mayoritario y es la fase continua en el proceso que además actúa como agente de transferencia de los reactivos y el calor. El surfactante cumple la doble función de proveer sitios de nucleación (mecanismo de nucleación micelar) y estabilidad coloidal para el crecimiento de las partículas como resultado de su absorción en la interfase partícula-agua.

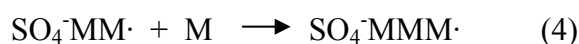
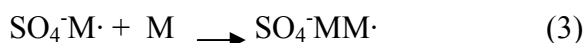
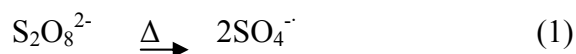
Un iniciador de polimerización es un compuesto capaz de producir radicales libres generalmente por elevación de temperatura, que darán lugar a la fijación de los monómeros. Su empleo asegura una cantidad dada de radicales libres a una temperatura mucho mas baja que por iniciación únicamente térmica. Los iniciadores solubles en agua más comúnmente usados son sales inorgánicas, tales como el persulfato de potasio y persulfato de amonio utilizados en un rango de temperatura de 50 a 90 °C. Para el caso de polimerización a baja temperatura ($< 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) se utilizan iniciadores redox (sistemas redox persulfato-bisulfito).

Otros aditivos comunes son los buffers; las adiciones de bicarbonato de sodio ayudan a regular el pH del sistema garantizando de esta forma la presencia del iniciador, pues, para el caso de persulfatos, su descomposición se acelera a pH ácido.

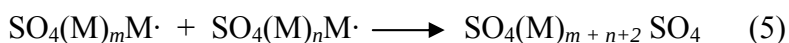
1.3.1.1. Mecanismo de Polimerización por Emulsión en Presencia de Surfactantes

De manera general, se ha aceptado la teoría propuesta por Harkins [24], para el mecanismo de polimerización por emulsión del monómero de estireno en presencia de micelas. Dicha teoría indica lo siguiente.

En la etapa inicial del proceso (Figura 1.9), el monómero (M) puro se encuentra en su mayoría en forma de glóbulos del orden de 1 a 10 μ m, mientras que el agente surfactante se encuentra en forma de micelas. Una vez que los radicales libres son inicializados, estos reaccionan con el monómero en la fase acuosa; por ejemplo, para el caso del persulfato los radicales libres serán producidos por termólisis y entonces tenemos:



La reacción continua, y el número de unidades monoméricas que son incorporadas al oligomero se incrementa hasta el punto en que la hidrofobicidad de la cadena formada es lo suficientemente grande para conferirle propiedades de una superficie activa. Los radicales libres oligoméricos de este tipo son capaces de penetrar en los arreglos micelares y continuar su crecimiento hasta la llegada de otro radical que causa la terminación generalmente por combinación.



De esta manera, la micela crecida a partir de la adición de unidades monoméricas da lugar a una partícula polimérica de tamaño mayor que, de igual forma, puede continuar su crecimiento por la adición de más unidades monoméricas. Es por ello que los glóbulos de reserva continúan consumiéndose por la difusión de monómero a través de la fase acuosa (agente de transferencia) hasta los sitios de polimerización. La reacción continua hasta que todas las micelas desaparecen dando fin al proceso de iniciación de las partículas poliméricas.

Cabe mencionar que no todas las micelas son consumidas en el proceso al capturar a las especies oligoméricas; una buena parte de ellas se dispersan en el medio estabilizando a la fase polimérica formada. El crecimiento de las partículas terminará cuando los glóbulos de reserva o los radicales libres se agoten.

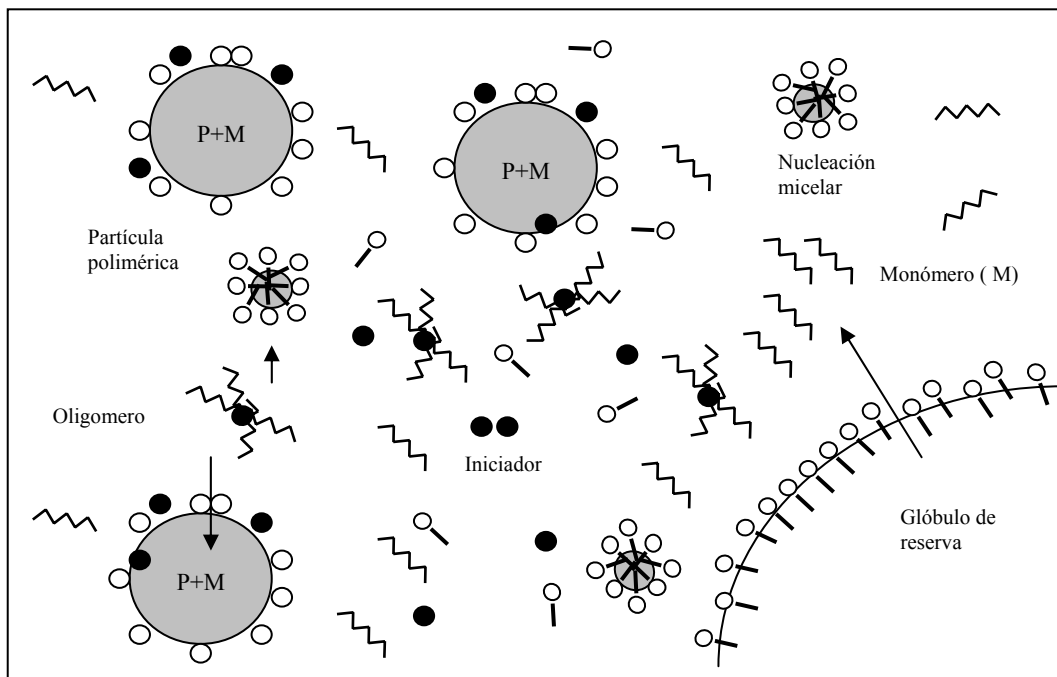


Figura 1.9. Representación esquemática del proceso de polimerización por emulsión en presencia de agentes surfactantes; en el crecimiento de las partículas del látex, esta presente la nucleación micelar; lo anterior de acuerdo a la teoría de Harkins.

1.3.1.2. Mecanismo de polimerización por emulsión en sistemas libres de surfactantes

En lo que respecta al mecanismo de formación de partículas vía polimerización por emulsión en sistemas libres de agentes surfactantes, la polimerización se inicia con uno o dos radicales libres (p.e., $\text{SO}_4^{\cdot-}$); para posteriormente dar lugar a la formación de los oligómeros con radicales libres (fig. 1.10). En la primera etapa de la reacción, la solubilidad del monómero incrementa debido a la adición del grupo polar sulfato, pero eventualmente decrece con el crecimiento de la cadena oligomérica; la polimerización continua por incorporación de monómero proveniente de los glóbulos de reserva y además de la adición de otras entidades oligoméricas; estas últimas, no pueden penetrar al interior de la partícula de látex en formación, y entonces permanecen en las capas superficiales facilitando la repulsión mutua entre las partículas hasta la formación de una partícula estable.

Algunos trabajos, y en especial para el caso del estireno, incluyen estudios detallados acerca de la cinética del crecimiento de la partícula de látex durante el proceso de polimerización por emulsión [17, 24], los cuales muestran la influencia de las condiciones de síntesis tomando como variables del proceso: el efecto de la temperatura, la relación monómero/agua en la emulsión, concentración del agente iniciador, así como la velocidad de agitación, entre otras.

1.4. Síntesis y Procesamiento de Materiales Macroporosos Usando Esferas Poliméricas (EP) como Agentes Templantes

Como se mencionó anteriormente, los arreglos coloidales de EP llamados cristales coloidales, han sido utilizados como plantillas para la fabricación de materiales con una estructura macroporosa altamente ordenada y periódica la cual, da lugar a un gran número de potenciales aplicaciones; los materiales macroestructurados incluyen polímeros, metales y cerámicos amorfos y cristalinos. Las diferentes aplicaciones incluyen el campo de la catálisis, la fabricación de componentes ópticos, optoelectrónicos, electrocerámicos, biocerámicos y membranas poliméricas. Las metodologías de síntesis pueden presentar ciertas variaciones, sin embargo, se fundamentan en la definición misma del agente templante (ver fig. 1.8) y pueden agruparse en dos rutas de síntesis, que en el presente trabajo denominaremos como: a) Infiltración; la cual es la ruta convencionalmente utilizada [12-14, 25-42] y b) procesamiento coloidal asistido por plantillas [43-49].

1.4.1. Por Infiltración : La ruta convencional

La ruta de infiltración (Figura 1.11), una vez formado el cristal coloidal, este es infiltrado con un precursor cerámico, el cual, una vez que se encuentra llenando los intersticios del arreglo compacto de esferas, precipita, o bien hidroliza y gelifica, para formar un material compuesto conformado por una matriz o fase continua cerámica (o su precursor).

Posteriormente, la calcinación o extracción con solventes (mezclas de acetona/THF o tolueno en el caso del poliestireno) del material compuesto, el templante es eliminado, dando como resultado la obtención de la estructura porosa ordenada, la cual constituye una replica inversa del cristal coloidal.

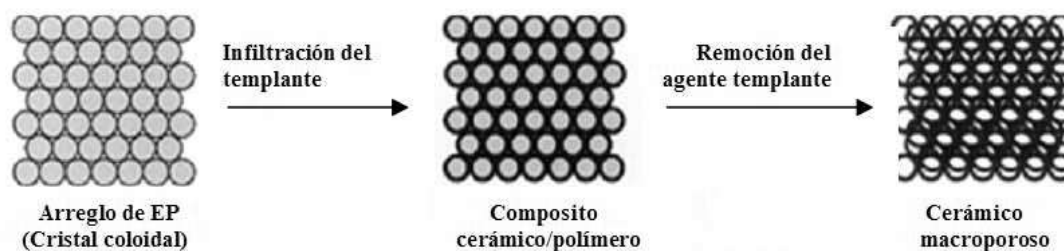
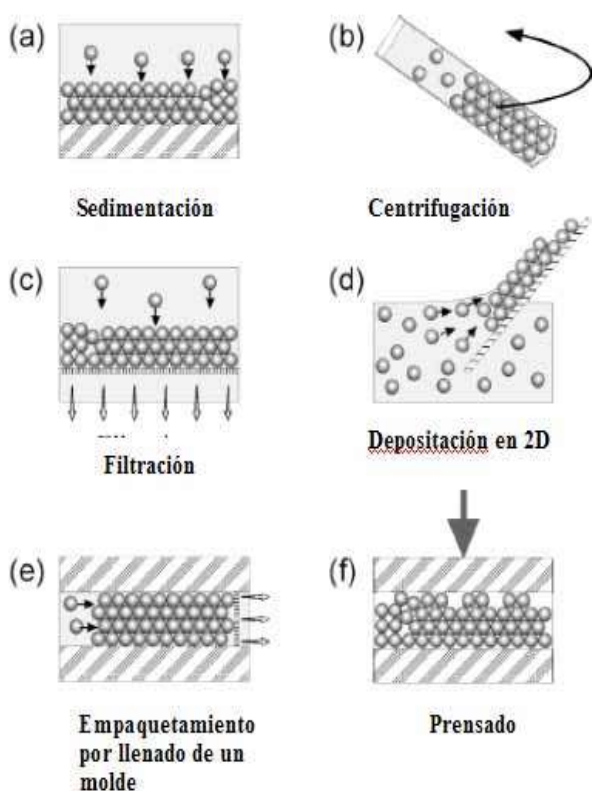


Figura 1.11. Ruta de síntesis de la obtención de estructuras macroporosas.

Las características del cristal coloidal y su formación , repercuten directamente en el arreglo de la estructura porosa final. Las diferentes técnicas de formación de los cristales coloidales se esquematizan en la Figura 1.12.



Previo a la operación de infiltración, los cristales coloidales suelen recibir un tratamiento térmico que consiste en mantenerlo por un lapso de aproximadamente 10 a 15 minutos, a una temperatura de $\approx 105^\circ\text{C}$. Esta temperatura corresponde a la temperatura de transición vítrea del poliestireno; y, entonces, el cristal coloidal adquiere la resistencia mecánica necesaria para resistir el proceso de infiltración, que puede llevarse a cabo por una simple inmersión del cristal en la suspensión precursora, o bien, utilizando un sistema de filtración al vacío.

Figura 1.12. Representación esquemática de la formación de arreglos compactos de EP (cristales coloidales) [14].

1.4.2. Procesamiento coloidal asistido por templates

1.4.2.1. Fundamentos del Procesamiento coloidal.

Con el término *suspensión coloidal* se denominan a las suspensiones de partículas con dimensiones del orden de 10^{-3} a $1\ \mu\text{m}$ [79].

Una característica de los sistemas coloidales es la gran área de contacto que existe entre las partículas dispersas y el medio; lo cual da como resultado fenómenos de superficie que influyen fuertemente el comportamiento de la suspensión.

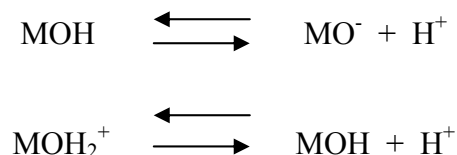
El estudio de los fenómenos de superficie y coloides es conocido como *ciencia de coloides*; y sus avances se han visto reflejados en diversos campos de la ciencia y tecnología, en donde se incluye el procesamiento cerámico.

Así, el procesamiento coloidal puede definirse como “el procesamiento de suspensiones cerámicas coloidales; y entonces, aplicando los principios de la ciencia de coloides en un cuidadoso control de las condiciones iniciales de la suspensión y de su evolución durante la fabricación del material cerámico final” [79-80]. En un sentido estricto, esta definición indica que la síntesis sol-gel es en sí, una ruta del procesamiento coloidal de cerámicos avanzados; dado que implica el manejo de dispersiones coloidales [62,82].

A grandes rasgos, el procesamiento coloidal consta de cinco etapas: 1) la síntesis del polvo, 2) preparación de la suspensión, 3) conformado del componente cerámico (fibras, cintas, recubrimientos, monolitos, etc.), 4) remoción de la fase líquida y 5) densificación del cerámico para la obtención de la microestructura deseada.

Durante el procesamiento, y de manera específica en la etapa 2, el estado de dispersión de las partículas en suspensión, está fuertemente influenciado por su comportamiento electrocinético; sin olvidar que el total de las fuerzas entre las partículas coloidales individuales, o energía potencial total entre las partículas, es la sumatoria de las aportaciones de las fuerzas de Van der Waals, electrostáticas, estéricas y aquellas relacionadas con su estructura [81], ya que las partículas coloidales en suspensión exhiben superficies electrostáticamente cargadas.

Los polvos cerámicos suspendidos en un líquido polar, tal como el agua, presentan una acumulación de cargas en su superficie, esta carga interfacial es el resultado de la adsorción o desorción de las especies iónicas en solución; es decir, por transferencia de protones con los grupos hidroxilo de la superficie o por la adsorción específica de iones. Las reacciones de “disociación in situ” para un óxido anfotérico (MO), pueden escribirse como:



La carga neta, es controlada por el pH y la constante de la reacción de disociación respectiva. El punto de carga cero (PCC), es el valor de pH donde la concentración superficial de $[\text{MO}^-]$ y $[\text{MOH}_2^+]$ es igual. La carga superficial es negativa a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCC}}$ y positiva a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCC}}$.

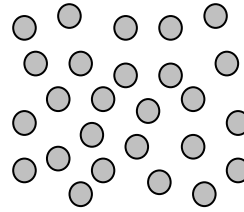
En las interacciones presentes en sistemas dispersos que contienen más de un tipo diferente de partículas, es de importancia significativa la diferencia entre los puntos isoeléctricos (PIE) de los componentes, pues esto determinará que se presenten los fenómenos de homocoagulación y heterocoagulación. El PIE se define como el pH al cual la carga superficial electrostática neta de un polvo es cero ($\zeta = 0$) y es equivalente al PCC para una sustancia pura.

El comportamiento electrocinético de una suspensión puede estudiarse en base a las mediciones del potencial Zeta. El potencial Zeta (ζ), es una medida de la magnitud del potencial electrostático efectivo de las partículas en suspensión; y entonces, es un indicativo de la manera en que estas, interactúan [83-84].

Las partículas en suspensión con valores de potencial Zeta de ≈ -10 mV a $+10$ mV se presentarán como un sistema floculado (Fig. 1.13); un aumento en la magnitud del potencial Zeta, dará lugar a la defloculación de la suspensión. A valores de $\zeta \geq \pm 45$ mV el sistema estará fuertemente defloculado y entonces se considerará como una suspensión o dispersión coloidal estable.

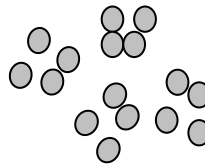
Finalmente, la “estructura” de la suspensión en un sistema mixto, también se verá influenciado por los tamaños relativos de las diferentes partículas coloidales. Una diferencia importante en tamaños puede dar lugar a la adsorción por atracción electrostática de las partículas más pequeñas en la superficie de las de mayor dimensión. [85,86].

Fuerzas de repulsión (Sistema disperso)



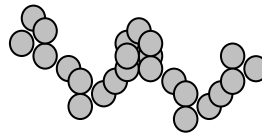
Las partículas se mantienen discretas (individuales).

Fuerzas de atracción pequeñas (floculación débil)



Formación de floculos, los cuales se mueven como unidades.

Fuerzas de atracción grandes (coagulación)



Las fuerzas de atracción son grandes, y dominantes en la interacción entre las partículas. Formación de estructuras fractales.

Figura 1.13. Representación esquemática de la relación entre las fuerzas interparticulares y la estructura de la suspensión.

1.4.2.2. Fabricación de Cerámicos Macroporosos via Procesamiento Coloidal asistido por Templantes

El procesamiento se basa en la preparación de dos suspensiones coloidales; una correspondiente al material cerámico (o su precursor) y la otra de las EP; ambas a un pH en el cual, se presenten valores de potencial Zeta opuestos, es decir, que las partículas presenten cargas electrostáticas opuestas, de tal manera que, al mezclarlas, tenga lugar el fenómeno de heterocoagulación.

Las suspensiones individuales deben ser estables ($\zeta \geq \pm 45$ mV) para evitar la homocoagulación y entonces, garantizar una dispersión homogénea de los componentes y una fuerte atracción electrostática entre las partículas cerámicas y la EP al momento de la mezcla.

Las partículas del templante (EP) deberán ser de mayor tamaño que las cerámicas; así, estas últimas se depositarán en la superficie de la EP formando una estructura en donde el templante constituye un núcleo y las cuales son nombradas en inglés como estructuras “*core-shell*”. Una vez logrados estos arreglos, la suspensión heterocoagulada es filtrada [42-45], centrifugada [46,47], o evaporada [48], a fin de eliminar la fase líquida y formar el arreglo compacto de la EP recubiertas. Los subsecuentes procesos de calcinación o extracción con solventes darán lugar a la eliminación del templante y a la obtención de la estructura macroporosa.

Una variante de esta metodología, la cual ha sido estudiada en menor medida [48,49], consiste en la preparación de una suspensión estable conformada por las partículas cerámicas y el templante; en este caso, la evaporación lenta de la fase líquida y el consiguiente aumento en el contenido de sólidos, promueve el arreglo compacto de las EP en cuyos espacios intersticiales se depositan las partículas cerámicas. De igual manera, se seguirán procesos de extracción con solventes o calcinación con rampas de calentamiento menores a los 3 °C/min.

1.5. Los óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y su potencial como soportes catalíticos y catalizadores

Una vez que se ha realizado una revisión de las diferentes metodologías en la fabricación de materiales porosos y, de manera específica, de la técnica del uso de EP como templantes; y con la finalidad de entender plenamente los fundamentos y el propósito del presente trabajo, se hace imperativo mencionar algunos conceptos básicos sobre catálisis y catalizadores; así como también de la importancia y potencial aplicación de los óxidos mixtos del sistema binario zirconia-alúmina en el campo de la catálisis heterogénea.

1.5.1. Componentes de un Catalizador

La mayoría de los catalizadores de importancia práctica son altamente porosos y poseen grandes valores de área específica. Y, aunque la actividad catalítica, puede ser sólo indirectamente relacionada a dicha características, la naturaleza de la estructura porosa del material, se relaciona directamente con el control del transporte de los reactantes y productos en una reacción catalítica. Es decir, la manera en que se conduce la reacción puede verse influenciada por el tamaño, distribución y morfología de poro [73].

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener diez o más elementos en su fórmula), pueden ser sin embargo, descritos o agrupados en tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

La fase activa, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa, puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, y se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales (Pt, Pd, Rh, etc) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle ciertas propiedades mecánicas. Entonces, un soporte catalítico se define como una matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas.

Así, los soportes realizan varias funciones, siendo la más importante mantener un área específica alta para el componente activo, tener una mejor disipación del efecto calórico de la reacción y retardar el proceso de sinterización de la fase activa, si la reacción es llevada a cabo a altas temperaturas.

Finalmente, el promotor es aquella sustancia que, incorporada en pequeñas proporciones, ya sea a la fase activa o al soporte, permite mejorar las características del catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: texturales, los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y los electrónicos, los que aumentan la actividad.

1.5.2. Aplicaciones de los óxidos mixtos $ZrO_2-Al_2O_3$ en catálisis heterogénea.

Los óxidos mixtos $ZrO_2-Al_2O_3$ han sido tema de un gran número de estudios en el campo de la catálisis heterogénea. Los óxidos del sistema binario con diferentes composiciones han sido probados como catalizadores y/o sus soportes, pues se ha encontrado que el sistema mixto presenta un desempeño catalítico mayor que el exhibido por los compuestos ZrO_2 ó Al_2O_3 puros, e inclusive que algunos otros soportes de uso común tales como la SiO_2 [50-55].

Diversos estudios publicados han sido enfocados a la síntesis y caracterización de polvos nanocristalinos con estructura y composición química homogéneas que, además presentan valores de alta área específica. Este tipo de materiales son comúnmente obtenidos por síntesis química, incluyendo las técnicas de coprecipitación y sol-gel [50, 54, 56-61]; ambos, métodos de síntesis que evitan la segregación de fases, ofreciendo la posibilidad de preparar materiales ultrahomogéneos a nivel molecular [62, 63].

Las ventajas del sistema mixto, en relación a las fases zirconia ó alúmina puras, pueden verse desde dos perspectivas; es decir, las ventajas de adicionar alúmina a la zirconia o viceversa, y estas son:

a) Los óxidos mixtos presentan una alta área específica y porosidad mayor en relación a la zirconia pura. Es decir, la incorporación de la alúmina hace el papel de promotor textural [50-61].

b) El carácter ácido o básico (densidad de sitios ácidos o básicos) del catalizador y/o soporte puede ser modificado en relación a la proporción de cada uno de los componentes [50-55, 64].

c) Los óxidos mixtos presentan mayor estabilidad térmica y química. Esto es, el proceso de cristalización de ambas fases se ve inhibido [50,53,54,65] y por otra parte, diversos estudios sobre catalizadores soportados en óxidos del sistema en cuestión, indican que la incorporación de zirconia en la alúmina, evita la formación de especies indeseadas como aluminatos, resultado de la interacción de la fase activa con el soporte (alúmina) y además actúa como promotor en la selectividad [54,66-68].

Las potenciales aplicaciones reportadas incluyen el uso de los óxidos mixtos como catalizador y/o soporte, en la reducción de NO [52,68], síntesis Fischer-Tropsch [67], reacciones de isomerización [69-70], acetilación de alcoholes y aminas [55], reacciones de deshidrogenación [66], oxidación catalítica de hidrocarburos [68], reformación de CH₄ con CO₂ [71]; y algunas otras como son, la fabricación de membranas para separación de gases y procesos de ultrafiltración [72].

El presente estudio trata de la síntesis de una serie de óxidos mixtos macroporosos del sistema zirconia-alúmina de posible aplicación como catalizador y/o soportes.

Siguiendo el método sol-gel y el uso de EP como templantes; se pretende que los materiales sintetizados presenten las propiedades texturales que, aunadas a las propiedades fisicoquímicas características del sistema en estudio, promuevan la eficiencia y selectividad en procesos catalíticos.

Capítulo II

Desarrollo Experimental

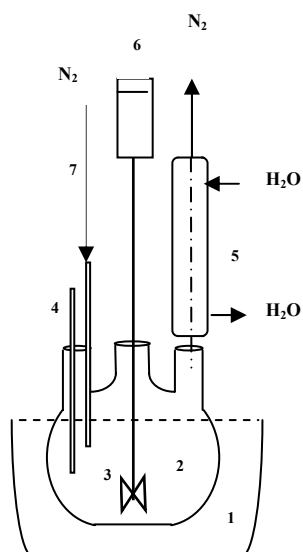
2.1. Síntesis del Agente Templante.

Las esferas de poliestireno (EP) monodispersas fueron sintetizadas vía polimerización por emulsión. Se usaron como reactivos: monómero de estireno (estireno, 99+%, Sigma-Aldrich) y persulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 99+%, Sigma-Aldrich) como iniciador. El monómero de estireno fue previamente lavado con una solución de hidróxido de sodio 1 M (NaOH 99+%, Aldrich). La reacción se llevó a cabo bajo condiciones de temperatura constante de 60 y 70 ± 2 °C y agitación de 350 y 300 rpm, respectivamente. En la preparación de la emulsión se usaron relaciones en peso monómero/agua de 0.125 y 0.10. El sistema se mantuvo con burbujeo constante de nitrógeno para evitar la presencia de oxígeno que inhibiera la polimerización, adicionando además bicarbonato de sodio (Na_2CO_3 , 99+%, Aldrich) como regulador del pH.

La cantidad de iniciador adicionado fue la correspondiente al 2% peso en relación al monómero utilizado.

La duración del proceso fue de 24 horas, en el transcurso del cual, se tomaron alícuotas cada 2h para evaluar el crecimiento de las partículas. El látex formado fue filtrado para remover el monómero residual no polimerizado y, posteriormente, fue centrifugado a 3000 rpm durante 0.5 h para separar las EP del medio acuoso.

El arreglo instrumental montado para la obtención del látex se representa en la figura 2.1.



1. Baño de calentamiento con control y ajuste automático de la temperatura $\pm 2^\circ\text{C}$.
2. Reactor 2 L (matraz balón de tres bocas).
3. Agitador.
4. Termómetro.
5. Refrigerante de Liebig.
6. Motor del agitador con ajuste de la velocidad.
7. Alimentación de nitrógeno.

Figura 2.1. Representación esquemática del dispositivo empleado en la síntesis de las EP.

2.2 Síntesis química de los óxidos mixtos

Los óxidos mixtos fueron sintetizados por la técnica sol-gel partiendo de precursores inorgánicos y a temperatura ambiente. Los polvos cerámicos se prepararon con composiciones de 0, 10, 25, 50, y 100 % peso de alúmina. Las sales precursoras utilizadas fueron nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, 99.9%, J.T.Baker) y oxicloruro de zirconio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Alfa-Aesar). Las soluciones de las sales se mezclaron en las proporciones estequiométricas de tal manera que los polvos obtenidos en su estado final de oxidación contengan los porcentajes en peso de Al_2O_3 requeridos. Las soluciones correspondientes se prepararon por separado utilizando agua desionizada, después fueron mezcladas en las cantidades requeridas manteniendo una agitación constante por 1h. La hidrólisis y gelación se llevan a cabo al gotear una solución 1:1 de NH_4OH : H_2O hasta alcanzar un pH de 9. Una vez formado el gel, la agitación continuó por 1 h más para completar el proceso de policondensación. El precipitado se lavó con agua destilada con el fin de eliminar los nitratos y cloruros restantes. Finalmente, se tomó una pequeña cantidad del gel y se redispersó para realizar las mediciones de potencial Zeta.

2.3. Mediciones de Potencial Zeta

Para evaluar el efecto del pH en el potencial Zeta se prepararon una serie de suspensiones para las EP y el gel de óxidos mixtos, con concentraciones de 100 ppm. Las dispersiones fueron obtenidas utilizando agua desionizada y los valores de pH fueron ajustados en el rango de 3 a 11 utilizando soluciones 10^{-2} M de HCl ó NH_4OH .

2.4. Preparación de las Estructuras Macroporosas por Infiltración

2.4.1. Preparación de los Arreglos de EP (Cristales Coloidales)

Para la formación de los cristales coloidales de EP, se siguió una metodología similar a la reportada por Tang et. al [26]. Las EP fueron redispersadas en una solución 50:50 % volumen de agua destilada y etanol; la cantidad de EP fue la requerida para formar una suspensión al 10% peso. Para garantizar una buena dispersión de las EP, se utilizó un baño ultrasónico por 10 min, seguido del acondicionamiento de la suspensión ajustando el pH= 10 con la adición de una solución de hidróxido de amonio:etanol al 1:1 volumen y agitando suspensión por 1 h. La suspensión preparada se centrifugó a 3000 rpm por 0.5 horas.

Las etapas de redispersión y centrifugación se repitieron 3 veces más, con la finalidad de remover la fracción de esferas más pequeñas presentes en la fase líquida que se decantó; y así obtener arreglos compactos de EP monodispersas (cristales coloidales). Los arreglos de esferas fueron secados en un horno a 50 °C por 24 h, para posteriormente, ser infiltrados y utilizados como agentes templantes.

2.4.2. Infiltración, calcinación y formación de las estructuras macroporosas

En esta etapa, se siguió una metodología similar a la reportada por Tang et. al [26]. Dicha metodología consiste en que una vez secos, los arreglos compactos de las EP fueron colocados en un embudo Buchner aplicando vacío y, posteriormente impregnados con las soluciones precursoras; las cuales fueron preparadas en concentraciones 1M para las diferentes composiciones como se mencionó en la sección 2.2.; de igual forma, se utilizó una solución hidróxido de amonio/etanol para inducir la hidrólisis y gelación del sol, el cual se encuentra ubicado en los intersticios de los cristales coloidales; las muestras así obtenidas, fueron secadas a 60 °C por 24 h. La etapa de calcinación se llevó a cabo en un horno a 550 °C por 4 h, en atmósfera de aire, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

Los materiales fueron designados como ZI, ZA10I, ZA25I, ZA50I y AI; y corresponden a las composiciones 0, 10, 25, 50 y 100 % peso de alúmina respectivamente. En la figura 2.2., se presenta un esquema de la etapa de infiltración y calcinación.

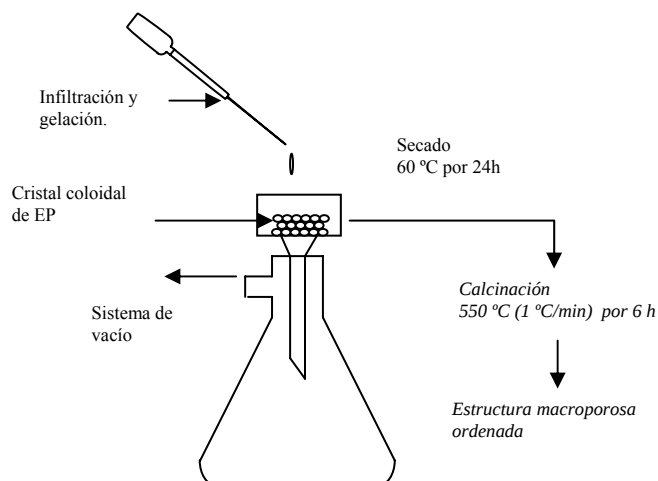


Figura 2.2. Representación esquemática de la ruta de síntesis empleado en la síntesis de los materiales por infiltración.

2.5. Preparación de las Estructuras Macroporosas vía Procesamiento Coloidal

Se prepararon por separado las suspensiones coloidales electrocinéticamente estables de las EP y del gel de óxidos mixtos. Para garantizar una buena dispersión ambas suspensiones fueron tratadas con agitación por 5 minutos utilizando un baño ultrasónico seguido del acondicionamiento de la suspensión ajustando el pH y agitando mecánicamente por 1 h. Posteriormente, las soluciones fueron mezcladas manteniendo una relación en volumen gel:EP de 70:30 y, continuando la agitación por una hora más. Los valores de pH se eligieron en base a los resultados obtenidos en las mediciones de Potencial Zeta, y fueron ajustados con la adición de una solución diluida de hidróxido de amonio para el rango básico, o bien de ácido clorhídrico para el rango ácido. En base a las condiciones de las suspensiones, la formación de los arreglos coloidales se buscó vía dos diferentes mecanismos: (a) por heterocoagulación; cuando a las mismas condiciones de pH el templante y el gel presentan cargas superficiales opuestas; es decir, cuando existe atracción electrostática; y (b) por evaporación, en condiciones tales que las partículas del templante y el gel presenten la misma carga superficial; en este caso, ambos componentes se encuentran dispersos y distribuidos en el seno de la fase líquida.

Cuando se siguió la ruta de síntesis por heterocoagulación, la suspensión formada (coagulada) se filtro con ayuda de un sistema de vacío; el filtrado obtenido constituye el arreglo compacto de las EP y el gel el cual se dejó secar por 24 h, a una temperatura de 60 °C.

En lo que respecta a la ruta de síntesis por evaporación, la suspensión formada por el gel y templante fue colocada en un horno mufla a 60 °C hasta que el total de la fase líquida fue eliminada; la formación de los arreglos compactos de la EP y el gel se obtiene por el aumento paulatino de la concentración de sólidos en la suspensión por efecto de la remoción de la fase líquida. Las muestras de ambas rutas de síntesis fueron calcinadas a 550 °C en aire, siguiendo una rampa de calentamiento de 2°C/min.

Las muestras preparadas por evaporación y con composiciones de 0, 10, 25, 50 y 100 % peso alúmina, fueron nombradas como ZE, ZA10E, ZA25E, ZA50E y AE, respectivamente. El caso de los materiales sintetizados por heterocoagulación, fueron identificados con una H; y entonces como: ZH, ZA10H, ZA25H, ZA50H y AH para las diferentes composiciones.

Las rutas de síntesis de los materiales macroporosos se esquematizan en la figura 2.3.

2.6. Caracterización

2.6.1. Análisis Térmico

El análisis térmico, por la técnica de calorimetría diferencial de barrido, conocido por sus siglas en inglés DSC, se llevó a cabo para identificar las temperaturas de cristalización y cambios de fase del sistema en estudio. Se utilizó un equipo de análisis térmico TA Instruments modelo SDTQ6000. Las muestras se analizaron con una rampa de calentamiento de 10 °C/minuto en un intervalo de temperatura que va de temperatura ambiente hasta 1000 °C, en atmósfera de Nitrógeno.

2.6.2. Difracción de rayos-X (DRX)

Los compuestos obtenidos se analizaron en un difractómetro de rayos-X Bruker D-8 Advanced usando radiación Cu K α con longitud de onda $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. El difractómetro cuenta con un monocromador de grafito. El goniómetro se operó desde 20° hasta 80° en 2 θ con un tamaño de paso 0.02 y tiempo de 1 segundo. Los difractogramas obtenidos fueron usados en la identificación de las fases presentes mediante la base de datos PDF-2 así como para la determinación del tamaño de cristal aplicando la fórmula de Debye-Scherrer.

La obtención de datos tales como FWHM y posición angular de las reflexiones, utilizados para los cálculos se obtuvieron a partir del análisis del perfil de difracción utilizando el software *WinPLOTR* en su modalidad de descomposición del patrón.

2.6.3. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrómetro IR Broker Tensor 27. Las mediciones fueron realizadas en un rango de 400-4000cm⁻¹. La preparación de las muestras consistió en mezclar 0.3g de KBr y 0.003g de muestra problema. Posteriormente, fueron preparadas pastillas cilíndricas por prensado de los polvos a una presión de 5 toneladas.

2.6.4. Potencial Zeta

El Potencial Zeta de las muestras fue determinado en un equipo modelo Zeta-meter 3.0+. Las mediciones fueron directas y se realizaron aplicando en la celda una diferencia de potencial de 75 Vlt; el equipo utilizado se fundamenta en el fenómeno de movilidad electroforética y utiliza la ecuación de Smoluchowski en el cálculo de los valores de potencial zeta. Para que los valores registrados sean representativos, la metodología de operación del equipo sugiere hacer la medición a 10 partículas por muestra; y entonces indica un promedio de las mediciones hechas; dicha metodología fue realizada por duplicado.

2.6.5. Microscopia electrónica de Barrido (MEB)

La caracterización morfológica de las partículas y de su estructura macroporosa se llevó a cabo en base al análisis de imágenes de las fotomicrografías tomadas al MEB, usando el software *Sigma Scan Pro 5*. El equipo utilizado fue un SEM-JEOL Modelo 6400 con filamento de hexaboruro de lantano (LaB₆).

2.6.6. Adsorción de gases, BET

Los valores de Superficie específica fueron determinados por la técnica BET (S_{BET}). El análisis textural de los materiales; es decir, el tamaño y distribución de tamaños de poro se llevó a cabo en base a las curvas de sorción de nitrógeno y aplicando el método BJH en desorción. El equipo utilizado es un analizador de área específica y porosidad Micrometrics modelo *ASAP 2020*.

2.6.7. Determinación de carbón total

Con la finalidad de evaluar la cantidad de carbón residual por efecto de la calcinación del templante. Las muestras calcinadas fueron analizadas en un coulometro modelo *CM 140 Carbon Analyzer*.

Capítulo III

Resultados y Discusión

3.1. Síntesis del Agente Templante

La figura 3.1, describe la cinética de crecimiento del látex de poliestireno para las diferentes condiciones de síntesis estudiadas. Para el proceso a 70 °C, 300 rpm y una relación monómero/agua de 0.100 se encontró que, a 2 horas de iniciada la reacción, considerando el inicio de la reacción el momento en el que la emulsión se torna blanquecina, las EP presentan un tamaño promedio de 240 ± 15 nm; de 690 ± 20 nm a las 14 h; y alcanzan un tamaño promedio máximo de 720 ± 20 nm a las 24 h de reacción. Lo anterior, indica que bajo estas condiciones es posible obtener EP monodispersas y en el orden submicrométrico; y que los tiempos necesarios para que se complete la reacción pueden establecerse entre las 12 y 14 h. Para tiempos mayores ya no se observa un crecimiento considerable y esto se debe a que los glóbulos de reserva de monómero se han agotado.

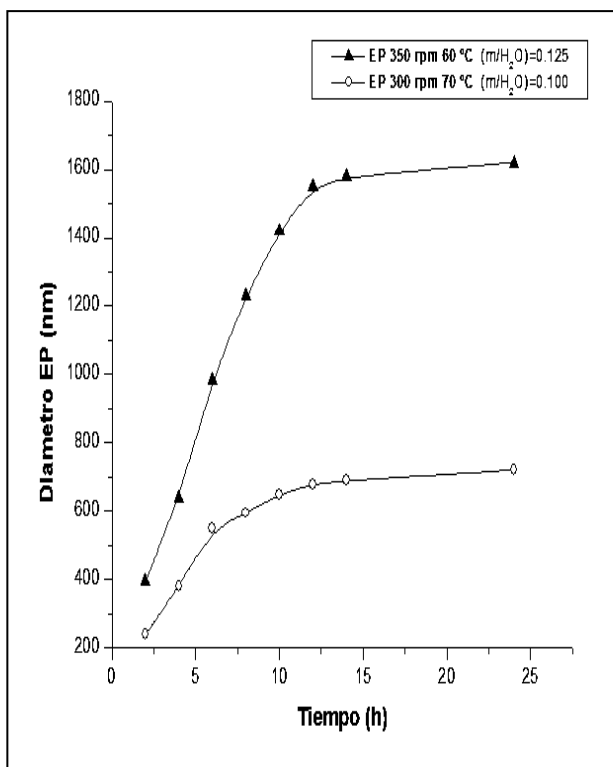


Figura 3.1. Tamaño de las EP en función del tiempo reacción. Proceso de polimerización por emulsión con persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como iniciador.

Una vez establecido lo anterior se preparó un segundo batch de EP siguiendo las mismas condiciones de síntesis y con una duración de la reacción de 12 h. Los resultados obtenidos (figura 3.3) demuestran que son reproducibles al obtenerse EP con un tamaño de 685 ± 25 nm (EP685); es decir, un tamaño muy similar al de la curva y además con variaciones en el diámetro promedio que son de aproximadamente 3% después de una operación de centrifugado, esta característica es importante si se quieren obtener arreglos compactos (fcc), en cuyo caso, las variaciones no deben ser mayores al 8% de acuerdo con lo reportado en [12,20].

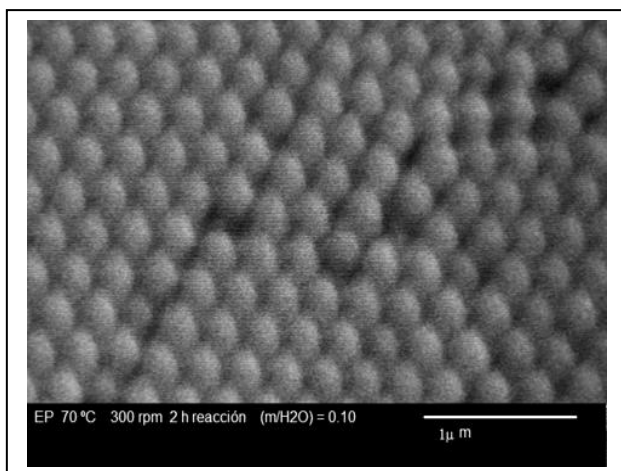


Figura 3.2, Fotomicrografía MEB de las EP240.

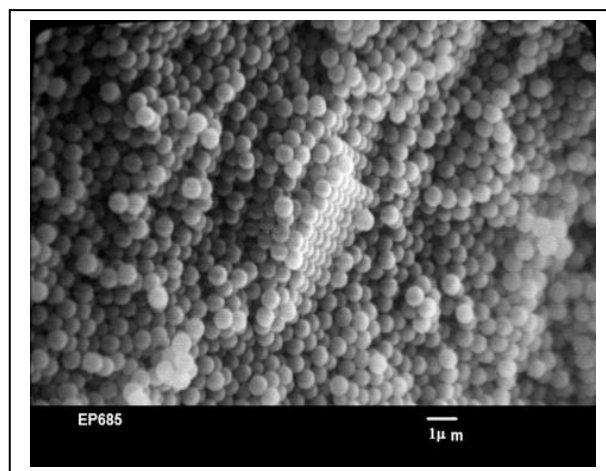


Figura 3.3., Fotomicrografía MEB de las EP685

Cuando se establecieron las condiciones de síntesis de 60 °C, 350 rpm y un relación monómero/agua de 0.125, lo que se pretende es obtener EP de tamaños mayores; los resultados fueron los siguientes. A 2 horas de iniciada la reacción, las EP presentan un tamaño promedio de 395 ± 20 nm, 1580 ± 150 después de 14 h y alcanzan un tamaño máximo de 1620 ± 155 a las 24 h de reacción; el análisis de imágenes reveló que las EP son monodispersas a tiempos de reacción menores a 6 h, con variaciones en el diámetro promedio que va del orden de $\approx 5\%$. Para tiempos mayores, la variación del diámetro aumenta hasta $> 10\%$, lo anterior se atribuye a la nucleación y crecimiento de una segunda generación de partículas del látex.

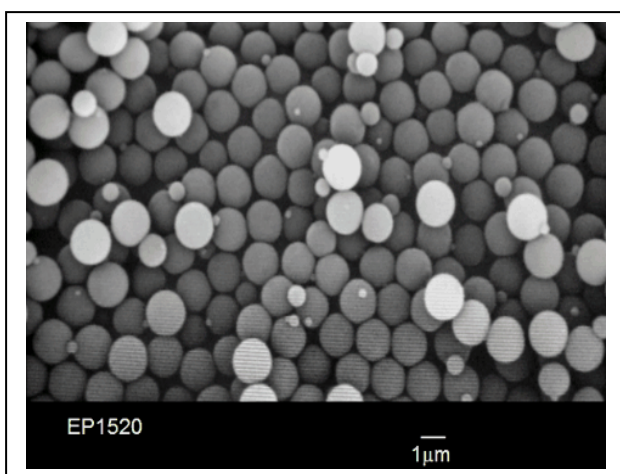


Figura 3.4., Fotomicrografía MEB de las EP1520

Cabe mencionar que las partículas de 1620 nm son considerablemente grandes para un proceso de polimerización por emulsión en una etapa; es decir, sin que se recurra a un sembrado, en cuyo caso, partículas ya preconsolidadas actúan como núcleos de crecimiento.

Al igual que en el caso anterior, se preparó un segundo batch, estableciendo el tiempo de reacción en 12 h; dando como resultado EP con tamaños de 1520 ± 150 nm (EP1520); figura 3.4.

3.2. Oxidos Mixtos (geles)

3.2.1. Mediciones de Potencial Zeta

En la figura 3.5, se presentan las curvas de potencial zeta en función del pH. Se puede observar que las EP no presentan punto isoeléctrico (PIE) y se encuentran negativamente cargadas en todo el rango de pH estudiado. Por otro lado, en las suspensiones de los geles, se observa claramente como el PIE es mayor al incrementar el contenido de alúmina. De igual manera, se observa que las magnitudes de los valores negativos del potencial zeta son mayores para el caso del gel zirconia a pH = 11; estos valores decrecen con el contenido de alúmina. En contraparte a pH = 3, con valores positivos del potencial zeta, los valores mayores se obtuvieron para las muestras con contenidos mayores de alúmina.

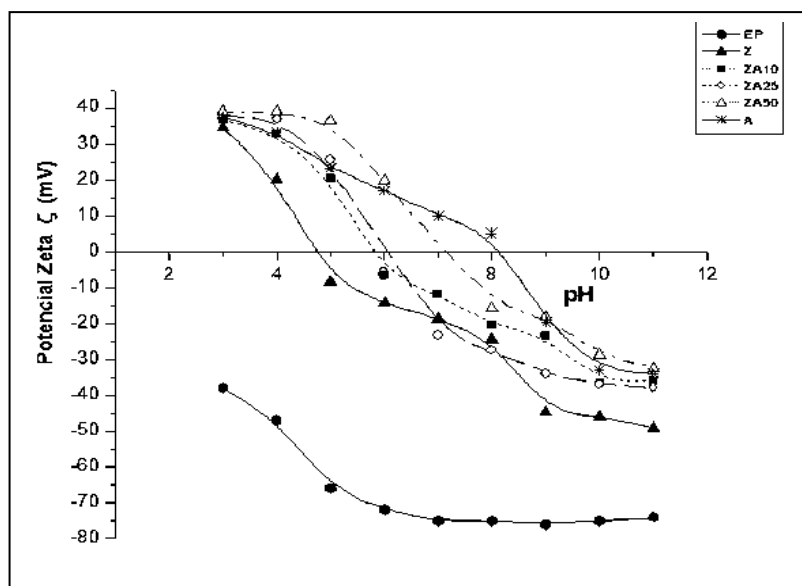


Figura 3.5. Influencia del pH en el potencial Zeta de los diferentes geles.

Para el caso de los geles en sus diferentes composiciones, el comportamiento anterior puede tomarse como un indicativo de la distribución de los componentes en el sistema binario; y de manera más específica de su distribución en la superficie de las partículas coloidales. Dado que los geles de zirconia y alúmina presentan PIE distintos, de ≈ 4.8 y de ≈ 8.4 mV respectivamente, puede asumirse que para el caso del sistema mixto, el valor del punto de carga cero (PCC) tenderá al valor del PIE del componente presente en mayor proporción, teniendo como extremos los valores correspondientes a los sistemas puros.

La figura 3.6, corresponde a los valores graficados del PCC de los geles en función de su contenido de alúmina. Tal como se ha reportado en [51], la relación existente entre el PCC del sistema binario puede describirse por la expresión siguiente:

$$\text{PCC}_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2} = (\text{PIE})_{\text{ZrO}_2} X_{\text{ZrO}_2} + (\text{PIE})_{\text{Al}_2\text{O}_3} X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

Donde, PIE con los puntos isoelectrónicos de las sustancias puras, y X es la fracción molar de los componentes en el sistema mixto.

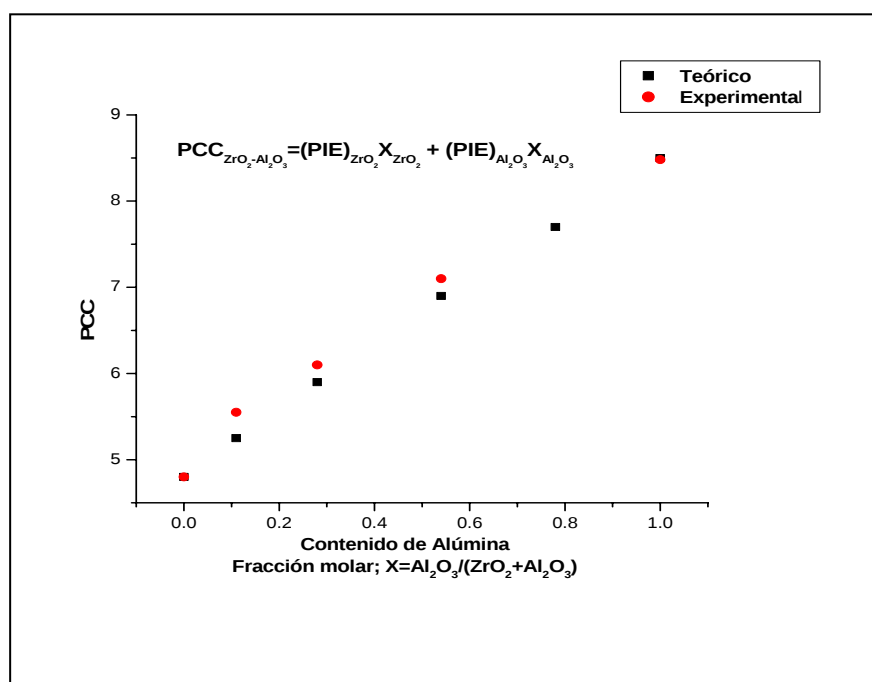


Figura 3.6. PCC de los diferentes geles en función del contenido de alúmina.

La gráfica anterior presenta tanto los valores teóricos como los experimentalmente obtenidos para el PCC; puesto que ambos son muy similares puede argumentarse que los componentes del sistema se encuentran homogéneamente distribuidos en los geles; característica que se atribuye a la ruta de síntesis por sol-gel.

Los termogramas obtenidos por DSC, se presentan en la figura 3.7. Todos los materiales presentan eventos endotérmicos a temperaturas menores de 300 °C; específicamente en las muestras ZA25 y ZA50 dichos eventos se definen claramente en los 75 y 260 °C y corresponden a los procesos de eliminación del agua fisisorbida y deshidroxilación de los geles. El evento exotérmico a 485 °C para la muestra A indica la cristalización de la fase γ -alúmina y no se advierte en el caso de los óxidos mixtos.

En caso del gel de zirconia; se registra un evento exotérmico a 470 °C que corresponde a la cristalización de la fase (m)-ZrO₂ [75]; en los materiales del sistema mixto, dicho evento se presenta alrededor de los 800 °C y la temperatura aumenta en función del contenido de alúmina en el sistema hasta 825 °C en la muestra ZA50. El incremento de la temperatura de cristalización de la (m)-ZrO₂ indica la estabilización de la fase tetragonal por efecto de la adición de alúmina, la cual inhibe el aumento del tamaño de cristal y consecuentemente la transformación de fase. Lo anterior de acuerdo a la hipótesis de Garvie acerca de la diferencia de energía libre entre las fases (t) y (m) de la zirconia [65]. Los resultados del análisis térmico son consistentes con los obtenidos por difracción de rayos-X.

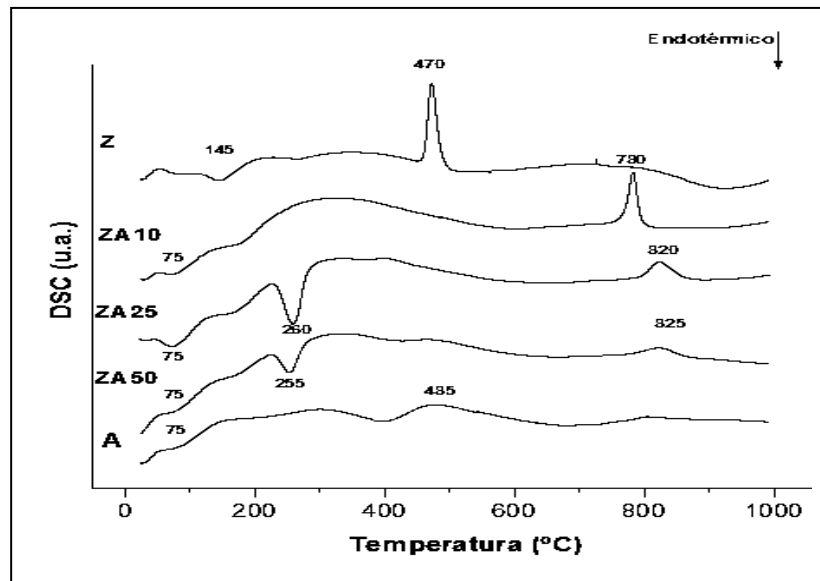


Figura 3.7 Termogramas DSC.

3.3 Estructuras Macroporosas Obtenidas via Infiltración

3.3.1. Arreglos de EP (cristales coloidales)

La operación de centrifugado a 3000 rpm por 0.5 h dio como resultado la formación de arreglos compactos de las EP; en base a lo reportado por la literatura [26], asumiendo la formación de un arreglo fcc para un modelo de esferas duras; se identificaron los planos (111) y (100) del empaquetamiento compacto. La figura 3.8 muestra el plano (111) del arreglo obtenido usando las EP685. Los arreglos fcc no fueron identificados en el centrifugado de las EP1520 esto se atribuyó a la polidispersión del látex; puesto que aún después de 3 ciclos de centrifugado y redispersión (sección 2.4) las variaciones en el diámetro promedio son de $\approx 10\%$.

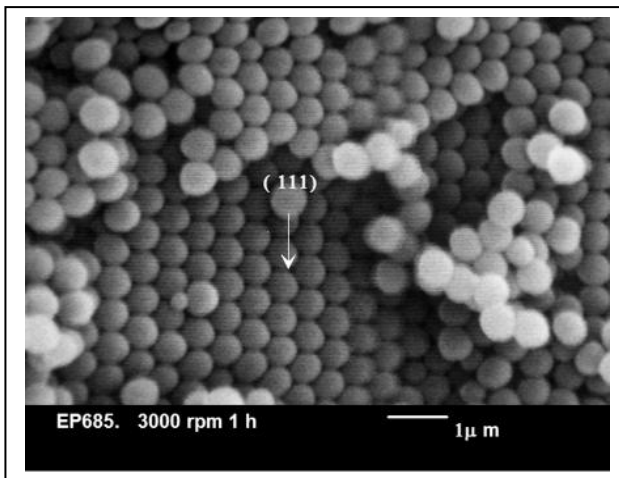


Figura 3.8., Fotomicrografía MEB del arreglo compacto (fcc) de las EP685. En ella se identifica el plano (111).

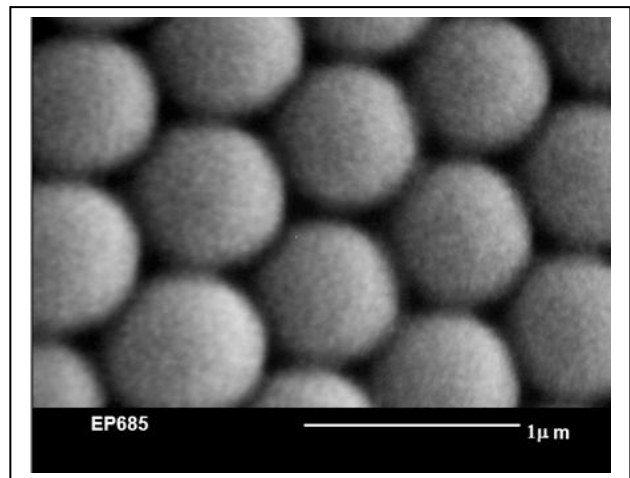


Figura 3.9, Fotomicrografía MEB de las EP685.

3.3.2. Materiales calcinados y formación de las estructuras macroporosas

Las fotomicrografías de MEB de los materiales cerámicos, figuras 3.11 a la 3.15, muestran una estructura macroporosa abierta, interconectada y bien definida. El diámetro promedio de poro es de 425 ± 25 nm, lo cual corresponde a aproximadamente el 65% el diámetro de la EP685 utilizada como templante. Las paredes de los poros tienen dimensiones de 135 ± 20 nm. Tomando en cuenta esta contracción que presenta el material, es posible sintetizar materiales controlando el tamaño de poro en la estructura final, variando el tamaño de las EP que se utilicen como templante. De esta manera pueden diseñarse soportes catalíticos y catalizadores con textura controlada; o bien membranas catalíticas para gases con alta permeabilidad para el transporte del flujo gaseoso.

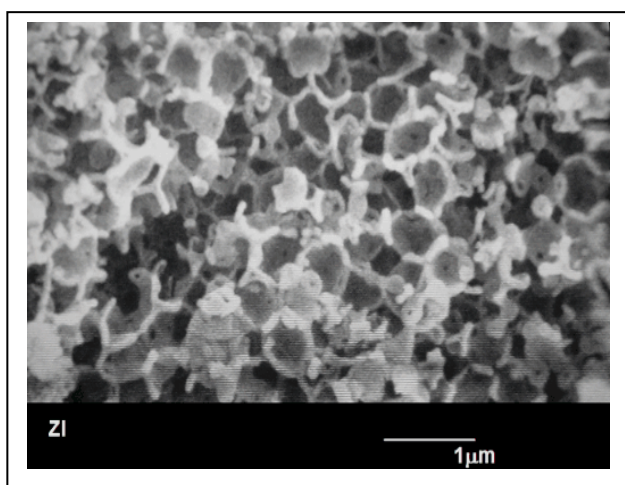


Figura 3.10. Estructura porosa obtenida en la zirconia.

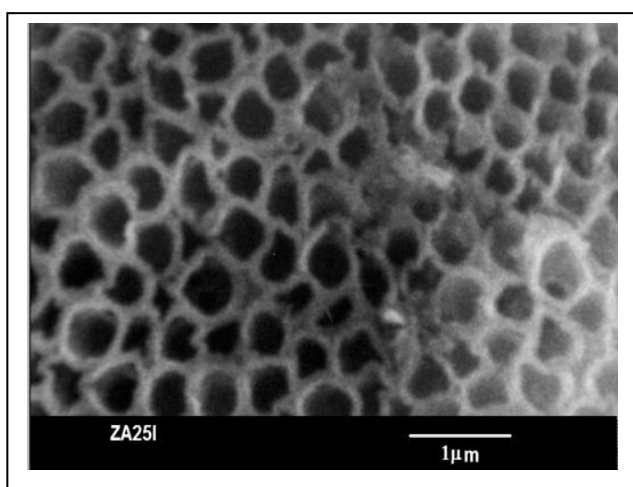


Figura 11. Morfología de la muestra ZA25I.

La morfología de la estructura porosa obtenida en el material ZI (Figura 3.10), difiere de las otras muestras de la serie. Se observa una mayor cantidad de defectos en el ordenamiento y periodicidad de la estructura porosa.

Se observan poros menos definidos, con paredes de poro de espesores de 75 ± 10 nm, menores que en el caso de los óxidos mixtos.

Los muestras de los óxidos mixtos presentan estructuras porosas ordenadas e interconectadas en tres dimensiones (fig 3.13); este tipo de estructuras macroporosas, se espera reduzca los problemas difusionales de los reactivos a través del sólido y eficiente los procesos catalíticos.

En figura 3.12, puede observarse que la porosidad es homogénea en todo el sólido.

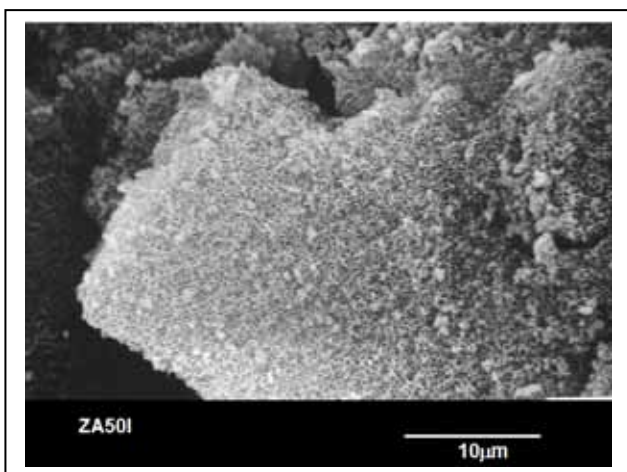


Figura 3.12. Estructura porosa obtenida en el material ZA50I.

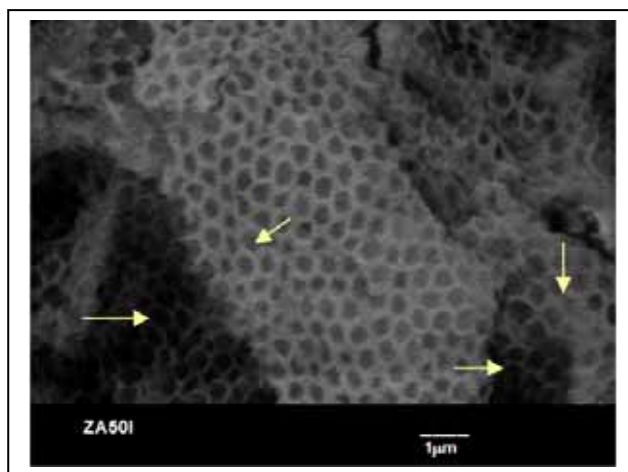


Figura 3.13. Estructura porosa interconectada en 3D.

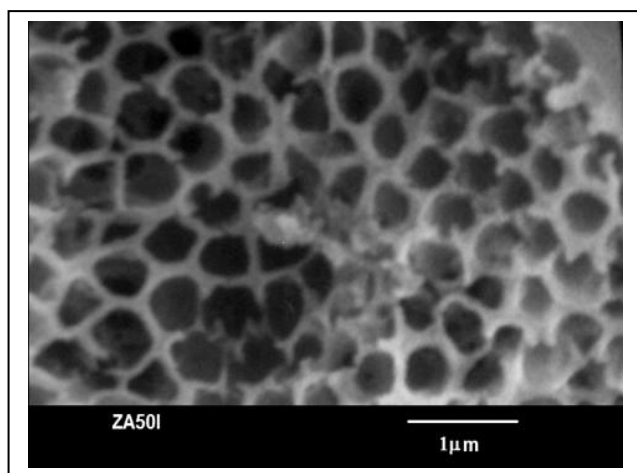


Figura 3.14. La morfología de la estructura porosa obtenida en los óxidos mixtos.

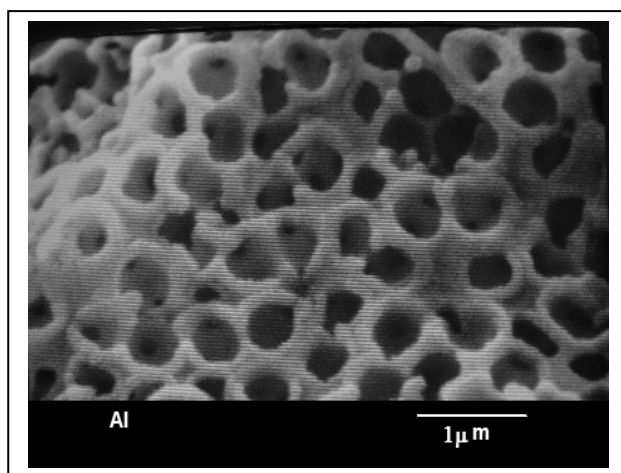


Figura 3.15. Macroporosidad interconectada. Muestra AI.

Los materiales obtenidos por infiltración utilizando las EP1520 como agente formador de poro, presentan microestructuras con tamaño de poros de $\approx 980 \pm 160$ nm interconectados con poros mas pequeños y de forma irregular (diámetro < 400 nm). La contracción de la estructura es del mismo orden que para el caso de las muestras obtenidas utilizando EP685 ($\approx 35\%$) .

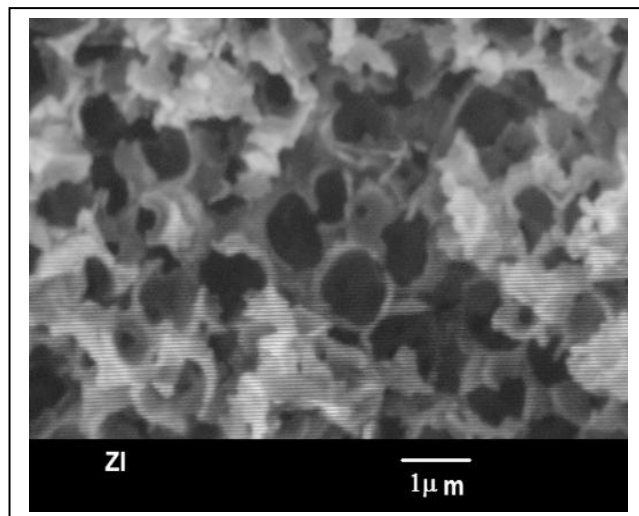


Figura 3.16. La morfología de la estructura porosa obtenida en este material difiere de las muestras de la serie al presentar una mayor cantidad de defectos.

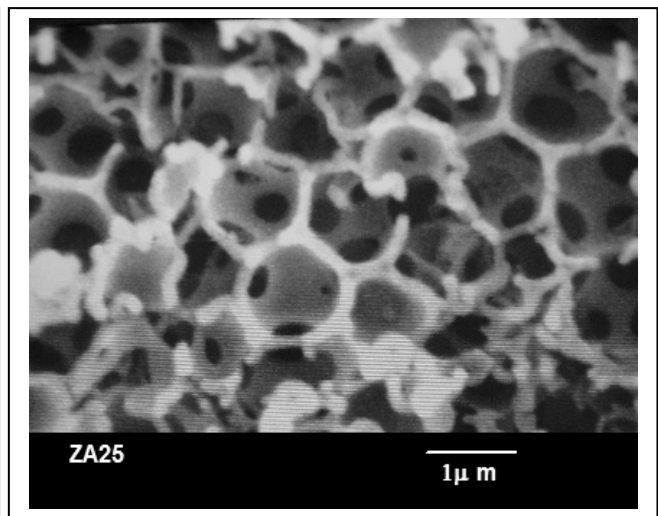


Figura 3.17. Óxidos mixtos obtenidos usando EP1520 como templante.

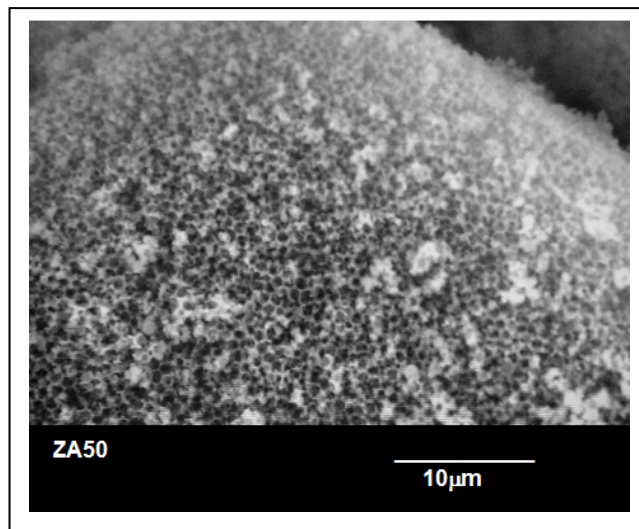


Figura 3.18. La porosidad obtenida es homogénea en todo el material.

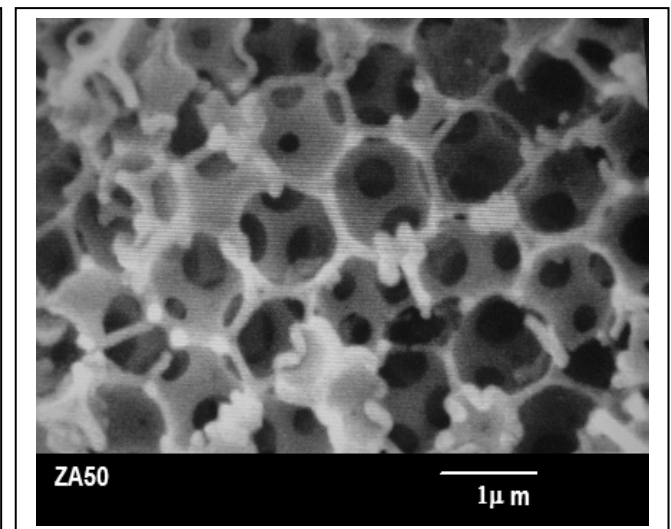


Figura 3.19. Óxidos mixtos obtenidos usando EP1520 como templante.

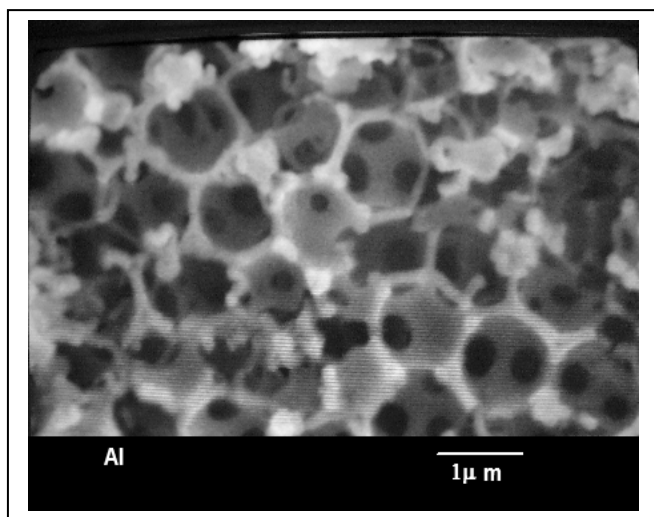


Figura 3.20. Alúmina macroporosa.

En esta serie de muestras, no se observa un ordenamiento en los poros; esto se atribuye a que el empaquetamiento de las EP1520 no es compacto debido a la polidispersión en el tamaño de las esferas.

La muestra correspondiente a la zirconia pura (Fig. 3.16) expone una mayor cantidad de defectos en la estructura porosa.

Los resultados del análisis químico realizado por vía húmeda, se presentan en la tabla 3.1. Los valores obtenidos experimentalmente son muy cercanos a los estequiométricamente calculados.

La determinación de carbón total presente en la muestras como resultado de la calcinación del templante orgánico se llevó a cabo por la técnica de Coulometria. Los resultados indican la completa eliminación del templante, ya que los contenidos de carbón total fueron menores al 1 % en peso para todas las muestras.

Tabla 3.1. Resultados del análisis químico realizado por vía húmeda para las muestras infiltradas y calcinadas a 550°C.

Muestra	% peso del elemento		Relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	
	Al	Zr	estequiométrica	experimental
ZI	0	73.4	-	-
ZA10I	5.8	65.8	0.11	0.12
ZA25I	14.5	53.7	0.33	0.37
ZA50I	26.9	36.4	1.0	1.03
AI		0	-	-

Los difractogramas correspondientes a la serie de muestras infiltradas utilizando EP685 se presentan en la figura 3.21. El difractograma de la muestra ZI presenta las reflexiones características de las fases tetragonal (t) y monoclinica (m) de la zirconia.

En los difractogramas de los de óxidos mixtos; muestras AZ10I, AZ25I y AZ50I solo se observa un pico muy ancho alrededor de 30° en 2θ que corresponde a la reflexión de mayor intensidad de la zirconia tetragonal evidenciando una cristalización incipiente; el tamaño de cristal calculado por la formula de Debye-Scherrer considerando la reflexión (111) es de 8 nm. En lo que respecta a la muestra AI, se identificaron las reflexiones de la fase γ -alúmina.

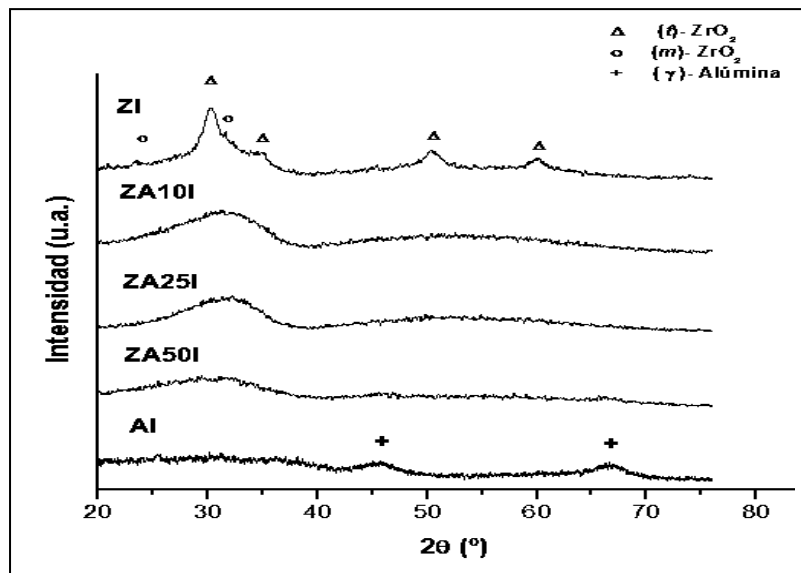


Figura 3.21. Difractogramas de los compuestos infiltrados y calcinados a 550 °C por 4 h.

La figura 3.22 contiene los espectros FT-IR de las muestras infiltradas y calcinadas a 550 °C; todas ellas presentan bandas ubicadas a 3430 y 1630 cm^{-1} , las cuales son asignadas a la vibración del enlace O-H del agua fisisorbida y de los grupos OH residuales. La banda a 494 y las ubicadas a 744, 576, y 416 cm^{-1} en la muestra Z son características de las vibraciones Zr-O de las fases (t) y (m) de la zirconia [76]. En la muestra ZA10, las bandas a 416, 494 y 744 cm^{-1} no se observan; estos datos al igual que los resultados obtenidos por DRX hacen mención de la cristalización incipiente de la zirconia. En las muestras ZA10, ZA25 y ZA50, las bandas de la alúmina están presentes a 1400, 1034 y 563 cm^{-1} . La banda a 576 cm^{-1} presente en Z y característica de la (m) zirconia se ubica a 600 cm^{-1} en las muestras ZA10 y ZA25; aunado a esto, en los espectros de las muestras del sistema binario; es decir, en los óxidos mixtos se observa una tendencia; conforme la concentración de la alúmina incrementa, la intensidad de estas bandas decrece hasta formar dos bandas muy anchas localizadas a 1040 y 530 cm^{-1} en la muestra ZA50, respectivamente. La última de ellas, 530 cm^{-1} puede explicarse por la contribución relativa de dos bandas, la de 494 cm^{-1} de la (t) ZrO_2 y la otra a 563 cm^{-1} que corresponde a la alúmina.

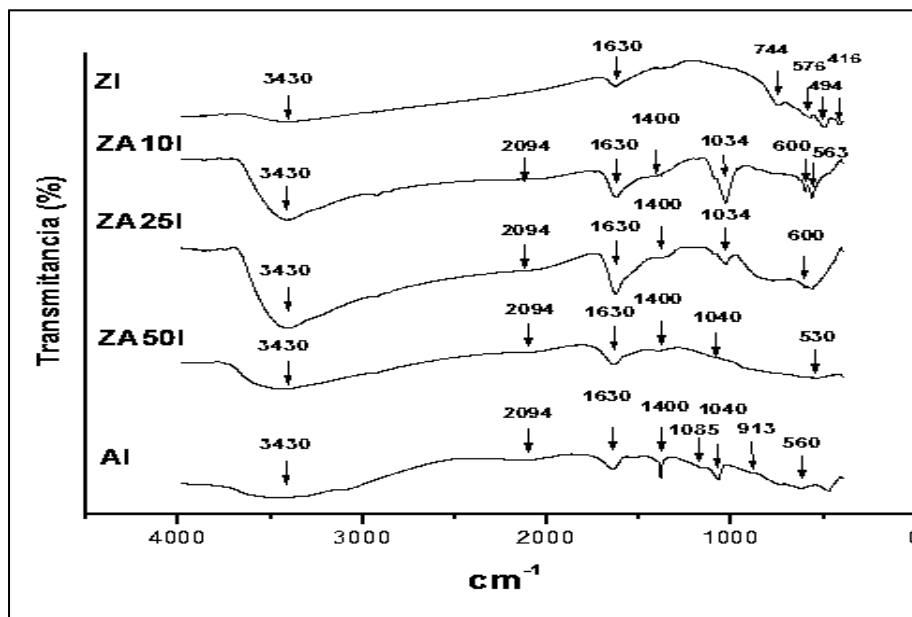


Figura 3.22. Espectros de FT-IR de las muestras infiltradas y calcinadas a 550 °C.

De acuerdo a lo reportado [52], una banda ubicada a 2096 cm^{-1} está relacionada con la existencia de enlace Zr-O-Al. Sin embargo en el presente estudio la existencia de esta banda en los espectros

de los óxidos mixtos no es clara y esta señal también se observa en la muestra Al, lo cual sugiere que esta vibración no es exclusiva del enlace Zr-O-Al del sistema mixto.

Las estructuras obtenidas para la muestra ZI presentan una porosidad menos definida. La incidencia de una mayor cantidad de defectos en el ordenamiento y periodicidad de la estructura porosa es observada y se atribuyó a dos causas; la primera de ellas es la concentración de la solución precursora infiltrada. Cuando se sigue la ruta de infiltración en la obtención de estructuras macroporosas, el espesor y características de las paredes de los poros puede controlarse en relación a la concentración del sol infiltrado; un aumento en dicha concentración da lugar a la obtención de estructuras con paredes de poro mas gruesas, y concentraciones menores a paredes más delgadas. Si se utilizan concentraciones demasiado bajas la estructura puede no formarse o bién ser tan delgada que colapse durante la calcinación. En un estudio reciente Shi Li et al [27], determinaron como la concentración óptima para la obtención de estructuras porosas y ordenadas de ZrO_2 , utilizando como precursor $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, una concentración del sol de entre 1.3 y 1.6 M. En el presente estudio las concentraciones utilizadas fueron de 1 M. En lo que respecta a la segunda causal, se atribuyo a la cristalización del material. Según lo reportado por C. Verissimo [29], se a observado que para algunos sistemas, la cristalización del material da lugar a la presencia de defectos en las estructuras macroporosas y eventualmente a su destrucción. En nuestro material de estudio, y en específico la muestra ZI cristaliza a las temperaturas de estudio, y aunado a esto, la zirconia presenta a 470 °C (los resultados de DSC), una transformación de fase (t)-zirconia a (m)-zirconia; donde dicha transformación implica un cambio en volumen de $\approx 4-5 \%$.

Con el fin de corroborar esta segunda hipótesis, la muestra ZI fue calcinada nuevamente a 700 °C durante 4 h. El difractograma de rayos-X obtenido presenta las reflexiones correspondientes a la fase (m)-zirconia (figura 3.23). La fracción de la zirconia que permanece en fase tetragonal se determinó empleando la siguiente ecuación [58]:

$$\% (ZrO_2)_m = [(I(111)_m + I(11\bar{1})_m) / (I(111)_t + I(111)_m + I(11\bar{1})_m)] \times 100$$

donde $I(111)_t$, $I(111)_m$ y $(11\bar{1})_m$ son las intensidades integradas de los planos (111) zirconia tetragonal (t), (111) zirconia monoclinica y $(11\bar{1})$ zirconia monoclnica respectivamente.

La fracción de (m)-zirconia calculada es del 75%; con un tamaño de cristal de 28 nm; este último cálculo se hizo utilizando la formula de Debye-Scherrer y considerando las reflexiones (11 $\bar{1}$) y (111) de la (m)-ZrO₂.

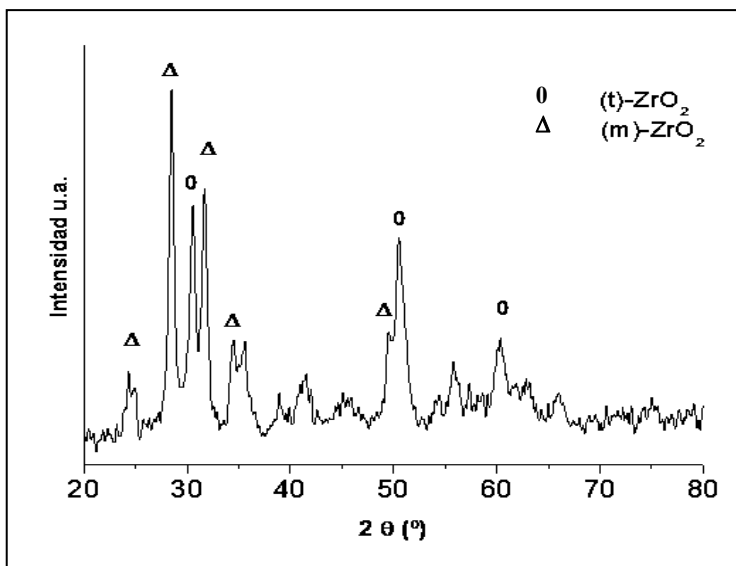


Figura 3.23, Difractograma de la muestra ZI, infiltrada y calcinada a 700 °C por 4 h.

Las fotomicrografías de MEB, para la muestra ZI calcinada a 550 °C y después del tratamiento térmico a 700 °C por 4 h, indican que el aumento en el tamaño de cristal y la transformación de fase de (t)-zirconia a (m)-zirconia contribuye a la presencia de defectos en la estructura y al colapso de la misma (Figuras 3.24 y 3.25).

Para el caso de las muestras del sistema mixto, este fenómeno no se presenta puesto que la fase (t)-zirconia se estabiliza por efecto de la adición de la alúmina hasta temperaturas de $\approx$ 820 °C tal y como lo mostraron los resultados de DSC y DRX.

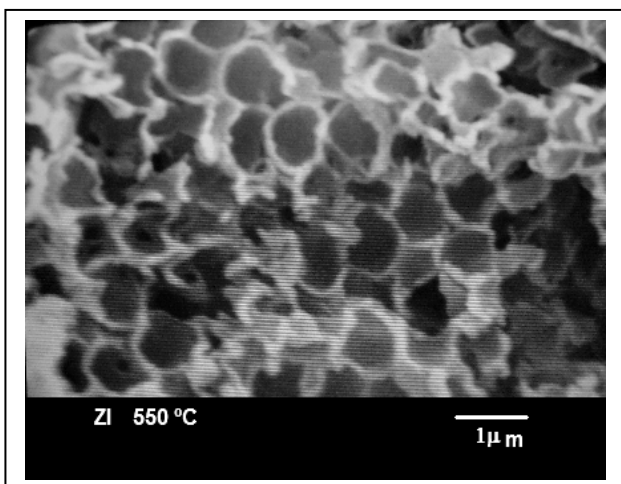


Figura 3.24. Estructura porosa de la zirconia; calcinada a 550 °C.

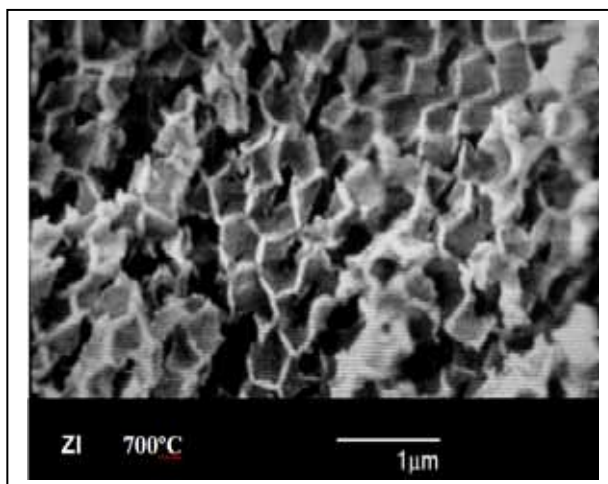


Figura 3.25. Estructura porosa de la zirconia; posterior al tratamiento térmico a 700 °C durante 4 h.

En la evaluación de las características texturales de los materiales, se obtuvo lo siguiente. La tabla 3.2, muestra el área específica determinada por el método BET para la serie de muestras infiltradas. El diámetro promedio y volumen de poro calculados por el método BJH en desorción también son presentados. Los valores de área específica reflejan el efecto de la promoción textural de la alúmina; los valores de área son mayores para las muestras del sistema mixto y aumentan en relación al contenido de alúmina. Cabe mencionar que los valores de área obtenidos para la zirconia son considerablemente altos en relación a lo reportado en otros estudios [27].

Tabla 3.2. Características texturales de los materiales sintetizados.

Muestra	S_{BET} (m ² /g) 550 °C	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de Poro (nm)	Contenido de Alúmina	
				%peso	Fracción molar $X=Al_2O_3/(ZrO_2+Al_2O_3)$
ZI	92	0.28	11.41	0	0
ZA10I	116	0.18	4.98	10	0.11
ZA25I	160	0.15	3.52	25	0.28
ZA50I	186	0.11	5.37	50	0.54
AI	287	0.45	6.64	100	1

La zirconia (muestra ZI), presento una isoterma de adsorción tipo III y un rizo de histéresis tipo H3 según la clasificación de la IUPAC. Por su parte, los óxidos mixtos y la alúmina correspondientes a las muestras ZA10I, ZA25I y AI, presentaron isotermas de adsorción tipo IV la cual es típica de materiales mesoporosos, así como rizos de histéresis tipo H2 también característicos de materiales mesoporosos, pero en este caso con estructuras más complejas a menudo desordenadas y con morfologías de poro que no están bien definidas (figuras 3.26 a 3.30).

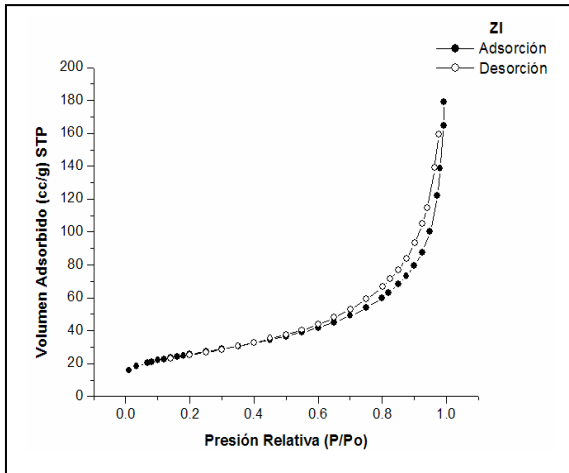


Figura 3.26. Isotherma de sorción de la muestra ZI.

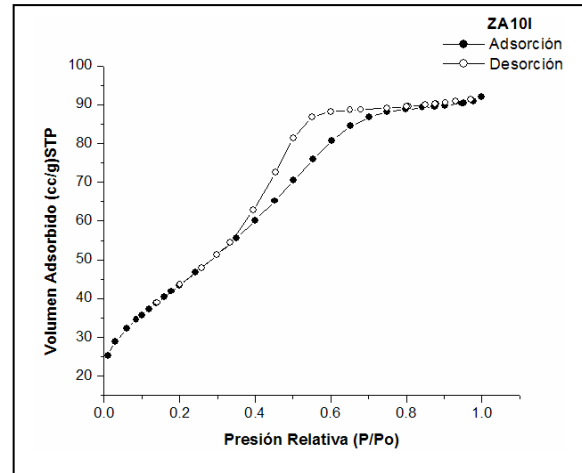


Figura 3.27. Isotherma de sorción de la muestra ZA10I.

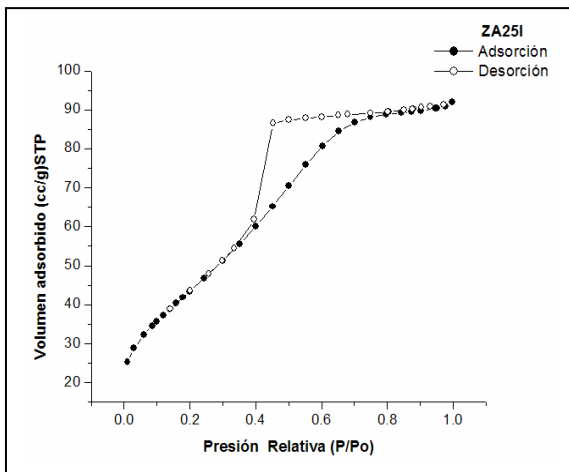


Figura 3.28. Isotherma de sorción de la muestra ZA25I

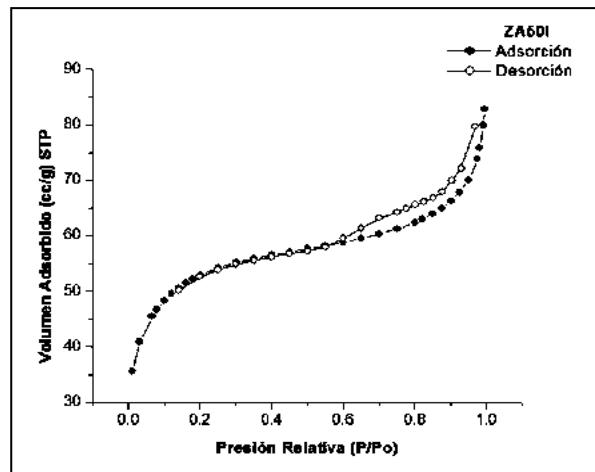


Figura 3.29. Isotherma de sorción de la muestra ZA50I.

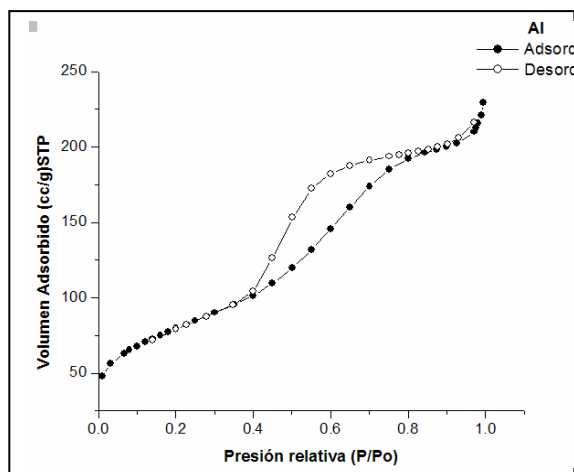


Figura 3.30. Isotherma de sorción de la muestra AI.

Finalmente el óxido mixto ZA50I (fig.3.29) difiere de las demás muestras del sistema binario; en este caso el material presento una isoterma de adsorción tipo II y un rizo de histéresis tipo H3. Las isothermas de este tipo son generalmente obtenidas para el caso de materiales no porosos o bien materiales macroporosos como es nuestro caso.

3.4. Estructuras Macroporosas obtenidas via Procesamiento Coloidal

El análisis de las curvas de potencial zeta contra pH para las diferentes suspensiones, revela la presencia de dos regiones en cuyos valores de pH las suspensiones son electrocinéticamente estables. Las dos regiones; nombradas como **a** y **b** respectivamente (fig.3.31), presentan los valores de potencial zeta máximos y entonces, se adecuan a las condiciones necesarias para la obtención de los materiales porosos siguiendo dos diferentes mecanismos: heterocoagulación y el que en el presente estudio nombraremos como evaporación.

En la síntesis de las muestras vía procesamiento coloidal solamente fueron utilizadas EP685.

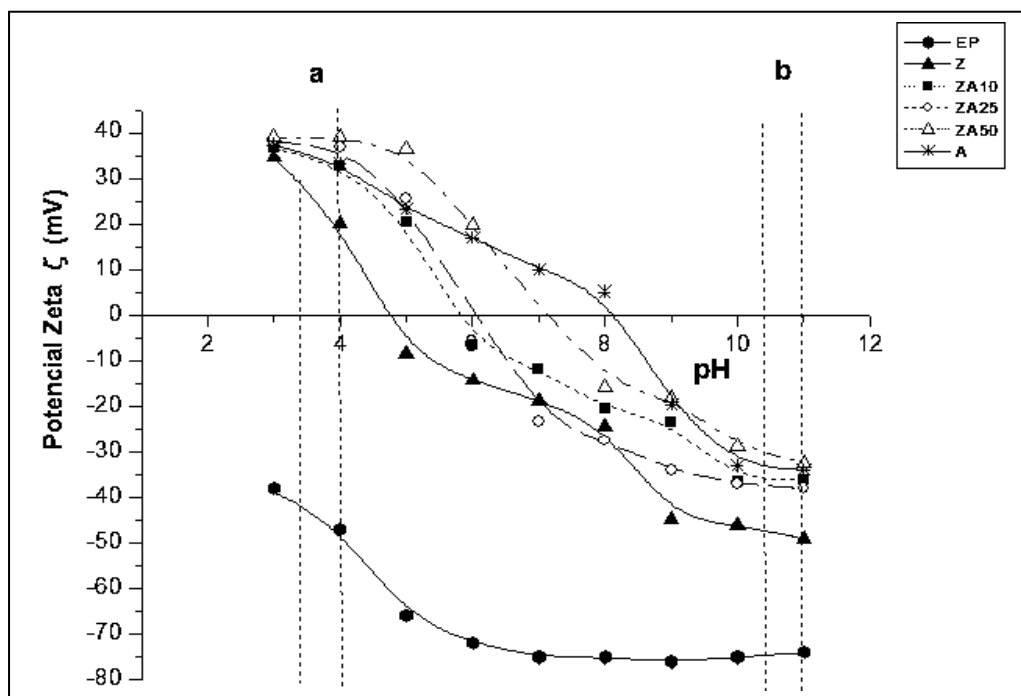


Figura 3.31. Se muestran las curvas de potencial-Z contra pH; las dos regiones indicadas corresponden a las condiciones de pH establecidas para la síntesis; en la región ácida, **a** y la otra en la región básica **b**.

En la región **a** dado que las partículas poliméricas y los geles presentan cargas opuestas, se pretende se pueda dar lugar a la formación de estructuras *core-shell*, en donde las partículas de gel recubran la superficie de las EP como resultado de la atracción electrostática; i.e., via heterocoagulación. Los valores de potencial-Z de los diferentes geles en suspensión en condiciones ácidas se muestran en la tabla 3.3. La representación esquemática de la síntesis de los materiales macroporosa se presenta en la figura 3.32.

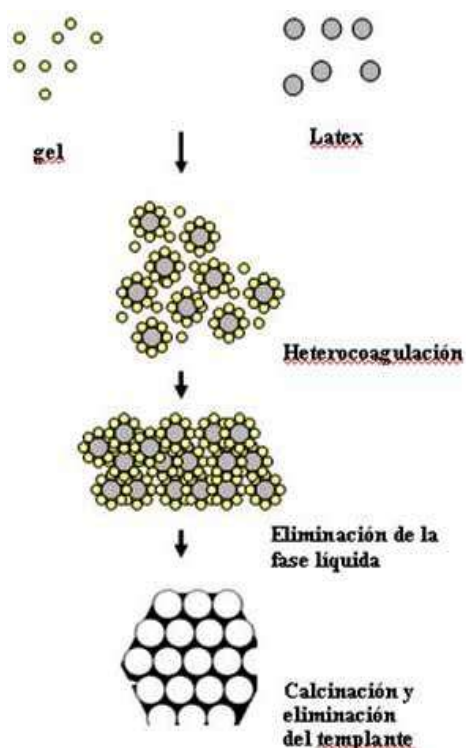


Tabla 3.3. Valores de potencial Zeta.

Muestra	Potencial-Zeta (mV)		Potencial-Zeta (mV) (pH =11)
	(pH= 3.5)	(pH= 4)	
Z	27.5		-49
ZA10		32.8	-36
ZA25		37.0	-38
ZA50		36.3	-32.4
A		40	-36
PS	-42	-47	-74

Figura 3.32. Formación de la estructura porosa por el mecanismo de heterocoagulación.

En lo que respecta a la región **b**, los valores de potencial-Z de igual manera indican se tiene un suspensión electrocinéticamente estable; en este caso los diferentes geles en suspensión y el agente templante presentan valores de potencial-Z negativos y mayores a $|30| \text{ mV}$ condiciones adecuadas para seguir la ruta de síntesis de materiales macroporosos reportada por Xiaodong Wang et al., [7]. Dicha metodología se basa en la evaporación de la fase líquida de una suspensión estable conformada por las partículas de gel y el templante; la evaporación lenta promueve la formación del arreglo de las EP, en cuyos intersticios queda localizado el gel formando así un cuerpo compacto, la calcinación posterior dará lugar a la eliminación del templante generando la estructura porosa. La representación esquemática de la síntesis de los materiales macroporosos se presenta en la figura 3.33.

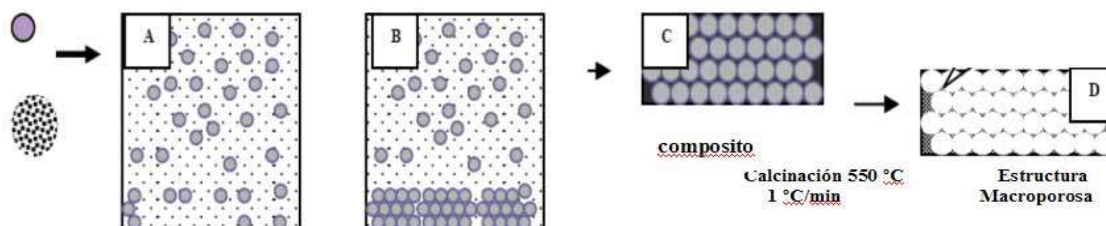


Figura 3.33. Síntesis por evaporación: (a) Las suspensiones coloidales de las EP y el gel son estables y presentan cargas superficiales del mismo signo, (b) formación de arreglos compactos, (c) material compuesto, (d) el templante se elimina por calcinación, dando lugar a la estructura porosa.

3.4.1. Estructuras Obtenidas por Heterocoagulación

Las muestras sintetizadas por esta ruta (región **a** en la fig.3.31) no presentan estructura macroporosa abierta. Esto se atribuye a que una vez formadas las estructuras *core-shell*, resultado de las fuertes atracciones electrostáticas entre las EP y el gel; no se da lugar a que se generen puntos de contacto entre las EP durante las operaciones de filtración y entonces se obtiene la estructura cerrada.

En vista de los resultados obtenidos, se decidió no profundizar con la caracterización de esta serie de materiales. Las imágenes obtenidas al MEB se presentan en las figuras 3.34. a 3.37.

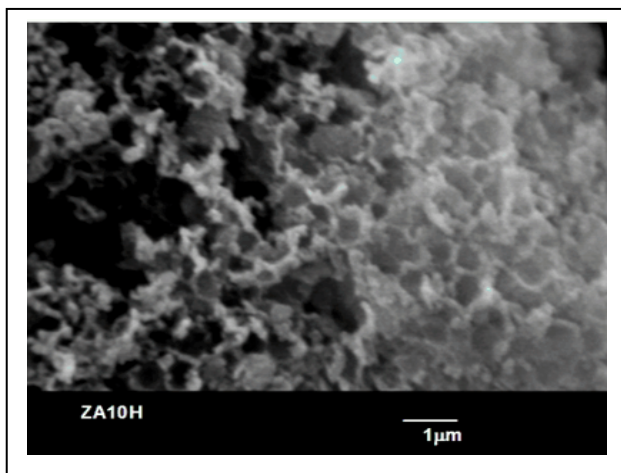


Figura 3.34. Estructura obtenida por heterocoagulación; muestra ZA10H.

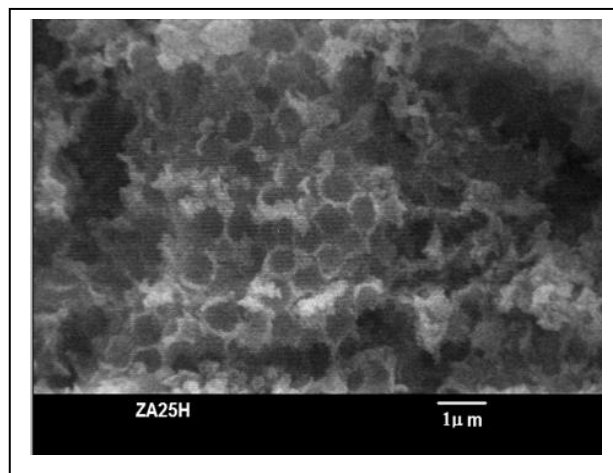


Figura 3.35 .Porosidad cerrada; muestra ZA25H.

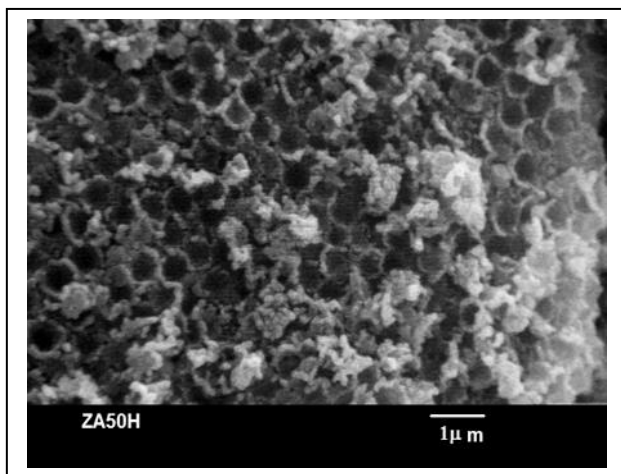


Figura 3.36. Estructura macroporosa cerrada; muestra ZA50H.

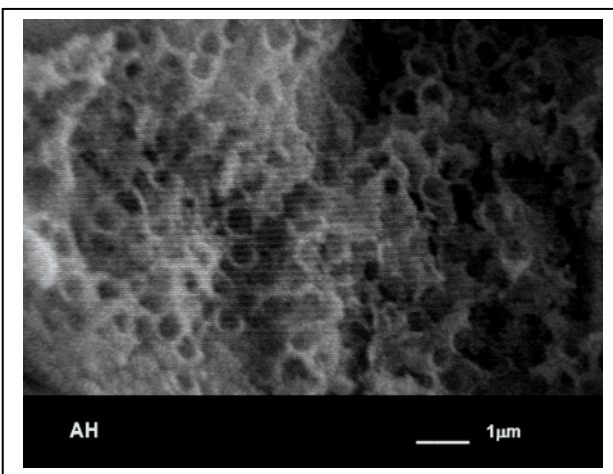


Figura 3.37. Porosidad cerrada obtenida por heterocoagulación; muestra AH.

3.4.2. Estructuras macroporosas obtenidas por Evaporación

Las imágenes de MEB muestran al igual que en las estructuras obtenidas por infiltración, una estructura macroporosa ordenada e interconectada; las fotomicrografías muestran el efecto de la composición en la morfología de la estructura porosa. El incremento en el contenido de alúmina da como resultado una porosidad mas abierta y mejor definida. En lo que respecta a la muestra ZE, no se logro obtener estructuras macroporosas.

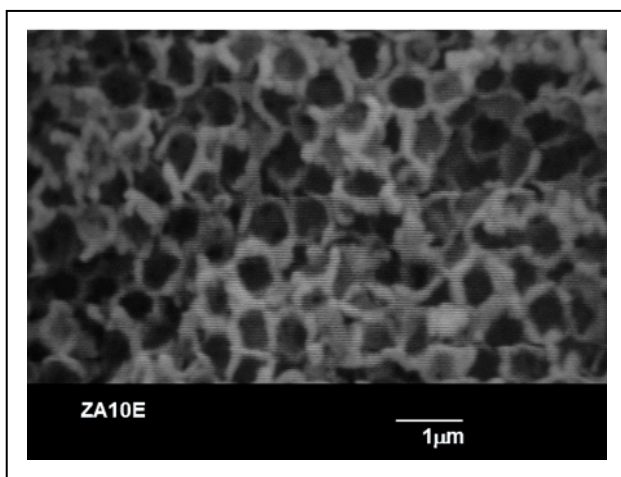


Figura 3.38. Estructura macroporosa de la muestra ZA10E.

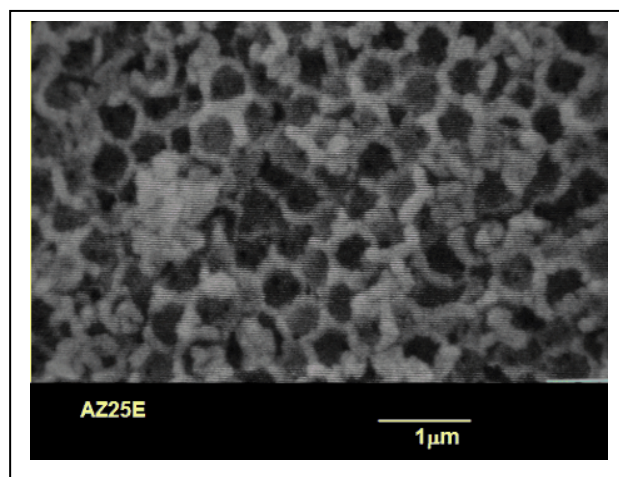


Figura 3.39. Estructura macroporosa de la muestra ZA25E.

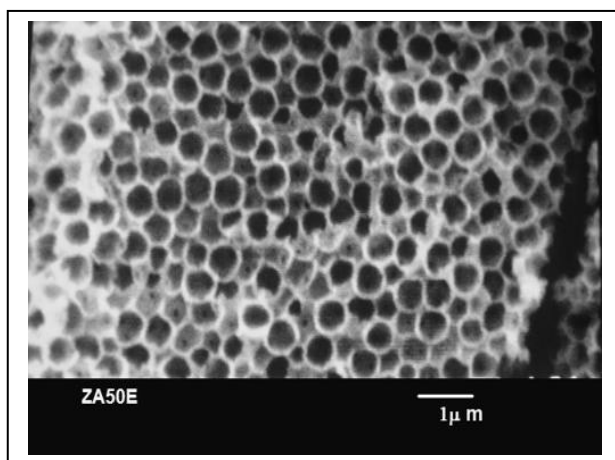


Figura 3.40. Estructura macroporosa de la muestra ZA50E.

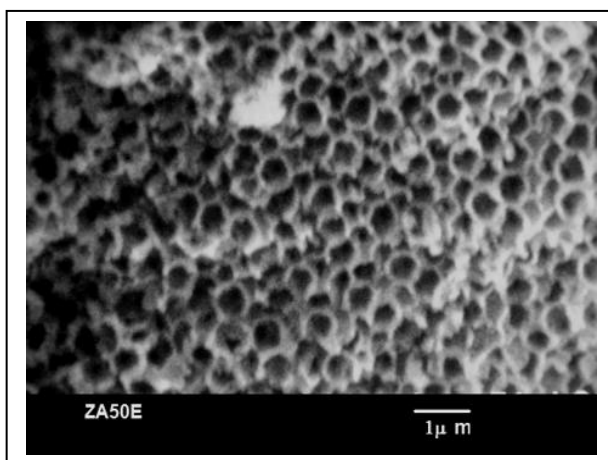
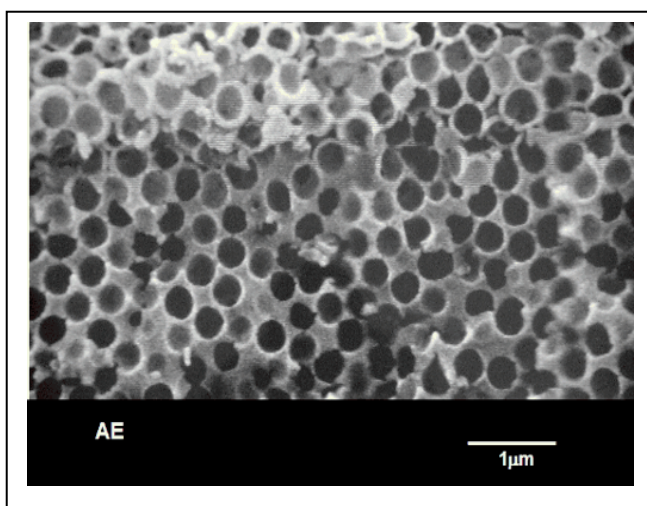


Figura 3.41. Estructura macroporosa de la muestra ZA50E.



Al igual que en los materiales sintetizados por infiltración, las estructuras porosas presentan una contracción de $\approx 35\%$; no obstante, las paredes de estos materiales macroporos tienen dimensiones mayores, del orden de 150 ± 30 nm.

Los poros están interconectados y presentan un tamaño promedio de 435 ± 55 nm.

Figura 3.42. Estructuras macroporosas. Muestra AE.

Los difractogramas de rayos-X para las muestras obtenidas por evaporación se muestran en la figura 3.43. Para el caso de la alúmina se observan las reflexiones correspondientes a la fase γ -alúmina. La zirconia pura presenta las reflexiones características de la fase tetragonal. Las muestras de óxidos mixtos son materiales amorfos.

De igual manera, los resultados de FT-IR, se muestran en la figura 3.44. No se observan diferencias significativas en relación a las muestras sintetizadas por infiltración. Las bandas ubicadas a 1096 cm^{-1} en las muestras ZA50E y AE, corresponden a la vibración Al-O.

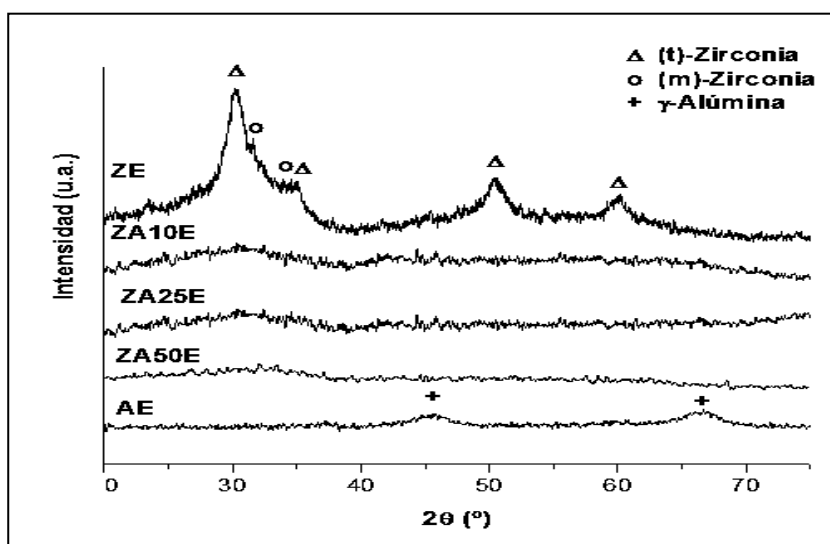


Figura 3.43. Difractogramas de los compuestos obtenidos vía procesamiento coloidal y calcinados a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h.

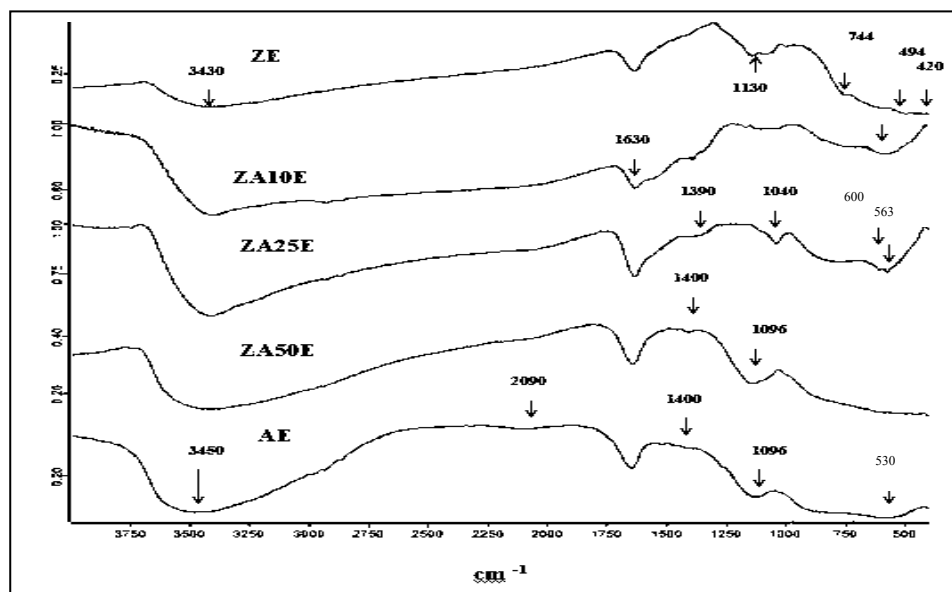


Figura 3.44. Espectros de FT-IR de las muestras obtenidas via procesamiento coloidal y calcinadas a 550 °C.

Los valores de área específica para la serie de muestras sintetizadas via procesamiento coloidal fueron determinados por el método BET (en un punto). Como se esperaba, los valores son mayores para las muestras del sistema mixto y aumentan en relación al contenido de alúmina. El efecto de la alúmina como promotor textural sobre la zirconia se hace evidente.

Tabla 3.4. Área específica de las diferentes muestras obtenidas via procesamiento coloidal.

Muestra	S_{BET} (m ² /g) 550 °C	Contenido de Alúmina	
		%peso	Fracción molar $X=Al_2O_3/(ZrO_2+Al_2O_3)$
Z	87	0	0
ZA10E	112	10	0.11
ZA25E	147	25	0.28
ZA50E	196	50	0.54
AE	274	100	1

Conclusiones

1. Se sintetizaron esferas de poliestireno monodispersas por el proceso de polimerización por emulsión sin uso de surfactantes.
Controlando las condiciones de síntesis; tales como tiempos de reacción, temperatura, velocidad de agitación y relación monómero/agua, es posible obtener tamaños de partícula en el rango de 200 nm a 1520 nm, siguiendo el proceso de emulsión en una sola etapa.
2. Se pueden obtener polvos de óxidos mixtos meso-macroporosos con el sistema binario $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ vía procesamiento sol-gel y el uso de EP como agentes templantes.
3. Se estudiaron tres rutas de síntesis para la obtención de materiales macroporosos, denominadas en este estudio como infiltración, evaporación y heterocoagulación. Los mejores resultados fueron obtenidos en los materiales fabricados por procesamiento coloidal siguiendo las técnicas de evaporación e infiltración; dichos materiales presentan microestructuras macroporosas con paredes de dimensiones de entre; ambas con porosidad abierta e interconectada en tres dimensiones. Por otra parte, los materiales obtenidos por heterocoagulación presentan porosidad abierta pero no interconectada.
4. Las rutas de síntesis presentadas dan como resultado la obtención de estructuras macroporosas bien definidas, con morfología y tamaño de poro que pueden ser controladas en relación al tamaño del agente templante usado y considerando la contracción de la estructura estimada en un 35%. De esta manera pueden diseñarse soportes catalíticos y catalizadores con textura controlada; o bien membranas para procesos de separación.

5. La contracción de la estructura, la cristalización y las transformaciones de fase que tienen lugar durante el proceso de calcinación da como resultado estructuras porosas más desordenadas, así como un eventual colapso de la misma. Lo mencionado anteriormente se vio reflejado en la muestra de zirconia pura, cuyo caso la cristalización de la fase monoclinica afecto el ordenamiento poroso; caso contrario, en los materiales del sistema mixto, transformación de fase de la (t)-zirconia a (m)-zirconia se ve inhibida por efecto de la adición de alúmina; dando lugar a estructuras macroporosas más estables térmicamente.
6. Los materiales sintetizados combinan las excelentes propiedades químicas y de estabilidad térmica del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un área específica alta y las características texturales demandadas en aplicaciones catalíticas. Las características de las estructuras macroporosas integradas a su vez con paredes mesoporosas, de estos materiales, los hacen candidatos para reducir problemas difusionales de los reactivos a través del sólido haciéndolos más eficientes en su aplicación en procesos catalíticos.

Referencias

1. K. Ishizaki, S. Komarneni and M. Nanko., "Porous Materials: Process technology and applications", Materials Technology Series. Kluwer Academic Publishers (1998).
2. L. Dean-Mo., "Porous Ceramic Materials: Fabricación, Characterization and Applications", Trans-Tech Publication (1995).
3. A. Hernández, P. Prádanos, J. I. Calvo y L. Palacio., "Membranas cerámicas y su utilidad en procesos de separación", Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, **40**, 3 (2001) 173-184.
4. S. Lowell, J. E. Shields, Martin A. Thomas and M. Thommes., "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density", Particle Technology Series. Kluwer Academic Publishers (2004).
5. Mark E. Davis. "Ordered porous materials for emerging applications", Nature, **417** (2002) 813-821.
6. A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort and L. J. Gauckler., "Processing routes to macroporous ceramics: A review", J. Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 1771-1789.
7. R. W. Rice., "The porosity dependence of physical properties of materials: A summary review", Key Eng. Mat., **115** (1996) 1-20.
8. N. K. Raman, M. T. Anderson and C. J. Brinker., "Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas", Chem. Mater., **8** (1996) 1682-1701.
9. S. M. Klein, V. N. Manoharan, D. J. Pine and F.F. Lange, "Preparation of monodisperse PMMA microspheres in nonpolar solvents by dispersion polymerization with a macromonomeric stabilizer", Colloid. Polym. Sci., **282** (2003) 7 -13.
10. P. Jiang, J. F. Bertone and V. L. Colvin., "A lost-wax approach to monodisperse colloids and their crystals", Science, **291** (2001) 453-457.
11. Y. Gi-Ra, J. Seog-Jin, T. Thorsen, V. N. Manoharan, S. R. Quake and D. J. Pine., "Generation of uniform photonic balls by template-assisted colloidal crystallization", Synthetic Metals, **139** (2003) 803-806.
12. A. Stein., "Sphere templating methods for periodic porous solids", Microporous and Mesoporous materials., **44-45** (2001) 227-239.
13. A. Stein and R. C. Schrodén., "Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond", Current Opinion in Solid State and Materials Science., **5** (2001) 553-564.

14. O. D. Velev and A. M. Lenhoff, "Colloidal crystals for porous materials", *Current Opinion in Colloid & Interface Science.*, **5** (2000) 56-63.
15. V.V. Guliants, M.A. Carreon and Y.S. Lin. "Ordered mesoporous and macroporous inorganic films and membranes", *J. of Mem. Sci.* **235**, (2004).53-72
16. A.Zou et al., "Model Filled Polymers I. Synthesis of Crosslinked Monodisperse Polystyrene Beds", *J. of Polymer Science: Polym. Chem.*, **28** (1990) 1909-1921.
17. Z. Song and G. W. Poehlein, "Kinetics of emulsifier-free emulsion polymerization of styrene", *J. of Polymer Science: Polym. Chem.*, **28** (1990) 2359-2392.
18. J. A. Kling and H. J. Ploehn., "Synthesis and characterization of epoxy-functional polystyrene particles", *J. of Polymer Science A: Polym. Chem.*, **33** (1995) 1107-1118.
19. A.Zou et al., "Model Filled Polymers V. Synthesis of Crosslinked Monodisperse Polymethacrylate Beds", *J. of Polymer Science: Polym. Chem.*, **30** (1992) 137-144.
20. J. Zhang, Z. Chen, Z. Wang, W. Zhang and N. Ming., "Preparation of monodisperse polystyrene apheres in aqueous alcohol system", *Materials Letters*, **57**, (2003) 4466-4470.
21. C. E. Reese, C. D. Guerrero, J. M. Weissman, K. Lee and Sanford A. Asher., "Synthesis of highly charged, monodisperse polystyrene colloidal particles for the fabrication of photonic crystals", *J. of Colloid and Interface Science*, **232**, (2000) 76-80.
22. J. H. Kim, M. Chainey, M. S. Aasser and J. W. Vanderhoff., "Emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene and sodium styrene sulfonate", *J. of Polymer Science: Polym. Chem.*, **30** (1992) 171-183.
23. P.A. Novell and M.S. El-Aasser., "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", John Wiley & Sons Ltd (1997).
24. A.R. Gooldall, M.C. Wilkinson, and J. Eran. "Mechanism of Emulsion Polymerization of Styrene in Soap-Free Systems", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition.*, **15**, (1977) 2193-2218.
25. S. Socolov, D. Bell and A. Stein. " Preparation and characterization of macroporous α -Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, (2003) 1481-86.
26. F. Tang, T. Uchikoshi and Y. Sakka. "A practical technique for the fabrication of highly ordered macroporous structures of inorganic oxides", *Materials Research Bulletin*, **41**, (2006) 268-273.
27. S. Li, J. Zheng, W. Yang and Y. Zhao., " A new synthesis process and characterization of three-dimensionally ordered macroporous ZrO_2 ", *Materials Letters*, (2007), doi: 10.1016/j.matlet.2007.03.033

28. B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do and A. Stein., "Synthesis of highly ordered three dimensional macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates and hybrid composites", *Chem. Mater.*, **11** (1999) 795-805.
29. C. Verissimo and O. L. Alves., "Microstructural modifications in macroporous oxides prepared via latex templating: Synthesis and thermal stability of porous structure", *J. Am. Ceram. Soc.*, (2006), DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.00996.X
30. G. Gundiah and C.N.R. Rao., "Macroporous oxide materials with three-dimensionally interconnected pores", *Solid State Sciences*, **2** (2000) 877-882.
31. Y. Kim, Changmook Kim and Jongheop Yi., "Synthesis of tailored porous alumina with a bimodal pore size distribution", *Mat. Res. Bull.*, **39** (2004) 2103-2112.
32. J. J. Ryu, D. S. Chang, B. G. Choi, J. W. Yoon, C. S. Lim and K. B. Shim., "Fabrication of Ag nanoparticles-coated macroporous SiO₂ structure by using polystyrene spheres", *Mater. Chem. Phys.*, (2006) doi: 10.1016/j.materchemphys.2006.08.010
33. Q. Luo, L. Li, B. Yang and D. Zhao., "Three-dimensional ordered macroporous structures with mesoporous silica walls", *Chem. Letters*, (2000) 378-379.
34. T. Wang, O. Sel, I. Djerdj and B. Smarsly., "Preparation of large mesoporous CeO₂ with crystalline walls using PMMA colloidal crystals templates", *Colloid Polym. Sci.*, **285** (2006) 1-9.
35. H. Yan, C. F. Blanford, J. C. Lytle, C. B. Carter, L. W. Smyrl and Andreas Stein., "Influence of processing conditions on structures of 3D ordered macroporous metals prepared by colloidal crystal templating", *Chem. Mater.*, **13** (2001) 4314-4321.
36. G. C. Li and Z.K. Zhang, "Synthesis of submicrometer-sized hollow titania spheres with controllable shells", *Materials Letters*, **58** (2004) 2768-2771.
37. G. Gundiah., "Macroporous silica-alumina composites with mesoporous walls", *Bull. Mater. Sci.*, **24**, 2, (2001) 211-214
38. Z. L. Zhengguo, Z. Jin, W. Li, J. Qiu, J. Zhao and X. Liu., "Synthesis of PS colloidal crystal templates and ordered ZnO porous thin films by dip-drawing method", *Applied Surface Sci.*, **252** (2006) 5002-5009.
39. B. Holland, "Determination of both mesopores and macropores in three-dimensional ordered porous materials by nitrogen adsorption", **10** (2003) 17-22
40. E. O. Chi, Y. N. Kim, J. C. Kim and N. H. Hur, "A macroporous Perovskite Manganite from colloidal templates with Curie temperature of 320 K", *Chemistry of Materials*, **15**, 10, (2003) 1929-1931.

41. C. Wang, A. Geng, Y. Guo, S. Jiang, X. Qu and L. Li, "A novel preparation of three dimensional ordered macroporous M/Ti (M=Zr or Ta) mixed oxide nanoparticles with enhanced photocatalytic activity", *J. of Colloid and Interface Science*, **301** (2006) 236-247.
42. Yu Jia, C. Duran, Yuji Hotta, K. Sato, K. Wuatari., "Macroporous ZrO₂ ceramics prepared from colloidally stable nanoparticles building blocks and organic templates" *J. of Colloid and Interface Science*, **291** (2005) 292-295.
43. F. Tang, H. Fudouzi and Y. Sakka., "Fabrication of Macroporous Alumina with Tailored Porosity", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** (2003) 2050-2054.
44. F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi, T. Awane and Y. Sakka., "Fabrication of ordered Macroporous Structures Based on Hetero-Coagulation Process Using Nanoparticles as Building Blocks", *Chem. Letters*, **32** (2003) 276-277.
45. F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi and Y. Sakka., "Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity", *Journal of the European Ceramic Society*, **24** (2004) 341-344.
46. Yu Jia, C. Duran, Y. Hotta, Kimiyasu Sato, Koji Watari., "The effect of polyelectrolyte on fabrication of macroporous ZrO₂ ceramics", *Journal of Materials Science*, **40** (2005) 2903-2909.
47. Y. Hotta, Y. Jia, M. Kawamura, N. Omura, K. Tsunekawa, Kimiyasu Sato and Koji Watari., "Synthesis of multilayer nano-ZrO₂ coated polystyrene spheres on fabrication of three-dimensional ordered macroporous structures", *Journal of Materials Science*, **41** (2006) 2903-2909.
48. X. Wang, P. Dong and S. Chen., "Preparation of Macroporous Al₂O₃ by template method", *Acta Phys. Chim. Sin.*, **22**, 7 (2006) 831-835.
49. G. Subramanian, V. N. Manoharan, James D. Thorne and David J. Pine, "Ordered macroporous materials by colloidal assembly: a possible route to photonic bandgap materials", *Adv. Mater.*, **11** (1999) 1261-1265.
50. D. Enache, M. Roy, K. Esterle and R. Revel., "Preparation of Al₂O₃-ZrO₂ mixed supports; their characteristics and hydrothermal stability", *Colloids and Surfaces A.*, **220**, (2003) 223-233.
51. T. Klimova, M. L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas and J. Ramirez. "Characterization of Al₂O₃-ZrO₂ mixed oxide by the sol-gel method", *Microporous and Mesoporous Materials*, **20**, (1998) 293-306.
52. M. Morán-Pineda, S. Castillo, T. López, R. Gómez Cordero-Borboa and O. Navaro, "Síntesis, characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina-zirconia sol-gel derived mixed oxides", *Applied Catálisis B: Enviromental*, **21** (1999) 79-88.

53. J M. Dominguez, J.L. Hernandez and G. Sandoval., “Surface and catalytic properties of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ solid solution prepared by sol-gel methods”, *Applied Catálisis A* **197** (2000) 119-130.
54. G. Li, Wei Li, Minghui Zhang and Keyi Tao. “Characterization and catalytic application of homogeneous nanocomposite oxides $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, *Catalysis Today* **93-95**, (2004) 595-601.
55. B. M. Reddy, Pavani M. Sreekanth, Yusuke Yamada and Tetsuhiko Kobayashi., “Surface characterization and catalytic activity of Sulfate, Molybdate- and Tungstate-promoted $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ solid acid catalyst”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **227** (2005) 81-89.
56. S. Kikkawa, A. Kijima, K. Hirota and O. Yamaguchi., “Soft solutions preparation methods in a $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ binary system”, *Solid State Ionics* **151** (2002) 359-364.
57. Yu-Wen Chen, Tzu-Ming Yen and Chiuping Li., “Preparation of alumina-zirconia materials by the sol-gel method from metal alkoxides”, **185** (1995) 49-55.
58. D. Sarkar, S. Adak and N.K. Mitra. “Preparation and characterization of an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nanocomposite, Part I: Powder synthesis and transformation behavior during fracture”, *Composites: Part A*, xxx, (2006) xxx-xxx.
59. M. Balasubramanian, T. Sornakumar, S.K. Malhotra, C. Gokularathnam and R. Krishnamurthy., “Grinding of sol-gel derived alumina-zirconia composites”, *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials.*, **13**, (1995) 359-363.
60. K. L. Lung and T. H. Lin., “Coprecipitated zirconia-alumina powders”, *Mat. Sci. And Eng. A.*, **111** (1989) 211-216.
61. R. D. Sisson and B.M. Smyser., “Effects of ultrasonic agitation on microstructure and phase transformation in nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, *Nanostructured Materials*, **10**, (1998) 829-835.
62. L. L. Hench and J. K. West., “Sol-gel process”, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33-72
63. J.E. Rodriguez Páez., “Síntesis de polvos cerámicos por el método de coprecipitación”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **40** (2001) 173-184.
64. P. Sousuwan, Dean C. Chambers, David L. Trimm, Okorn Mekasuwandumrong, Joongjai Panpranot and Piyasan Prasertthdam., “Characteristics and catalytic properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ mixed oxides prepared by a modified Pechinich method”, *Catalysis Letters* **103** (2005) 63-68.
65. Y. Murase, E. Kato and K. Daimon., “Stability of ZrO_2 phases in ultrafine $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ mixtures”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1986) 83-87.
66. G. V. Sagar, P.V.R. Rao, C. S. Srikanth and Komandur V. R. Chary., “Dispersion and reactivity of copper catalysts supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ”, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, (2006) 13881-13888.

67. B. Jongsomjit, J. Panpranot and G. Goodwin Jr., "Effect of zirconia-modified alumina on the properties of Co/ γ -Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis*, **215** (2003) 66-77.
68. H. Tiznado, S. Fuentes and F. Zaera., "Infrared study of CO adsorbed on Pd/ Al₂O₃-ZrO₂. Effect of zirconia added by impregnation", *Langmuir*, **20** (2004) 10490-10497.
69. Y. Xia, W. Hua and Z. Gao., "A new catalyst for *n*-butane isomerization: persulfate-modified Al₂O₃-ZrO₂", *Applied Catalysis A.*, **185** (1999) 293-300.
70. M.L. Guevara, S.Robles, R. García, G. Sandoval and J.M.Domínguez., "Study of *n*-hexane isomerization on mixed Al₂O₃-ZrO₂./SO₄²⁻ catalysts", *Catalysis Today*, **65**, (2001) 137-141.
71. M. M. V. Souza, D.A.G. Aranda and M. Schmal., "Coke formation on Pt/ ZrO₂-Al₂O₃ catalysts during CH₄ reforming with CO₂., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, (2002) 4681-4685.
72. Y. Hao, J. Li, X. Yang, X. Wang nad L. Lu., "Preparation of ZrO₂-Al₂O₃ by sol-gel process and their characterization", *Mat. Sci. and Eng. A.*, **367** (2004) 243-247.
73. G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp., *Handbook of heterogeneous Catalysis Vol. II*, Weinheim VCH Wiley Company (1997).
74. H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Mifsud, J.S. Moya and L. Vázquez. "Evidence of FCC crystallization of SiO₂ nanospheres" *Langmuir*, **13** (1997) 6009-6011.
75. L.E. Davies, N.A. Bonini, S. Locatelli and E.E. Gonzo. "Characterization and catalytic activity of zirconium dioxide prepared by sol-gel", *Latin American Applied Research*, **35**, (2005).
76. F. del Monte, W. Larsen and J. D. Mackenzie., "Stabilization of Tetragonal ZrO₂ in ZrO₂-SiO₂ Binary Oxydes" *J. Am. Ceram.Soc.*, **83** (2000) 628-634.
77. Jenqdaw Wang and Rishi Raj. "Control of the microstructure of alumina-zirconia alloys starting from inorganic salts" *J. Am. Ceram.Soc.*, **74** (1991) 1707-1709.
78. Wenbang Zhang and F.P. Glasser., "Condensation and gelation of inorganic ZrO₂ - Al₂O₃ sols", *J. of Mater. Sci.*, **28** (1993) 1129-1135.
79. J. A. Lewis., "Colloidal Processing of Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, (2000) 2341-2359.
80. F.F. Lange, "Powder processing science and technology for increased reliability", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 3-15
81. R. G. Horn., "Surface forces and their action in ceramic materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 1117-1135.

82. K. Sugita., "The Colloidal Process: A new approach to advanced ceramics", *Advanced Materials*, **4** (1992) 582-586
83. M. Cannah., "Zeta potential, the key to successful suspensions", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **85** () 38-39.
84. D. R. Dinger, *Characterization Techniques for Ceramists*, Morris Publishing (2005)
85. G. Wang and P. S. Nicholson, "Heterocoagulation in ionically stabilized mixed-oxide colloidal dispersions in ethanol", *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) 1250-1256.
86. T. Garino, "Heterocoagulation as an inclusion coating technique for ceramic composite processing", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 514-518.