



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Facultad de Ingeniería Química

“Nanopartículas de Zirconia Dispersas
Obtenidas Utilizando Microondas”

Tesis que presenta:

P.I.Q. Eréndira María Calderón Hernández

Para Obtener el Grado de:

Ingeniero Químico

Asesor de Tesis:

Ing. Rocío Montes Gaytán

Co-Asesor:

Dra. María Eugenia Contreras García

Morelia, Michoacán

Septiembre 2018



INDICE

Objetivo.....	4
Resumen.....	5
Abstrac	6
Introducción	7
CAPÍTULO 1. Antecedentes	
1.1 Artículos de referencia	9
CAPÍTULO 2. Marco Teórico	
2.1 Nanotecnología	12
2.2 Nanopartícula	12
2.3 Zirconio	
2.3.1 Propiedades físicas y periódicas	13
2.3.2 Propiedades químicas	15
2.3.3 Aplicaciones	15
2.4 Zirconia	
2.4.1 Propiedades	16
2.4.2 Estructura cristalina	18
2.4.3 Aplicaciones	20
2.5 Procedimientos de síntesis de los polvos cerámicos	
2.5.1 Proceso sol-gel	21
2.5.1.1 Hidrólisis	23
2.5.1.2 Condensación	26
2.5.4 Microondas	29

2.5.5 Dispersante	32
2.5.6 Secado	33
2.5.6.1 Secado convencional	33
2.5.6.2 Secado por aspersión	34
2.6 Equipos de caracterización	
2.6.1 Microscopio electrónico de barrido (MEB)	36
2.6.2 Microscopio electrónico de transmitancia (MET)	38
2.6.3 Difractómetro de Rayos X (DRX)	39
CAPÍTULO 3. Metodología	
3.1 Metodología experimental	41
3.1.1 Pruebas preliminares	43
3.1.2 Metodología modificada	44
CAPÍTULO 4. Resultados	
4.1 Resultado de pruebas preliminares	46
4.2 Resultado modificación de la metodología	47
4.3 Caracterización de las nanopartículas	50
4.3.1 Microscopio de Barrido	50
4.3.2 Microscopio de Transmitancia	56
4.3.3 Difracción de Rayos X	57
Conclusiones	59
Recomendaciones	59
Referencia Bibliográfica	60

Objetivo:

Obtener partículas esféricas nanométricas dispersas de zirconia.

Objetivos específicos:

- Obtener nanopartículas de zirconia, utilizando un equipo comercial de microondas.
- Caracterizar las nanopartículas de zirconia mediante MEB, MET y DRX.

Hipótesis:

Será posible obtener polvos nanométricos dispersos de zirconia en tiempos cortos, utilizando un equipo de microondas doméstico.

Resumen

En esta investigación se propone una ruta de síntesis hidrotérmica asistida por un equipo de microondas doméstico para obtener nanopartículas de $Zr(OH)_4$ que después de un tratamiento térmico se transforma en ZrO_2 con una morfología esférica en fase tetragonal y con una baja polidispersidad de tamaño. Esto es posible debido a que estos tipos de partículas son sensibles a calentamiento convencional. Donde con un dispersante se obtiene una mejor distribución de partícula.

El proceso se inicia a partir de la sal de $ZrOCl_2$ (Oxicloruro de zirconia) la cual es disuelta en una solución alcohólica y posteriormente se le agrega el dispersante (Hidroxipropilcelulosa) hasta quedar perfectamente uniforme la solución utilizando agitación magnética para un mejor resultado de distribución. Posteriormente se toman alícuotas para realizar la hidrólisis en el microondas; en el cuál las moléculas interactúan de dos maneras. El primer efecto es sobre la rotación del dipolo molecular; los compuestos más polares interactúan más fuertemente con el campo eléctrico. El segundo efecto es el de la conducción iónica; la energía eléctrica crea un campo donde las especies iónicas migran en una dirección y otra dependiendo del campo eléctrico.

El uso de la energía de microondas es un proceso novedoso que puede desarrollarse ofreciendo a los laboratorios ahorro en tiempo, energía, reactivos y costos de preparación.

Resultado de la hidrólisis es un precipitado al cual se le realizan varios lavados para quitar el exceso del ión Cl^- . Posteriormente realizar un secado en un horno convencional y mufla calcinar los polvos. Estos polvos se utilizan en catálisis, material estructural, películas y prótesis.

óxido zirconio tetragonal esférica drx

Abstrac

It is proposed through this research a route of hydrothermal synthesis assisted by a common microwave oven to obtain nano-particles of $Zr(OH)_4$, which after a treatment transform into ZrO_2 , with a spherical morphology and a size distribution of a narrow particle; as these types of particles are sensitive to conventional heating methods. Likewise, a dispersant is used to obtain a better distribution of the particle.

This process starts with the salt of $ZrOCl_2$ (Zirconium Oxychloride) which is dissolved in an alcoholic solution and later the dispersant (HPC) is added, until the solution is completely uniform with the aid of a magnetic stirrer for a better distribution result.

Subsequently certain aliquots are taken to little by little perform the hydrolysis in the microwave oven; where the molecules interact in two different ways. The first effect is over the molecular dipole; the most polar substances interact more strongly with the electrical field. The second effect is the ionic conduction; the electrical energy creates a field in which the ionic species migrate in a direction and another depending on the electrical field.

The use of the microwave energy is an ingenious process which can be developed to offer labs the saving of time, energy, reagents and preparation costs.

The result of the hydrolysis is a precipitation to which a series of rinsing are performed to remove the excess of ion Cl^- . Subsequently dry it in a common oven and/or a high temperature oven to ignite the powder.

This powder is used in catalysis, structural material, film and prosthesis.

INTRODUCCIÓN

El óxido de zirconio (ZrO_2) es un material de gran interés industrial y tecnológico. El ZrO_2 se presenta en tres fases cristalinas diferentes dependientes de la temperatura: Monoclínica (estable termodinámicamente a la temperatura ambiente hasta $1170\text{ }^\circ\text{C}$), tetragonal (estable de $1170\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $2370\text{ }^\circ\text{C}$) y la cúbica (estable hasta su punto de fusión, $2650\text{ }^\circ\text{C}$ [1,2]. El óxido de zirconio también puede presentar una fase cristalina ortorrómbica a altas presiones [3]. La fase monoclínica se emplea para obtener recubrimientos abrasivos, aditivos, pigmentos inorgánicos y componentes eléctricos. Por otro lado, la fase tetragonal se emplea a alta temperatura en el manejo de metales fluidos, así como para fabricar troqueles de extracción por su elevada dureza y resistencia al desgaste. La fase tetragonal es un compuesto biocompatible por lo que se usa también para la fabricación de prótesis de cadera, rodilla y piezas dentales. La fase cúbica posee una excelente conductividad iónica que sirve para el uso como sensor de oxígeno y adsorbente de gases en cámaras de vacío [1].

Los últimos avances tecnológicos, han conseguido depurar una técnica que permite la obtención de partículas homogéneas tan pequeñas, que se han denominado nanopartículas haciendo alusión a que su tamaño es de pocos nanómetros ($1\text{mm} = 1,000,000\text{ nm}$); debido a sus cortas dimensiones poseen altas energías superiores y se aglomeran.

El material cerámico de zirconia representa una nueva clase de materiales estructurales avanzados. Su uso potencial en usos estructurales primero fue observado a mediados de los años setentas. Desde entonces han aparecido numerosas publicaciones dedicadas enteramente a estos materiales.

La zirconia es un importante material tecnológico debido a su variada combinación de propiedades intrínsecas, entre las que destacan: dureza, módulo elástico, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste, conductividad iónica, resistencia mecánica y elevada tenacidad a la fractura. Debido a estas propiedades el material tiene diversas aplicaciones, como herramientas para el moldeo de cables, material auxiliar en procesos de soldadura, material para coronas y puentes en el sector dental, anillos de aislamiento en los procesos térmicos y detectores de medición de oxígeno en sondas lambda.

La zirconia es un material cerámico que presenta una resistencia de 6.5 a 8 MPa x m^{1/2} a la propagación de roturas. Este cerámico también posee un índice de expansión térmica de 7 a 12.8 x 10⁻⁶ K⁻¹, por lo que suele utilizarse como material para unir la cerámica con metales (películas). Otra extraordinaria combinación de propiedades es su baja conductividad térmica de 2.5 a 3 W/mK y su extrema dureza. Además, los diferentes estados cristalinos de la zirconia son buenos conductores iónicos y se utilizan en la conducción de O₂. Los componentes fabricados con este material son significativamente más costosos que los componentes fabricados con cerámica de alúmina.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

1.1 Artículos de referencia

Las publicaciones que a continuación se mencionan es información importante para la realización de este trabajo de investigación pues se tomaron de base para variables, procedimientos y técnicas de caracterización.

En este artículo se utilizó la radiación de microondas para la síntesis de sólidos inorgánicos presenta grandes beneficios: ahorro energético, tiempos cortos de procesado, mayor rendimiento, procedimientos económico y menor daño con el medio ambiente. En un proceso de síntesis por microondas existe un perfil inverso de temperatura comparado con los métodos convencionales: el calentamiento ocurre por conversión en lugar de por transferencia de energía. En este trabajo se muestra diferentes rutas de síntesis en las que se ha empleado radiación microonda: estado sólido con un microondas doméstico (NiO, LaMO₃, TRCrO₃), síntesis solvotermal empleando un aparato más sofisticado (γ -AlOOH, BiFeO₃). También se describe casos en los que se combina sol-gel o combustión con microondas [24].

Los autores de esta investigación prepararon de ZrO₂ monodispersa por calentamiento de soluciones de cloruro de zirconia en microondas. Esta preparación se basó principalmente en la solubilidad decrecientes de la sal como la constante dieléctrica en el solvente, el polvo de zirconio se preparó con cloruro de zirconia disuelto en 2-propanol-agua como solvente. La morfología y tamaño de distribución de la partícula son el resultado del método de calentamiento usado. La partícula formada por calentamientos convencionales son polidispersas, aglomeradas o irregulares porque la precipitación no fue homogénea por el gradiente de temperatura, la energía de la agitación, la composición no uniforme, y el bajo rango de temperatura. Por lo tanto, se hizo un estudio para demostrar que las microondas proveen un excelente medio de calentamiento uniforme y rápido sin agitación. Las partículas resultantes obtenidas mediante la utilización de microondas son monodispersas y esféricas con un diámetro de 0.28 μm [31].

En otra referencia los nanopulvos de óxido de zirconia son preparados por adición de NaOH a una solución acuosa de cloruro de zirconio bajo condiciones hidrotermales-microondas. Los resultados obtenidos es un crecimiento poliforme tetragonal con el aumento de la concentración del NaOH y alcanzando el máximo valor utilizado 1M $ZrOCl_2$. La síntesis hidrotérmica asistida por microondas es previsto el proceso continuo y el avance del poder de la energía porque es un proceso rápido de calentamiento y un incremento cinético de cristalización. Este método es muy simple y puede alcanzar un polvo con características deseables tal como tamaño muy fino, distribución reducida tamaño y una buena homogenización química.

La policondensación asistida por microondas se presenta como una alternativa interesante a los métodos convencionales. Permite llegar a elevados grados de conversión en períodos de tiempos cortos que los necesarios en métodos tradicionales. Además, el empleo de un horno microondas para llevar a cabo la reacción proporciona un método de trabajo fácil, limpio y rápido [32].

En el presente trabajo se ha realizado un estudio comparativo de la reacción de poliamidación fosforilante entre monómeros suficientemente reactivos como son la diamina ODA y el diácido IPA, por un método clásico y un método de microondas

Se preparó óxido de zirconio por el método de precipitación controlado midiendo el pH realizándose dos secuencias diferentes de preparación con dos concentraciones distintas de hidróxido de amonio. Se utilizó como precursor el oxinitrato de zirconio hidratado. A las cuatro muestras obtenidas por el método de preparación mencionado se les realizó una caracterización, que consistió en Difracción de Rayos-X (DRX), análisis termogravimétrico y termogravimétrico diferencial (ATG-ATGD), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y medida del área superficial por el método de (BET). De acuerdo a los resultados obtenidos de la caracterización se plantea cual es la mejor secuencia a seguir para obtener un producto eficiente como soporte o como catalizador [32].

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de óxido de zirconio mediante el método de sol-gel utilizando como precursor oxiclورو de zirconio octahidratado y acetato de calcio monohidratado como estabilizador de las estructuras de zirconia, en una relación molar precursor/estabilizante de 0.84/0.16. Además, se utilizó etilenglicol como disolvente

polimerizable, glicina como regulador del pH y agua destilada como agente hidrolizante. Los parámetros que se tomaron en consideración para la síntesis fueron el tiempo de reacción, pH y agitación. Las variables estudiadas fueron las temperaturas y el tiempo de calcinación del sol-gel obtenido en la síntesis. Al finalizar este proceso se obtuvo un polvo fino y blanco, con estructura cristalina cúbica, de acuerdo con lo establecido mediante difracción de rayos X. El tamaño de las nanopartículas obtenidas fue de 5 a 7 nm, aproximadamente, dependiendo si la calcinación se realiza a 600 o 550°C durante 30 min. Para determinar estos tamaños se utilizó microscopía electrónica de transmisión y dispersión dinámica de luz (DLS). Los análisis realizados por DLS también mostraron que el etanol es más efectivo que el agua o el metanol como medio dispersante [33].

CAPÍTULO 2

Marco Teórico

2.1 Nanotecnología

La nanotecnología comprende básicamente un conjunto de técnicas con aplicaciones potenciales en la mayoría de los sectores industriales existentes en la actualidad y con el potencial de ayudar a crear nuevas industrias [4].

Estas técnicas comparten el objetivo de crear partículas cada vez más pequeñas, buscando mediciones entre el microchip y el átomo. La nanotecnología puede utilizarse en investigaciones en ciencia de los materiales, física, química, biología y medicina. Además, se considera como una opción de desarrollo, incluso ya están en uso en la industria de materiales y tecnología de precisión, catálisis, electrónica, productos farmacéuticos (fármaco inteligente), tecnologías biomédicas (órganos artificiales), energía (nuevos materiales fotovoltaicos, baterías) y detección ambiental [4].

2.2 Nanopartículas

Su nombre proviene de la palabra “nano”, prefijo griego que significa “enano” y que en el campo de las nanociencia representa las mil millonésimas partes de algo. Así, un nanómetro es las mil millonésimas partes de un metro, lo que es igual a dividir un milímetro un millón de veces [5]. Una nanopartícula sería entonces “una partícula enana que para ser visible al ojo humano requiere de ser observada mediante un microscopio”[6].

Las nanopartículas son partículas de cuyo diámetro son del orden de los nanómetros, este proporciona nuevas y mejores propiedades dependiente de la comparación con las partículas más grandes del mismo material [7].

2.3 Zirconio

Zirconio es un elemento químico de número atómico 40 y peso atómico de 91.224gr/ mol. Situado en el grupo 4 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es el Zr [4]. El nombre de zirconio se toma del mineral circón, la fuente más importante de zirconio, y que deriva de la palabra persa “zargun” que significa “dorado” [8].

2.3.1 Propiedades físicas y periódicas del zirconio

En la tabla 2.1 se describen las propiedades principales del zirconio.

Tabla 2.1 Propiedades del zirconio.

PROPIEDAD	VALOR
Símbolo químico	Zr
Número atómico	40
Grupo	4
Período	5
Aspecto	Blanco grisáceo
Bloque	D
Densidad	6511 kg/m ³
Masa atómica	91.224u
Radio medio	155 pm
Radio atómico	206 pm
Radio covalente	148pm
Configuración electrónica	[Kr]4d ² 5s ²
Electrones por capa	2,8,18,10, 2
Estado de oxidación	+2, 3 y 4
Óxido	Anfótero
Estructura cristalina	Hexagonal (Fig. 1.1)
Estado	Sólido
Punto de fusión	2125 K
Punto de ebullición	3853 K
Calor de fusión	16.9 kJ/mol
Calor de vapor	0.00168 Pa a 2125 K
Electronegatividad	1.33
Calor específico	0.27J/(K*kg)
Conductividad eléctrica	2.36x10 ⁶ S/m
Conductividad térmica	22.7 W/(K*m)

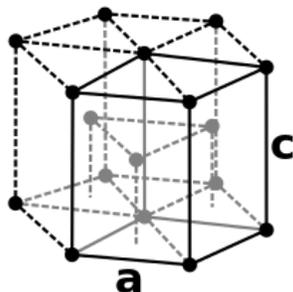


Fig. 2.1 Estructura cristalina del zirconio

En la (Fig. 2.1) se ilustra la estructura del átomo de zirconio, a temperatura ambiente el zirconio presenta una estructura cristalina hexagonal compacta. α -zirconio del mismo tipo que el magnesio. A 863°C cambia a una estructura cristalina cúbica centrada, β -Zr, similar a la del wolframio. El zirconio conserva la fase- β hasta el punto de fusión [9].

Las aleaciones con zinc (ZrZn_2) se vuelven magnéticas por debajo de 35K [10], es una de las dos sustancias que presentan superconductividad y ferromagnetismo simultáneamente al igual que la aleación de UGe_2 [11]. Por debajo de 55K, el zirconio es superconductor [12].

En su estado puro es dúctil y maleable, es de fácil laminación y forja. Pero pequeñas impurezas de hidrógeno, carbono o nitrógeno lo vuelven frágil y difícil de procesar [13] [14]. La conductividad eléctrica es relativamente baja ($2.36 \times 10^6 \text{ S/m}$) para ser un metal, es sólo el 4 % de la del cobre (57 MS/m). A pesar de su mala conductividad eléctrica es relativamente buen conductor térmico. Si lo comparamos con el titanio los puntos son de fusión (titanio 1668°C y zirconio 1852°C) y de ebullición son más altos (titanio: 3260°C y de zirconio: 3580°C).

Las propiedades de zirconio y el homólogo más pesado, el hafnio, son similares debido a la contracción lantánida. Esta hace que los radios atómicos sean semejantes (Zr: 159 pm, Hf: 156pm) [12]] y las propiedades sean similares. Los dos metales, sin embargo, difieren considerablemente en su densidad, Zr: 6.49 g/cm^3 , Hf: 13.1 g/cm^3 [15].

2.3.2 Propiedades químicas

El zirconio forma una delgada y compacta capa de óxido, zirconio pasivado y por lo tanto inerte. Presenta una alta resistencia a la corrosión por álcalis, ácidos, agua salada y otros agentes [13]. Las bases acuosas reaccionan con el zirconio. Pero se puede disolver mediante ácido fluorhídrico (HF), formando complejos con los fluoruros. También, se disolverá en una mezcla de ácido clorhídrico y sulfúrico especialmente cuando está presente el flúor [16].

2.3.3 Aplicaciones

- La aleación de zirconio (zircoaloy) se utiliza en reactores nucleares debido a su alta resistencia a la corrosión y su muy baja sección de captura de neutrones. La sección de captura del hafnio es alta, por lo que es necesario separarlos para esta aplicación (para otras, no es necesario), generalmente mediante un proceso de extracción con dos disolventes no miscibles, o bien empleando resinas de intercambio iónico.
- En aceros se usa como aditivo obteniéndose materiales muy resistentes. También en aleaciones con níquel se emplean en la industria química por su resistencia frente a sustancias corrosivas, especialmente para válvulas, bombas, tuberías e intercambiadores de calor
- Se emplea el óxido de zirconio impuro para fabricar crisoles de laboratorio (que soportan cambios bruscos de temperatura), recubrimiento de hornos y como material refractario en industrias cerámicas y de vidrio.
- Es ampliamente utilizado el óxido de zirconio estabilizado con itrio en odontología para la fabricación de prótesis fijas, prótesis removibles y pilares de implantes. Además, es utilizado para el reemplazo de articulaciones ya que es un material bioinerte al igual que el titanio.
- En intercambiadores de calor y tubos de vacío.
- Se emplea con fines militares como agente incendiario, como el cartucho aliento de dragón.
- La aleación con niobio presenta superconductividad a bajas temperaturas, por lo que se puede emplear para hacer imanes superconductores. Por otra parte, la aleación con zinc es magnética por debajo de los 35K.

- Se usa en joyería, el óxido de zirconio, es una gema artificial denominada circonita que imita al diamante.
- También se utiliza en la fabricación de hojas de corte, que pueden ser extremadamente resistentes y duraderas, superando a las mejores aleaciones de acero. Hoy podemos encontrar cuchillos y otros accesorios de cocina de tipo comercial y profesional.
- Como aditivo para fabricar arenas sintéticas [17].

2.4 Zirconia

La zirconia es uno de los materiales más usados hoy en día a nivel industrial, científico y tecnológico debido a sus excelentes propiedades como: naturaleza refractaria, buenas propiedades mecánicas, conductividad iónica, resistencia a los álcalis y a la oxidación. Se usa como catalizador, como sustrato catalítico, para preparar películas y sensores de oxígeno.

2.4.1 Propiedades de la zirconia

El dióxido de zirconio (zirconia) ZrO_2 , es un polvo blanco, duro y su nombre mineralógico es Baddeleyita (Fig. 2.2). La cual presenta las siguientes propiedades físicas (ver tabla 2.2) [18]:

Tabla 2.2 Propiedades físicas de la zirconia.

PROPIEDAD	VALOR
Peso molecular	123.22g/mol
Índice de refracción:	
Monoclínica	2.15
Tetragonal	2.15
Cúbica	2.18
Punto de fusión	2670°K
Punto de ebullición	4548°K
Densidad:	
Monoclínica	5.82gr/cm ³
Tetragonal	6.16gr/cm ³
Calor de formación	-262.3Kcal/mol
Coefficiente de Expansión Térmico (K ⁻¹)	
Monoclínica	7x10 ⁻⁶
Tetragonal	12.8x10 ⁻⁶
Temperatura de Transición:	
Monoclínica a tetragonal	1000°C
Cúbica a tetragonal	2370°C
Calor de transición	1-42Kcal/mol
Dureza	8.8Mhos
Solubilidad	Ácido fluorhídrico frío o caliente y ácido sulfúrico caliente
Insoluble	Agua, en ácidos diluidos y álcalis
Excelente aislamiento térmico/baja conductividad térmica	2.5 a 3W/Mk
Muy alta resistencia a propagación de roturas, resistencia a las fracturas elevadas	6.5 a 8 MPa x m ^{1/2}

2.4.2 Estructura cristalina de la zirconia

El principal óxido de zirconio se le conoce como zirconia (ZrO_2). En el diagrama de fase zirconio-oxígeno se encuentra que el oxígeno disuelto en el metal (la especie alfa) forma soluciones sólidas. Las formas polimórficas de la zirconia están establecidas y son: monoclinica, tetragonal, cúbica y ortorrómbica.

- Zirconia Monoclinica. La fase natural de la zirconia y la Badeleyita (Fig. 2.2) es la monoclinica, estable a temperatura ambiente y hasta temperaturas cercanas a $1000^{\circ}C$ y se presenta en el arreglo de iones Zr^{+4} en coordinación con siete iones oxígeno que conforman dos planos, uno de los cuales presenta una forma muy parecida a un tetraedro con un ángulo de 143.3° y la estructura de los iones oxígeno no es plana, sino que hay una distorsión (Fig. 2.3).

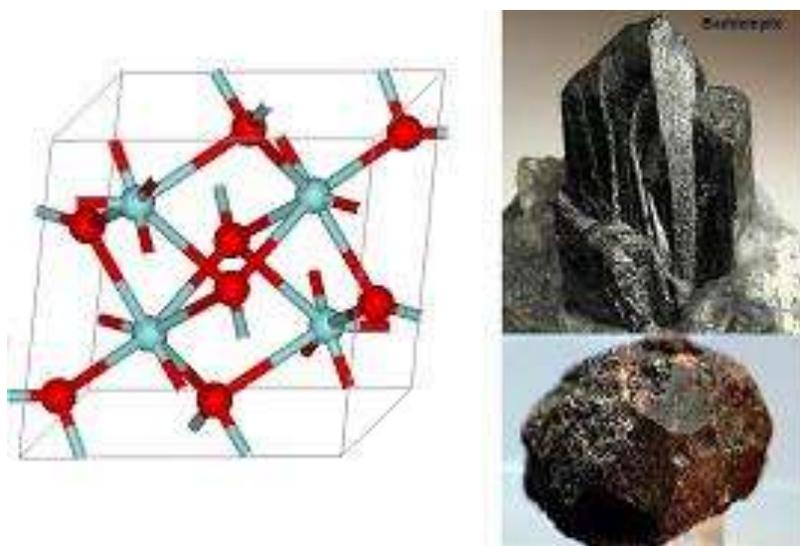


Fig. 2.2 Estructura cristalina de la Badeleyita.

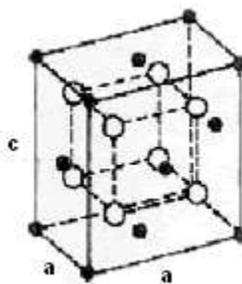


Fig. 2.3 Estructura de la zirconia monoclinica ($m-ZrO_2$).

- Zirconia Tetragonal. Esta fase es estable a temperatura desde 1000°C a 2370°C. El arreglo de esta estructura muestra iones de Zr^{+4} coordinados con ocho iones de oxígeno teniendo distorsión en la estructura debido a que cuatro oxígenos se encuentran en la forma de un tetraedro achatado y los otros cuatro a la manera de un tetraedro alargado (Fig. 2.4). También existe la zirconia tetragonal (meta-estable) [30].

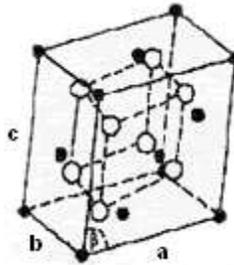


Fig. 2.4 Estructura de la zirconia tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$).

- Zirconia Cúbica. Esta fase existe desde la temperatura de 2370°C hasta 2680°C. En la fase cúbica los iones Zr^{+4} presentan ocho uniones simétricas con iones oxígeno que están distribuidos en dos tetraedros iguales (Fig. 2.5). Esta fase formada a alta temperatura se encuentra como una estructura de fluorita, centrada en la cara [30].

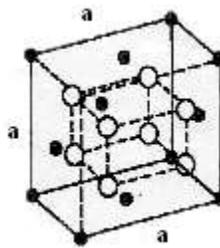


Fig. 2.5 Estructura de la zirconia cúbica ($c\text{-ZrO}_2$).

- Zirconia Ortorrómica. Esta fase no es muy común encontrarla en los materiales cerámicos de zirconia, pero, se ha logrado obtener bajo las siguientes condiciones: temperatura de 1000°C y 15 GPa hasta más de 35 GPa de presión [30].

2.4.3 Aplicaciones de la zirconia

Tradicionales (cerámicos con ZrO_2):

- Refractarios, el polvo de zirconio (monoclínica y parcialmente estabilizado) se utiliza en composiciones refractarias para mejorar la resistencia al choque térmico y la resistencia a la abrasión. Estos materiales se utilizan en las placas de la puerta corredera para el paso del acero y en la aplicación de baño de acero.
- Pigmentos en pinturas
- Abrasivos

Técnicas (ZrO_2 puro):

- Piezas resistentes al desgaste, uno de los problemas que tienen los tijeras y cuchillos de metal es cuando se enfrentan a materiales resistentes como el Kevlar o al cortar grandes cantidades de papel (que a menudo tienen trazas de minerales) es la abrasión o desgaste del filo de corte. Los materiales de zirconia duran más tiempo.
Otras aplicaciones similares son las láminas para el corte de hojas de plástico, cinta magnética y otros materiales duros o abrasivos. También se utilizan en herramientas de corte y en discos abrasivos.
- Piezas resistentes a la corrosión (las válvulas, sellantes y bombas). El manejo y transporte de mezclas y productos químicos agresivos presentan graves problemas. Las altas temperatura y el flujo de alta presión conducen a condiciones muy reactivas y abrasivas. El dióxido de zirconio puede ayudar debido a su gran resistencia química.
- Conductor iónico, la zirconia estabilizada con óxidos aliovalentes resulta ser un excelente conductor iónico. Esto es debido a la gran cantidad de vacantes de oxígeno introducidas por tales impurezas, de forma que los átomos de oxígeno tienen una alta probabilidad de cambiar entre nudos reticulares cercanos.
- Piezas en procesos de conformado de metales a Temperatura y Presión.
- Recubrimientos (de componentes motores aeroespaciales).
- Biomateriales (implantes ortopédicos). Se utilizan como un componente de la cabeza femoral en implantes de cadera. Por su alta resistencia y alta dureza permiten la articulación de la cadera. La capacidad de poder ser pulido con un buen acabado superficial es otra ventaja para ser usado en estos implantes.
La inercia química del óxido con el medio fisiológico reduce el riesgo de infección. Por esta razón, sólo zirconias fabricadas con materiales de baja radiactividad se puede utilizar en esta aplicación
- Implantes dentales ya que apenas produce rechazo en el paciente y no es toxica.
- Electrónica (Electrolitos sólidos). Las aplicaciones electrónicas y eléctricas de la zirconia se basan en la alta conductividad electrónica y la alta conductividad de iones oxígeno del material estabilizado por completo. Esto permite que el

material que se use como: elemento de calefacción, sensores de oxígeno que se basan en la célula de Nernst y en electrolitos en las células de combustible de óxido sólido.

- Joyería (zirconitas). Por la fusión de la zirconia con dopantes y recristalización al enfriarse, las piedras preciosas que se pueden producir simulan diamantes, rubíes, topacios y esmeraldas. Estos minerales son los que se denominan zirconias cúbicas (Fig. 2.7) [18].



Fig. 2.7 Cristal de zirconia

2.5 Procedimientos de síntesis de los polvos cerámicos

2.5.1 Proceso sol-gel

El proceso sol-gel, es una técnica de vía húmeda ampliamente utilizado en los campos de la ciencia de los materiales y la ingeniería cerámica. Dichos métodos se utilizan principalmente para la fabricación de materiales (normalmente un óxido metálico) de una sal precursora disuelta que actúa como precursor de una red integrada (o gel) de cualquiera de las discretas partículas o de la red polímeros. Los precursores son de alcóxidos, cloruros metálicos, que sufren diversas formas de hidrólisis y policondensación. La formación de un óxido metálico consiste en conectar los centros de metal con puentes oxo (MOM) o hidróxido (M-OH-M), por lo tanto, la generación de metal-oxo o hidroximetal-polímeros en solución. Así, el sol se evoluciona hacia la formación de un sistema como difásico-gel que contiene una líquida

y una red sólida cuya fase de morfologías son discretas partículas de redes poliméricas continuas.

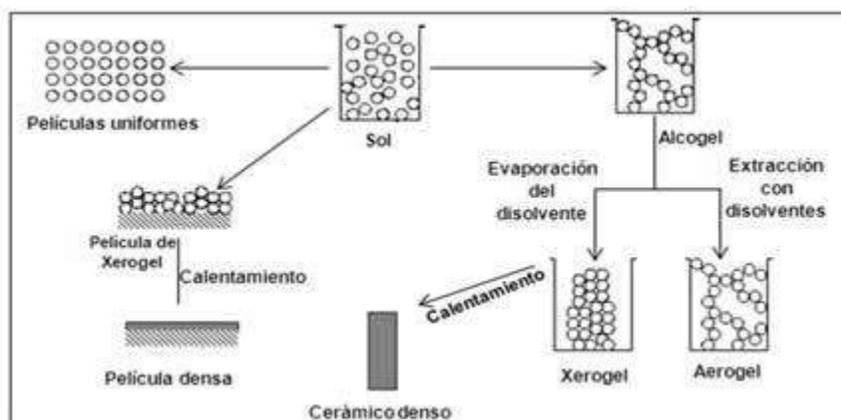


Fig. 2.8 Proceso sol-gel

Algunos usos del precursor de sol-gel son: como sustrato para formar una película (recubrimiento por inmersión o spin recubrimiento); fundido en un recipiente adecuado con la forma deseada (para obtener estructuras cerámicas monolíticas, vidrios, fibras, membranas, aerogeles) y también se utiliza para sintetizar polvos (microesferas, nanoesferas). El enfoque de sol-gel es una técnica barata y de baja temperatura que permite el control fino de la composición química del producto. Incluso pequeñas cantidades de dopantes, como los tintes orgánicos y elementos raros, pueden introducirse en el sol y terminan uniformemente dispersas en el producto final. Puede ser utilizado en el procesamiento de cerámica y de fabricación como un bastidor de la inversión material, o como medio de producir películas delgadas de metal óxidos para diversos fines. Los materiales derivados de Sol-Gel tiene diversas aplicaciones en óptica, electrónica, energía, espacial, (bio) sensores, la medicina (por ejemplo, liberación controlada de fármacos), material reactivo y métodos de separación (por ejemplo, cromatografía).

El interés por la técnica sol-gel se remonta a mediados de la década de 1880 con la observación de que la hidrólisis de tetraetilo ortosilicato (TEOS) en condiciones de acidez llevó a la formación de SiO_2 en forma de fibras y monolitos. Sol-gel de investigación llegó a ser tan importante que en la década de 1990 más de 35.000 artículos fueron publicados en todo el mundo sobre el proceso [19].

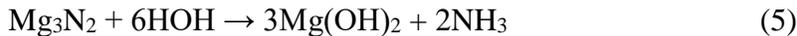
2.5.2 Hidrólisis

Se define como la reacción de una sustancia (átomo, molécula o ion) con los iones del agua (H^+ , OH^- o ambos) para formar dos productos, sin que tenga lugar ninguna transferencia de electrones (reacción redox) [20].

Si alguno o ambos iones del agua se consumen en un proceso irreversible la hidrólisis es necesariamente completa. Este tipo de reacción es característico de algunos compuestos binarios de los no metales, por ejemplo (ec. 4):



Y de los compuestos binarios de un metal y un no metal que no son sales, como (ec. 5 y 6):



Si la reacción con los iones del agua es reversible, se establece un sistema en equilibrio y la extensión de la reacción depende de varios factores:

- Naturaleza de las sustancias reaccionantes y de los productos de la reacción. En la hidrólisis de las sales la extensión de la reacción, a una temperatura y concentración de soluto determinadas, depende de la fuerza del ácido y/o de la base formados.
- Concentración de soluto. La constante del equilibrio (hidrólisis) expresada en la ecuación (ec. 7):

$$K_{hidr} = [HAc][OH^-] / [Ac^-][H_2O] = [HAc][OH^-] / [Ac^-] \quad (7)$$

Es la ley de acción de masa aplicada a la reacción (ec. 8):



A temperatura constante, una disminución de la concentración de Ac^- equivale a un aumento de la concentración de agua (que es la causante de la hidrólisis) con relación al Ac^- , y la fracción de soluto que se hidroliza es mayor.

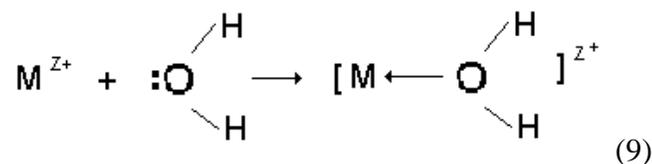
- Temperatura. Al aumentar la temperatura el grado de ionización del agua aumenta con más rapidez que la ionización de los ácidos o base débiles.

$$A: 25^{\circ}\text{C}, K_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ y } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7}$$

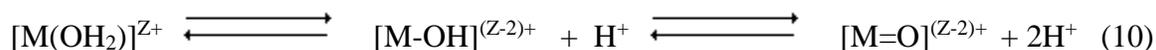
$$A: 100^{\circ}\text{C } K_{\text{H}_2\text{O}} = 5.0 \times 10^{-13} \text{ y } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 7.0 \times 10^{-7}.$$

Puesto que estos iones son los que intervienen en la hidrólisis, ésta es más extensa al elevarse la temperatura [20].

Cuando disolvemos un átomo metálico se forma en solución un ión, llamado catión metálico (M^+). Si el disolvente es agua pura, las moléculas del agua solvatan al ion metálico de acuerdo a la siguiente reacción (ec. 9):



Los cationes de transición al no saturar sus órbitas tienen espacios vacíos en su distribución electrónica, presentan una interacción con los iones constitutivos del agua, y eso causa que se origine una carga parcial en el hidrógeno, originando una acidez de la magnitud de la carga del catión presentando un equilibrio conocido como hidrólisis (ec. 10).



Donde:

M = metal

Z = carga

La ecuación (ec. 10) define los tres tipos de ligandos (ec. 11) presentes en solución acuosa.

M-(OH ₂)	M-OH	M=O
Acuo	hidroxi	oxi

(11)

La fórmula general de cualquier catión inorgánico precursor (ec. 12) puede escribirse así:



Donde:

- N = número de coordinación de moléculas de agua alrededor del metal
- M = metal
- H = radio molar de hidrólisis.

Condiciones:

- Si $h = 0$, el precursor es un aquo-ión $[\text{M}\text{O}_N\text{H}_{2N}]^{Z+}$
- Si $h = 2N$, entonces el precursor es un oxi-ion $[\text{M}\text{O}_N]^{(2N-Z)-}$
- Si $0 < h < 2N$, el precursor puede formar cualquiera de las siguientes especies oxi o hidroxí y por lo tanto su fórmula $[\text{M}\text{O}_x(\text{OH})_{N-x}]^{(N+X-Z)-}$.
- Si $h > N$, forma complejo aquo-hidroxí, cuya fórmula es $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{N-x}]^{(Z-X)+}$
- Si $h < N$ se forma un complejo hidroxí y su fórmula $[\text{M}(\text{OH})_N]^{(N-Z)-}$

En general, la hidrólisis se favorece con el aumento en la densidad de carga del metal, el número de iones metálicos por ligandos hidroxí y oxi y el número de hidrógenos contenidos en el ligando. La hidrólisis es inhibida a medida que el número de ligandos hidroxí coordinados con “M” aumenta. La naturaleza precisa del complejo depende de la carga (Z), número de coordinación (N) y electronegatividad (X^0_M) del metal, así como el pH de la solución acuosa.

Los efectos típicos de carga y pH se muestran esquemáticamente (Fig. 2.9), donde se definen 3 regiones corresponden a los dominios aquo, hidroxí y oxi.

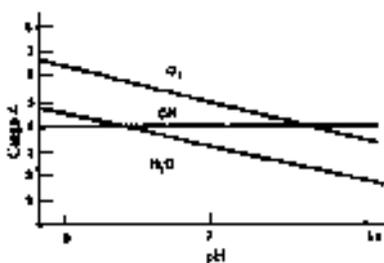


Fig. 2.9 Curva característica carga (Z) vs pH

Este diagrama explica de una manera cualitativa porqué la hidrólisis de los cationes de baja valencia ($Z < 4$) producen complejos aquo, hidroxilo o aquo-hidroxilo sobre el rango completo de pH. Mientras que los cationes de alta valencia ($Z > 5$) forman complejos oxo u oxo-hidroxilo. Los metales tetravalentes están en el límite; dependiendo del pH pueden formar cualquiera de los posibles complejos [21].

2.5.3 Condensación

La condensación puede proceder mediante dos mecanismos nucleofílicos dependiendo de la coordinación del metal. Cuando la coordinación preferida se satisface, la condensación ocurre mediante “sustitución nucleofílica (S_N)” (ec.13):



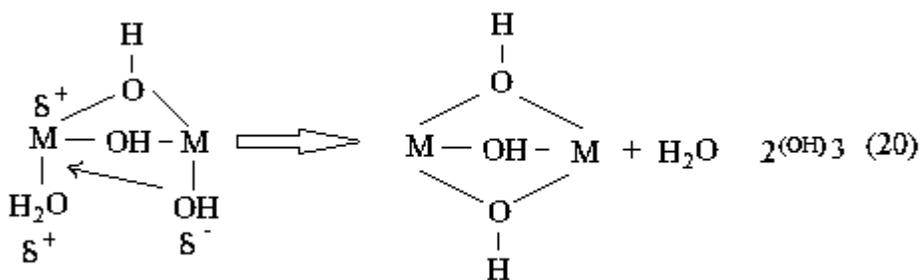
Cuando la coordinación preferida no se satisface, la condensación ocurre mediante “adición nucleofílica (A_N)” (ec.14):



Los ligandos oxo $[MO_N]^{(2N-Z)-}$ que son los espacios predominantes en el dominio de pH alto, son buenos nucleófilos (sustituyentes con la mayor carga parcial negativa). Por lo tanto, la condensación ocurre sólo por reacciones de adición cuando por lo menos una de las especies está *coordinadamente no-saturada*.

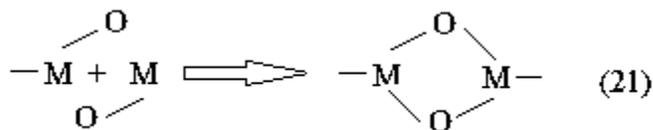
Los ligandos aquo $[M(OH_2)_N]^{Z+}$, especies predominantes en el dominio bajo 7, son buenos grupos de salida, pero pobres nucleófilos. La condensación no ocurre debido a que no hay grupos de ataque. Los ligandos hidroxilo (presentan pH y Z intermedio) contienen buenos nucleófilos (O o OH) y buenos grupos de salida (H_2O o OH). La condensación ocurre tan rápido como un OH esté presente en la esfera de coordinación de M. el proceso de condensación puede llevarse a cabo de dos maneras: olación y oxolación.

- La olación, es el proceso de condensación en el cual se forma un puente de “hidroxilo” entre los dos centros metálicos. Para precursores hidroxilo-aquo coordinativamente saturados, la olación ocurre mediante mecanismos de sustitución nucleofílica (S_N) donde el grupo hidroxilo es el nucleófilo y el H_2O el grupo de salida.

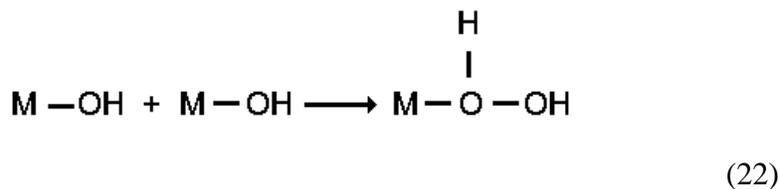


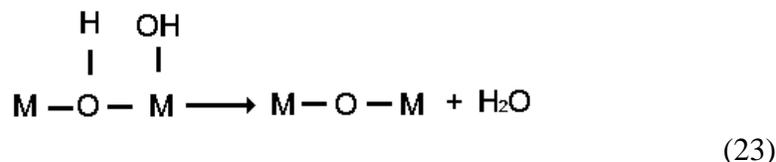
Debido a que el H₂O es el grupo de salida de la cinética de olación está relacionada con la habilidad del ligando aquo para disociarse, la cual depende del tamaño, electronegatividad y configuración electrónica de M. En general, mientras más pequeña la carga y más grande el tamaño, mayor es la velocidad de olación. Debido al mecanismo de sustitución nucleofílica (S_N), las reacciones de olación entre precursores catiónicos cargados (Z-h > 1) para cuando la carga del OH es igual o mayor que cero. A medida que los ligandos aquo (donadores de los electrones) son eliminados durante la olación, la carga del OH se hace progresivamente menos negativa, acercándose a cero.

- La oxolación, se puede definir como la reacción de condensación en la cual un puente oxi (M-O-M) se forma entre dos iones metálicos. Cuando el metal está coordinativamente no saturado, la oxolación ocurre mediante nucleofílica (A_N):



Para metales con coordinación saturada, la oxolación procede mediante dos pasos (reacción S_N) entre precursores oxi-hidroxi a través de adición nucleofílica seguida por eliminación de H₂O para formar M-O-M.





La olación a diferencia de la oxolación ocurre preferentemente para precursores aquo-hidroxi que contienen buenos grupos de salida H_2O . así que comparada con la olación, la oxolación ocurre sobre un intervalo de pH mayor, pero debido a que el proceso tiene lugar en dos pasos, la cinética es más lenta [21].

2.5.4 Microondas.

Para disminuir el tiempo de reacción se puede utilizar las microondas.

El descubrimiento del calentamiento por microondas ocurrió en 1940 durante la Segunda Guerra Mundial, después que los científicos británicos John Randall y H.A. Boot inventaran una válvula magnetrón para generar microondas componente fundamental de los sistemas de radar. En 1946 Percy Spencer, un ingeniero que trabajaba en la empresa Raytheon realizaba unas pruebas sobre el magnetrón y tomó una chocolatina que tenía en su bolsillo, cuando la tocó percibió que está estaba derretida. Sabiendo que el magnetrón produce calor se cuestionó si había derretido el chocolate. Tras realizar distintos ensayos con otros alimentos se observó que las microondas los cocinaban de una forma mucho más rápida [22]. Sin embargo, fue en 1975 cuando Sutton observó que la radiación de microondas calentaba los materiales cerámicos [23], algo que podría resultar sorprendente considerando que la región de microondas en el espectro electromagnético está situada por debajo del infrarrojo (en un intervalo de frecuencia de 0.3 a 300 GHz), lo que supone una zona de bajas energías. En la (Fig. 1.9) se representa el espectro electromagnético. El calentamiento se produce debido a que el campo eléctrico de las microondas es alterno, provocando un rápido movimiento de las especies polares que tratan de alinearse con el campo, la resistencia a dicho movimiento genera calor. Los hornos convencionales trabajan a una frecuencia de 2.45 GHz y la energía asociada a dicha radiación es de 0.016 eV, energía mucho menor que la que posee un enlace de hidrógeno (0.21 eV) [24].

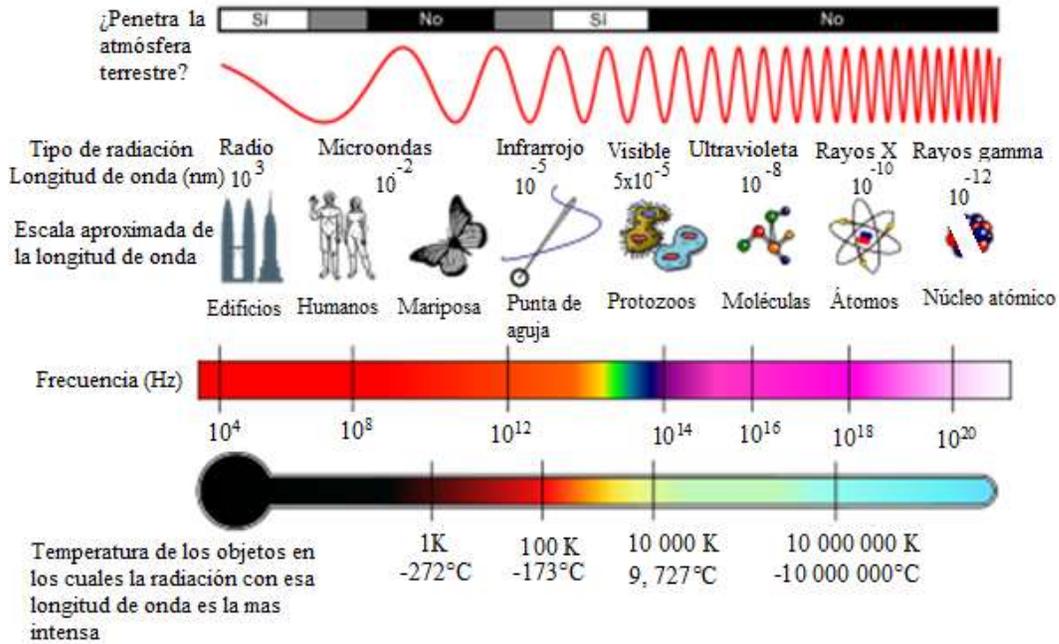


Fig. 2.10 Espectro electromagnético.

Las microondas son:

- Ondas electromagnéticas.
- Baja energía del fotón (no rompe con los enlaces químicos)
- Causa movimiento de moléculas (rotación bipolar)
- Causa movimiento de iones (conducción iónica)
- Puede ser reflejada, transmitida y absorbida (Fig. 2.10)
- Por todas partes se calienta el material.
- No ioniza (no causa daño celular o cromosómico).

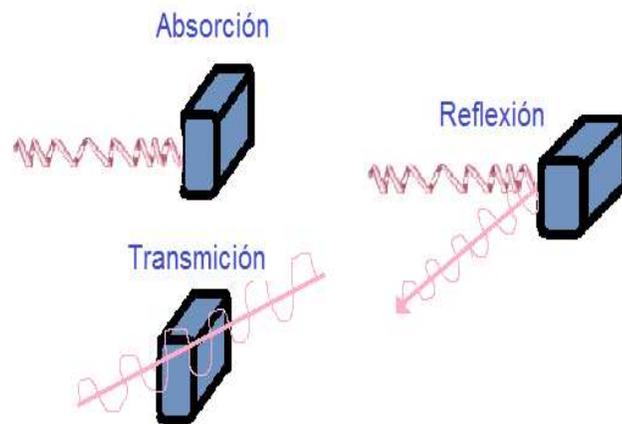


Fig. 2.11 Tipos de interacción del campo electromagnético con los materiales.

La energía de microondas es un sistema revolucionario que puede desarrollarse ofreciendo a los laboratorios ahorro en tiempo, energía, reactivos y costo de preparación.

Las microondas que se generan en un horno doméstico (Fig. 2.12-A) se producen por medio de un dispositivo llamado magnetrón (Fig. 2.12 B y C), que es derivado de los radares: un aparato que produce microondas de gran potencia. El magnetrón es una pequeña cavidad metálica con un filamento caliente que emite electrones, un alto voltaje que los acelera y un poderoso imán que los hace girar (Fig. 2.12, imagen C). Al girar, los electrones generan una onda resonante en la cavidad. La onda posteriormente guiada hacia la cámara del horno donde llega a la comida y la calienta.

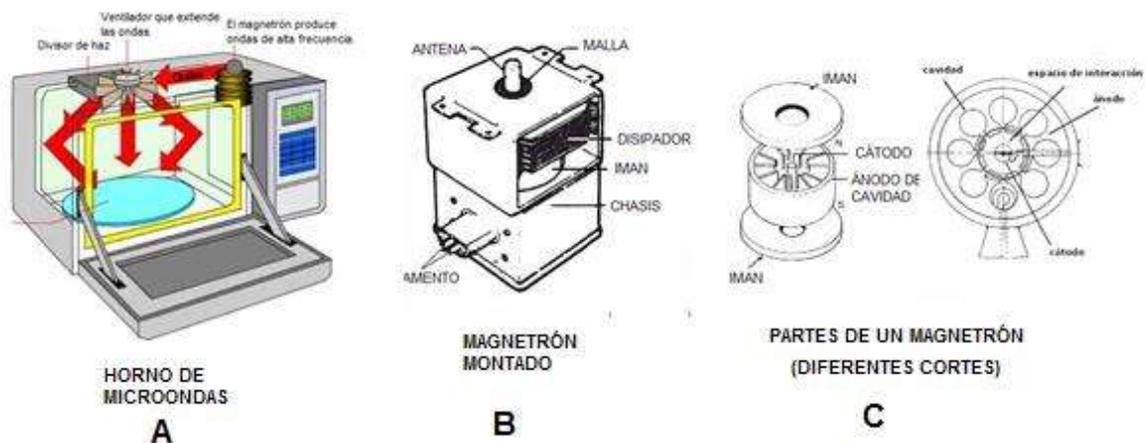


Fig. 2.12 Horno de microondas (HM) y componentes.

Las primeras publicaciones del uso de las microondas en síntesis químicas orgánicas aparecieron en 1986 [25, 26]. Fueron dos grupos de investigación encabezados por Geyde y Giguere que publicaron los resultados obtenidos en sus laboratorios utilizando microondas domésticos sencillos. Encontraron que las reacciones estudiadas se completaban mucho más rápidamente cuando se utilizan el horno microondas que cuando utilizaban la calefacción convencional. Cuando hacemos la comparación con una mezcla de reacción calentada utilizando una placa calefactora (calefacción convencional), la radiación microondas es mucho más eficiente y reduce enormemente el tiempo de reacción. El calentamiento tiene lugar a nivel molecular, cuando se utiliza la radiación microondas y explica porque las reacciones inducidas por microondas son mucho más rápidas. Con la irradiación microondas, la energía está interaccionada con las moléculas a una velocidad muy rápida, las moléculas no tienen tiempo de relajarse y el calor generado puede ser, durante tiempos cortos, mucho más grandes que la temperatura registrada de la mezcla de reacción en conjunto, es decir, puede haber un sobrecalentamiento localizado instantáneo. El calentamiento se produce debido a que el campo eléctrico en las microondas es alterno, provocando un rápido movimiento de las especies polares que tratan de alinearse con el campo. La resistencia a dicho movimiento genera calor.

2.5.5 Dispersante

Un dispersante es un aditivo que se utiliza para lograr que un soluto tenga distribución y dispersión en un disolvente [23]. En la industria se emplean muchos tipos de dispersantes, por ejemplo, en aceites lubricantes, detergentes, polímeros termoplásticos, pinturas y lacas. En este trabajo se utilizó la hidroxipropilcelulosa.

La hidroxipropilcelulosa es preparada a partir de la celulosa, la cual es el principal polisacárido constituyente de la madera y de todas las estructuras vegetales. Es preparada comercialmente a partir de la madera y posteriormente modificada químicamente [27].

El HPC es versátil: se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo alimentos, cosméticos, productos farmacéuticos, revestimientos, adhesivos y extrusiones de papel moldeado, removedores de pinturas, tintas de encapsulamiento y muchas aplicaciones que requieren un formador de películas, estabilizante, agente de suspensión y termoplásticos [28].

La hidroxipropilcelulosa es un polvo o granulos blancos o blanco-amarillentos, higroscópicos. Soluble en agua fría, ácido acético glacial, etanol anhídrido, y propilenglicol. Es altamente activo de superficie, con superficie de baja y tensiones interfaciales de soluciones. Tiene una amplia gama de viscosidad a diferentes concentraciones en agua. Está sujeta a degradación microbiológica, por lo que es necesario emplear conservantes [28].

HPC se produce en grados estándar y premium. Los grados estándar es para uso industrial, en los grados superiores, designados únicamente en fabricación de alimentos, farmacéuticos y cosméticos. Todos los tipos de viscosidad están disponibles en cada grado [28].

2.5.6 Secado

Secar un sólido significa eliminar cantidades relativas del líquido que contenga dicho sólido, este líquido algunas veces es agua. Esta eliminación de líquido se puede llevar a cabo mecánicamente, con prensa, centrifugación o térmicamente por evaporación. El secado es una operación unitaria con una infinidad de aplicaciones a nivel industrial como ejemplo podemos mencionar las siguientes aplicaciones: en detergentes, cerámicos, fármacos, cementos, desperdicios comerciales, fertilizantes nitrogenados, alimentos, materiales orgánicos e inorgánicos, etc. En la industria de cerámica la operación de secado es fundamental en la preparación de materias primas, en procesamiento de polvos.

El tipo de secado empleado determinará en gran medida las propiedades texturales del producto final tales como distribución de volumen de poro y área específica. Se describen brevemente cada uno de los métodos de secado.

2.5.6.1 Secado convencional

En esta prueba se utiliza un horno de convección mecánica con control de temperatura ambiente $+5^{\circ}\text{C}$ a 250°C , sensibilidad de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Estos hornos constan, por lo general, dos cámaras internas, con muy buenas propiedades para transmitir el calor; dispones de un conjunto de estantes o anaqueles fabricados en alambre de acero inoxidable, para que el aire circule libremente, allí se colocan los elementos que requieren ser secados mediante calor. Se encuentra aislada de la cámara externa por un material aislante que mantiene internamente las condiciones de alta temperatura y retarda la transferencia de calor exterior. La cámara externa está fabricada en lámina de acero, recubierta con una película protectora de pintura

electrostática. El calor interno es generado mediante conjuntos de resistencias eléctricas, que transfieren la energía térmica a la cámara interna. Dichas resistencias se ubican en la parte inferior de la estufa. El calor dentro de la cámara interna se transfiere y distribuye mediante convección natural o convección forzada (estufa con ventiladores internos).

2.5.6.2 Secado por aspersión (spray-drying)

Esta técnica es usada en procesamiento cerámico para obtener un polvo homogéneo de flujo libre y consistente en una cámara cónica que puede ser calentada, por medio de una corriente de aire caliente. La solución o suspensión que se desea secar es alimentada por medio de una bomba que la lleva hacia el atomizador ahí es esperada en forma de finas gotas y es arrastrada por las circulación del aire caliente que es introducido en paralelo dentro de la cámara de secado, las gotitas de la suspensión son mezcladas con el aire caliente el cual evapora instantáneamente el líquido y los polvos forman aglomerados suaves, los cuales son precipitados dentro de la cámara de secado para posteriormente continuar hacia otro ciclón para finalmente ser colectados en un recipiente donde se obtiene el producto seco, a dicho producto se le puede controlar el tamaño, forma, por cierto de recuperación y humedad. La vaporación de solvente que se lleva a cabo en este tipo de secador es instantánea, la temperatura del medio de secado sufre una rápida reducción y el material seco se encuentra a una temperatura menor que la temperatura de secado, por lo cual el secado por aspersión es ideal para materiales sensibles al calor como alimentos y fármacos, los secadores por aspersión se caracterizan por lo siguiente:

- a) Tienen un dispositivo atomizador que dispersa el líquido en forma de fina niebla formada por gotas las cuales tienen un diámetro cuyo rango varía de 10-600 micras. Dependiendo del tipo de atomizador usado, la capacidad y las condiciones de atomización.
- b) Gases calientes introducidos al secador en diferentes formas debido a una gran variedad de configuraciones del área de entrada, se pone en contacto con el líquido atomizando en forma de finas gotitas y la humedad es evaporada en un tiempo mínimo de las citadas gotas.

- c) La mezcla de los gases calientes y las gotas esperadas al evaporar el líquido producen un producto seco, que tienen tiempo de residencia en el secador el cual es de carácter estadístico.
- d) Los gases de secado se separan del producto que queda en forma de aglomerados en forma de polvo.
- e) Algunos productos residuales pueden ser recuperados de los gases de escape. El producto seco generalmente tiene la forma esférica, sujeta a cierto grado de control, las características de flujo libre y un adecuado empaquetamiento. El secado es una de las técnicas más exitosas usadas en procesamiento cerámico sobre otras técnicas de preparación de polvos. Ya que este secado se lleva a cabo instantáneamente, las partículas esféricas generadas tienen unas propiedades muy especiales debido al área que presentan, estas propiedades son muy importantes sobre todo si el proceso de formado es en seco.

En este tipo de secado se prepara una solución, emulsión o suspensión, la cual es bombeada hacia una boquilla con un sistema de atomización y así genera una fina niebla formada por gotas uniformes, que al caer en la cámara de secado y entrar en contacto con la corriente de aire caliente, provee el calor para que ocurra la evaporación del agua estando un tiempo adecuado de residencia aproximadamente entre 5-30 segundos. Dependiendo de las características de calidad del producto se requerirá un grado de humedad, tamaño de partícula y densidad. Los sólidos obtenidos generalmente tienen forma esférica, aunque pueden tener formas ovaladas o irregulares. Estos polvos formados por aglomerados son sedimentados y posteriormente colectados mediante un ciclón en un recipiente colector, en la (Fig. 2.13) muestra el diagrama de un secador en el cual se especifica las partes que lo componen.

Las técnicas químicas para producción de polvos finos homogéneos y puros son las adecuadas para la preparación de polvos [29].

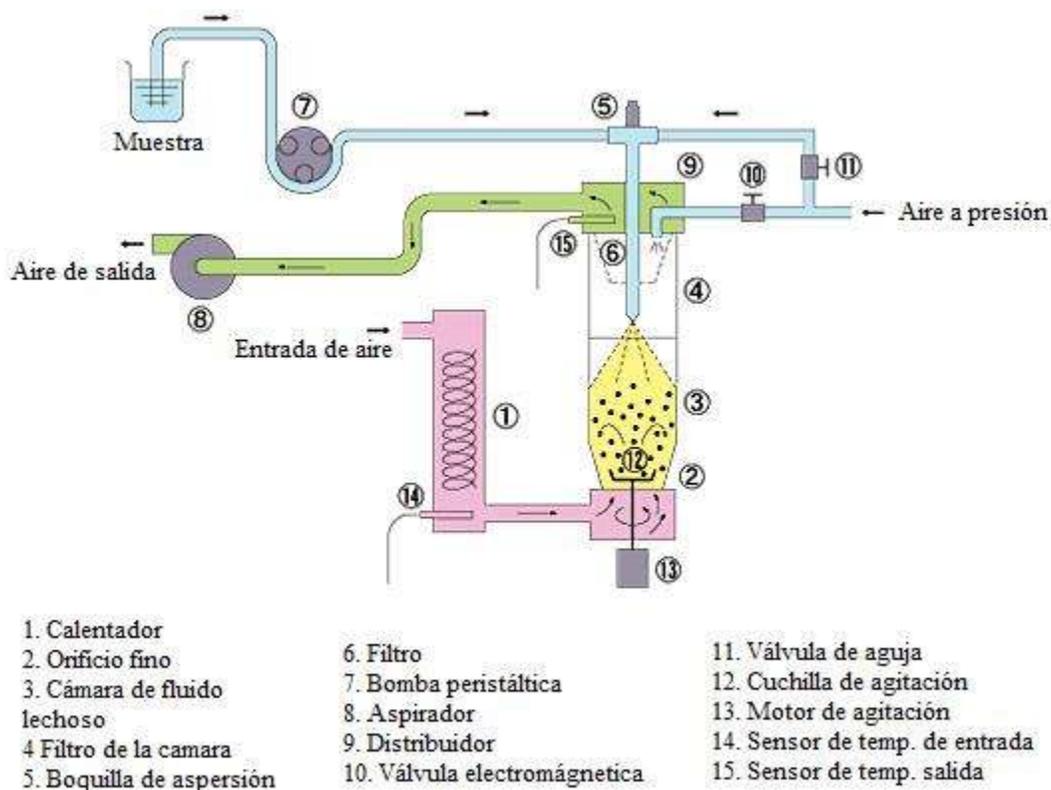


Fig. 2.13 Diagrama del equipo de secado por aspersion

2.6 Equipos para caracterización

2.6.1 Microscopio electrónico de barrido

El Microscopio electrónico de barrido (MEB), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, lo cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, puede observar características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de ellas sólo requieren que sean conductoras.

En el MEB la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su

resolución está entre 3 y 20nm, dependiendo del microscopio. Inventado en 1931 por Ernest Ruska, permite una aproximación profunda al mundo nanométrico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie

En el MEB es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra; puede haber electrones rebotados como las bolas de billar.

Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

Podemos también adquirir la señal de Rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de la composición de la muestra [30].

2.6.2 Microscopio Electrónico de Transmisión

Un microscopio electrónico de transmisión (MET) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra.

Mediante MET se pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen (dependiendo del tipo de microscopio electrónico), creando una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- Sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto para visualizar para registrar la imagen aumentada.
- Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

El MET emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.

Para utilizar un MET debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de angstroms [31].

En la (Fig. 2.14) se presenta un diagrama de un microscopio de transmisión en comparación con otros microscopios.

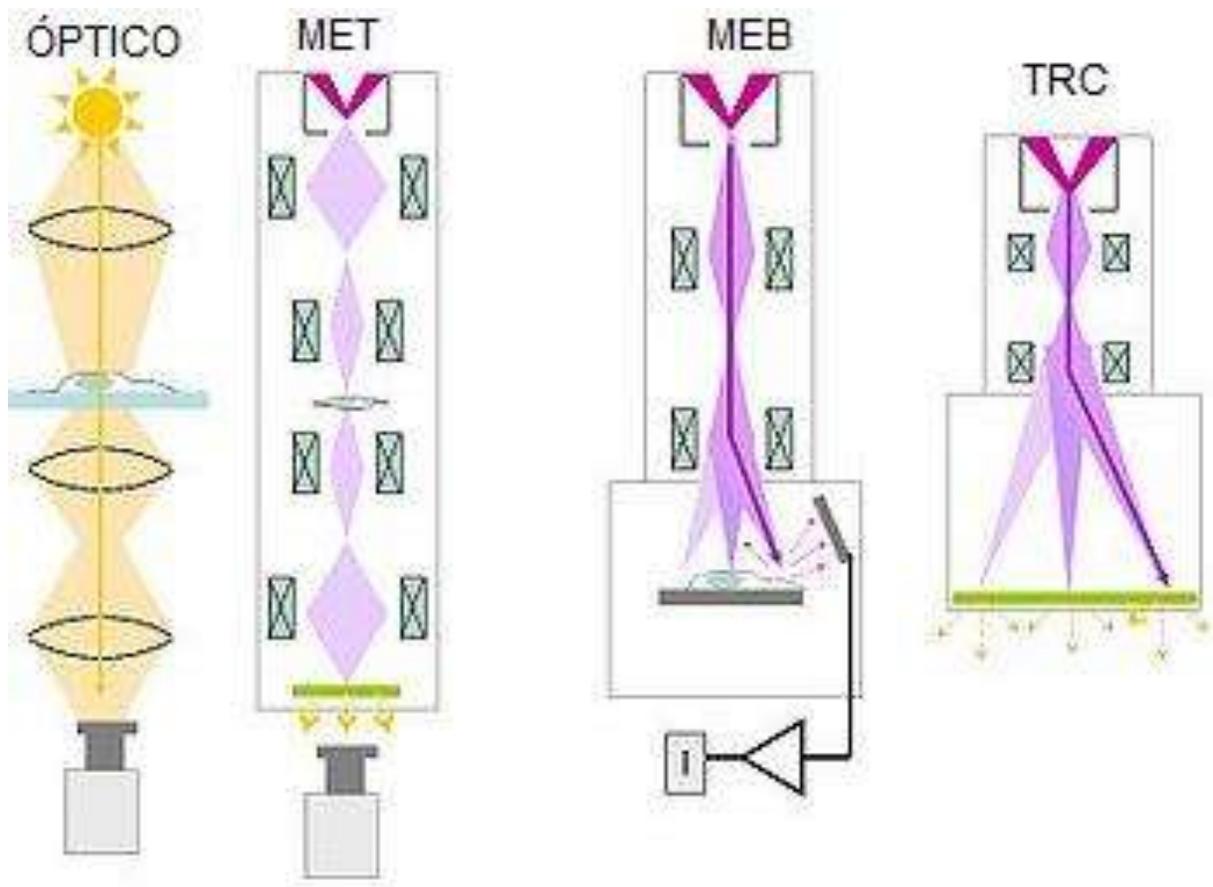


Fig. 2.14 Comparación de la formación de la imagen en un microscopio de transmisión óptica, un microscopio electrónico de transmisión (MET), un microscopio electrónico de barrido (MEB) y un tubo de rayos catódicos (TRC) de pantalla de TV.

2.6.3 Difractómetro de rayos X

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre los haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde:

n = índice de refracción

λ = longitud de onda de luz incidente

d = separación de rendija

θ = ángulo que forma la franja con el eje

La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

En algunos casos, es interesante realizar el estudio de la evolución térmica de los difractogramas (termodifractometría) para conocer la evolución de la cristalinidad de la muestra, caracterizar los procesos de descomposición térmica, los cambios de fase que tienen lugar [32].

El equipo para la determinación de la composición de las nanopartículas que se obtendrán es el difractómetro de rayos X SIEMENS D500, con tubo de cobre, filtro de níquel, $Kv=30$ y $\mu A=20$ [33].

CAPÍTULO 3

Metodología

3.1 Metodología experimental

El método que se propone aplicar para la preparación de zirconia compuesta de partículas submicrónicas, se basa en la formación de micro-cristales de $ZrOCl_2$ resultantes de la sobresaturación de las soluciones de $ZrOCl_2$ en mezclas de alcohol iso-propílico-agua por la disminución de la permeabilidad eléctrica de esas soluciones durante el calentamiento gradual y la hidrólisis subsecuente de los geles a $80^\circ C$ de temperatura. En la (Fig. 5.1) se presenta el diagrama de bloques del desarrollo experimental del presente proyecto de Tesis.

Las soluciones acuo-alcohólicas iniciales de $ZrOCl_2$, a las que se les adicionó hidroxipropilcelulosa (HPC) como agente dispersante, se somete a precipitación-hidrólisis en un horno de microondas con calentamientos rápidos controlado hasta $80^\circ C$, de acuerdo con las especificaciones del trabajo de Young Tae Moon y colaboradores [47]. Pero en lugar de la purificación y preparación tediosa y prolongada por centrifugación de los sólidos resultantes de la hidrólisis del $ZrOCl_2$ que utilizaron los autores señalados en el presente proyecto se pretende lograr la neutralización del HCl en caliente antes de que éste redissuelva el hidróxido de zirconio precipitado de y, así evitar la formación de precipitados gelatinosos difícilmente filtrables y lavables, como los que se obtuvieron en el trabajo referido. La esencia novedosa de esta propuesta consiste fundamentalmente en lograr productos hidrolíticos fácilmente filtrables que aceleren el proceso de preparación de hidróxido de zirconio, ya que este aspecto es la etapa limitante, retardante de dicho proceso.

El desarrollo de la propuesta está dirigido a la preparación de nanopartículas, a partir de $ZrOCl_2$, utilizando el horno de microondas como medio de calentamiento para obtener una morfología esférica, distribución de tamaños de partículas en un rango pequeño; ya que este tipo de partículas son sensibles a los métodos usados de calentamiento convencional. Además, se utiliza hidroxipropilcelulosa para obtener una mejor distribución de la partícula.

La finalidad e importancia de producir este tipo de partículas es que pueden ser utilizadas como siembra para mejorar temperaturas de cristalización entre otras aplicaciones de la

zirconia. Como por ejemplo para material estructural, producción de películas, material de catálisis o catalíticos.

En la (Fig. 3.1) se representa el diagrama de bloques.

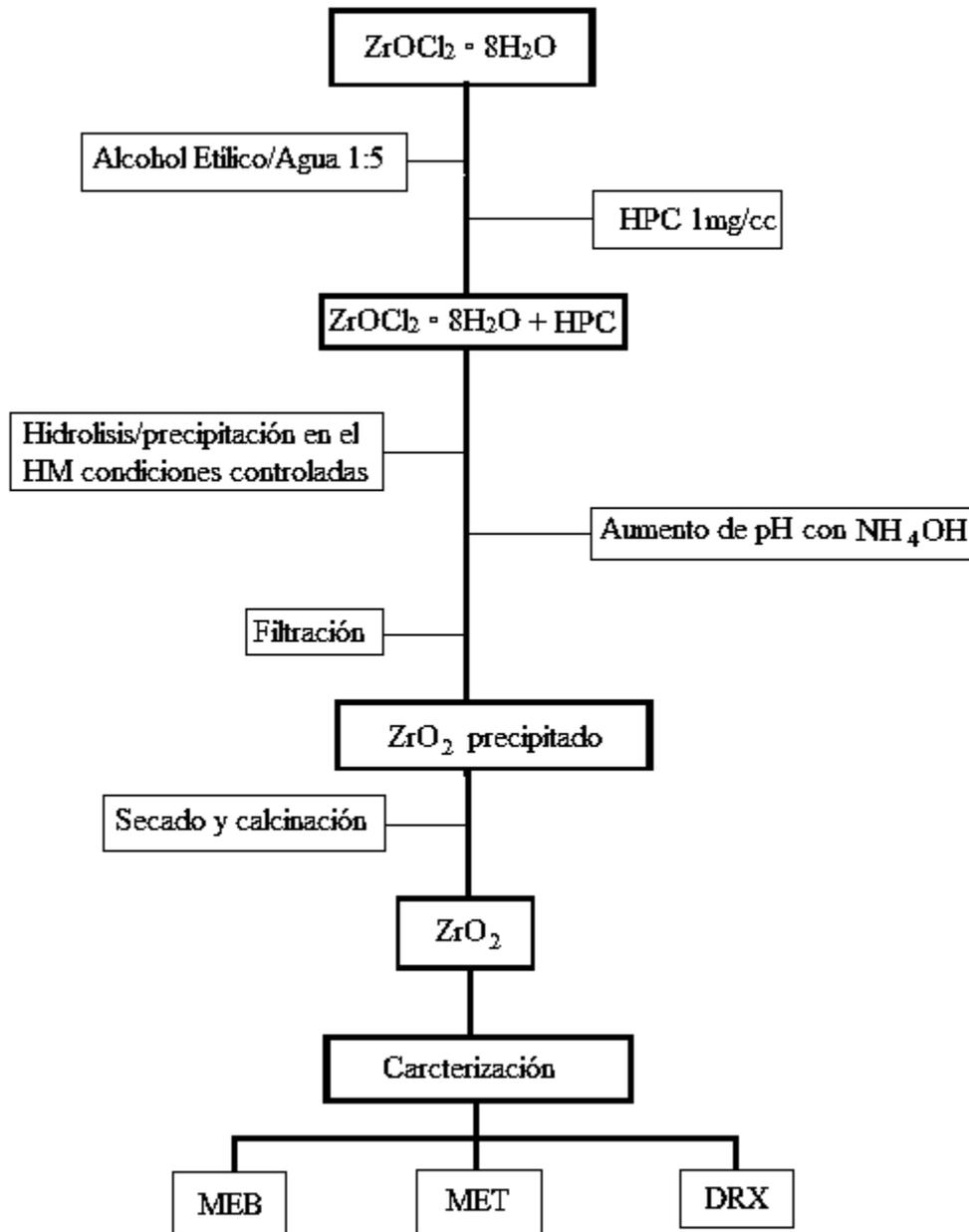


Fig. 3.1 Diagrama de bloques para la preparación de zirconia submicrónica.

3.1.1 Pruebas preliminares

Para llegar a la ruta experimental anterior de llevaron a cabo diferentes pruebas preliminares de acuerdo al siguiente orden:

1. Conocer el tiempo necesario para calentar la solución hasta la temperatura de aproximada 80°C (Tabla 4.1). Se realiza la prueba con una solución alcohólica (agua-isopropanol relación 1:5) tomando muestras de 40mL a una potencia de 50% en el horno de microondas.
2. Se prepara la mezcla principal de la siguiente manera:
 - a) Se preparó una solución alcohólica de H₂O y C₃H₇OH (1:5).
 - b) Para preparar una solución 0.2M de ZrOCl₂·8H₂O y usando como disolvente la solución alcohólica anterior se realizaron los siguientes cálculos:

Ecuaciones

$$M = n / L \text{ disolución}$$

$$n = m / \text{P.M.}$$

Donde:

M= molaridad (mol/L)

n= número de moles

L = litros de disolución

m= masa (g)

P. M. = peso molecular (g/mol)

Despeje de ecuaciones:

$$n = (M) (L \text{ disolución})$$

$$m = (n)(\text{P.M.})$$

Sustitución:

$$n = (0.2\text{mol/L})(1 \text{ L}) = 0.2\text{moles}$$

$$m = (0.2\text{moles})(322.213\text{g/mol}) = 64.44\text{g de ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$$

De lo anterior obtenemos la siguiente proporción:

1L - 64.44g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

0.1L - 6.44g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

- c) Se utiliza hidroxipropilcelulosa, como dispersante con una relación $1mg/cm^3$ por lo tanto se requieren 60mg de dicho reactivo.
- d) Se mezcla la solución 0.2M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ con el HPC aplicando agitación magnética para un mezclado uniforme y rápido. Se toman alícuotas de esta mezcla (40mL) para comprobar el tiempo que se requiere para alcanzar la temperatura deseada (tabla 4.2).
- e) Se hidroliza la mezcla (0.2M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ con el HPC) en el horno de microondas.
- f) Se forma un precipitado el cual se somete a centrifugación (2100 rpm) para su separación.
- g) Se decantan los sedimentos de la centrifugación y se repulpa con H_2O -ISO- C_3H_7OH (1:5) utilizando disgregación ultrasónica y se centrifuga a 3100 rpm por 5 min. Se repite varias el paso anterior y en cada lavado se utiliza una solución $AgNO_3$ al 2% hasta obtener un resultado negativo de Cl^- .
- h) El precipitado obtenido se divide al 50%, uno se seca a temperatura ambiente y el otro a $110^\circ C$.

3.2.2 Metodología modificada

Analizando todo el procedimiento anterior y tomando en cuenta los resultados se realizan modificaciones al procedimiento.

- a) Se preparan 250mL de disolución 0.2M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en una solución alcohólica (1:5).
- b) Para establecer la potencia requerida para elevar la temperatura a $80^\circ C$ en un tiempo de 40s, se realizaron las varias corridas (tabla 4.3).
- c) A la mezcla anterior se le agregan 25mg de HPC, la cual es sometida a agitación magnética para que quede una mezcla homogénea, ya que el

dispersante tiende a aglomerarse. El propósito de esta prueba es establecer la potencia a la cual llegaremos a la temperatura deseada (80°C) en tiempo de 40s, pero con el HPC agregado en la solución. Tabla 4.4.

Con los resultados obtenidos anteriormente, se realiza una corrida completa siguiendo el siguiente procedimiento:

1. Se preparan 250mL de solución 0.2M ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ + sol. Alcohólica)
2. A la solución anterior se le agrega 250mg de HPC agitando magnéticamente obtener una mezcla homogénea.
3. Se toman alícuotas de 60mL y se calientan en el HM con las condiciones siguientes: potencia de 30%, tiempo 40s y temperatura 28°C. Después de la hidrolización, se formó un precipitado blanco el cual tiene un pH entre 0-1 y temperatura de 71°C.
4. Se incrementa el pH con NH_4OH hasta alcanzar un valor entre 8-9, utilizando 2.5 mL del hidróxido amonio.
5. El precipitado se filtra y se lava con el propósito de eliminar los cloruros. Primeramente, con agua fría y luego con agua caliente hasta obtener un resultado negativo de cloruros, los cuales son identificados con una solución de $AgNO_3$ al 2%.
6. El precipitado obtenido se divide para probar dos métodos de secado, horno mecánico y en spray dry.
 - Método de secado en horno convencional, se somete a 60°C por 6hr y se calcina a 500°C.
 - Método de aspersión (spray dry), se somete a una presión de $2kg/cm^2$, temperatura de 90°C con una aspiración del 40%.

CAPÍTULO 4

Resultados

4.1 Resultados de las pruebas preliminares

Los resultados obtenidos en la prueba para conocer el tiempo óptimo para alcanzar la temperatura adecuada, utilizando solamente una disolución de alcohol isopropílico y agua destilada (1:5) se describen en la siguiente tabla:

Tabla 4.1 Variación de la Temperatura vs Tiempo

No. Prueba	Tiempo (s)	Temperatura (°C)
1	8	62
2	9	64
3	10	70
4	11	72
5	12	85
6	13	88

Resultado de la prueba para medir el tiempo requerido para obtener la temperatura deseada con la mezcla que contiene el dispersante (HPC).

Tabla 4.2. Variación de la Temperatura vs Tiempo a la Potencia 50%

No. prueba	Tiempo (s)	Temperatura (°C)
1	12	74
2	12	74
3	12	73

Analizando las tablas 4.1 y 4.2, el tiempo requerido para llegar a la temperatura a la cual se lleva a cabo la hidrólisis es el 12s con una potencia de 50% del HM. Con estas condiciones se registra lo siguiente:

- a) A la mezcla después de la hidrólisis sale bajo las siguientes condiciones a una temperatura de salida es de 60°C y con un pH de 0-1.

- b) Se requiere un pH aproximadamente de 9, por lo tanto, se incrementa el pH con de NH_4OH (1:1) hasta alcanzar el valor requerido.
- c) Al realizar la centrifugación y sus respectivos lavados se observa que el precipitado se adhiere a las paredes del tubo, perdiendo cantidad considerable dicho precipitado además que es un proceso más tardado. Por lo cual, se considera modificar la metodología.

4.2 Resultado modificación de la metodología

Se realiza nuevamente una prueba para comprobar la potencia a la cual se obtiene una temperatura de 80°C . La disolución a una concentración 0.2M, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla. 4.3 Variación de la potencia vs temperatura.

No. prueba	Potencia de HM (%)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
1	10	56
2	20	64
3	30	82

Analizando la tabla anterior se observa que la potencia óptima para llegar a la temperatura es de 30% de HM.

Para comprobar la temperatura a la potencia ya establecida pero ahora la mezcla con el dispersante, tenemos los siguientes resultados:

Tabla. 4.4 Variación de la potencia vs temperatura.

No. prueba	Potencia de HM (%)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
1	10	75
2	20	75
3	30	80
4	30	78

Con los resultados anteriores se determina que la potencia óptima es al 30% en un tiempo de 40s del HM para alcanzar la temperatura requerida de 80°C aproximadamente.

Los polvos obtenidos se caracterizan por la técnica de MEB.

En la tabla 4.5 se presenta los nombres de las diferentes muestras preparadas.

4.5 Nombres de las muestras.

Muestra	Concentración (M)	Secado	Molido
1A	0.2	Convencional	No
1B	0.2	Convencional	Si
2A	0.2	Aspersión	No
2B	0.2	Aspersión	Si

Los polvos obtenidos se caracterizan mediante MEB.

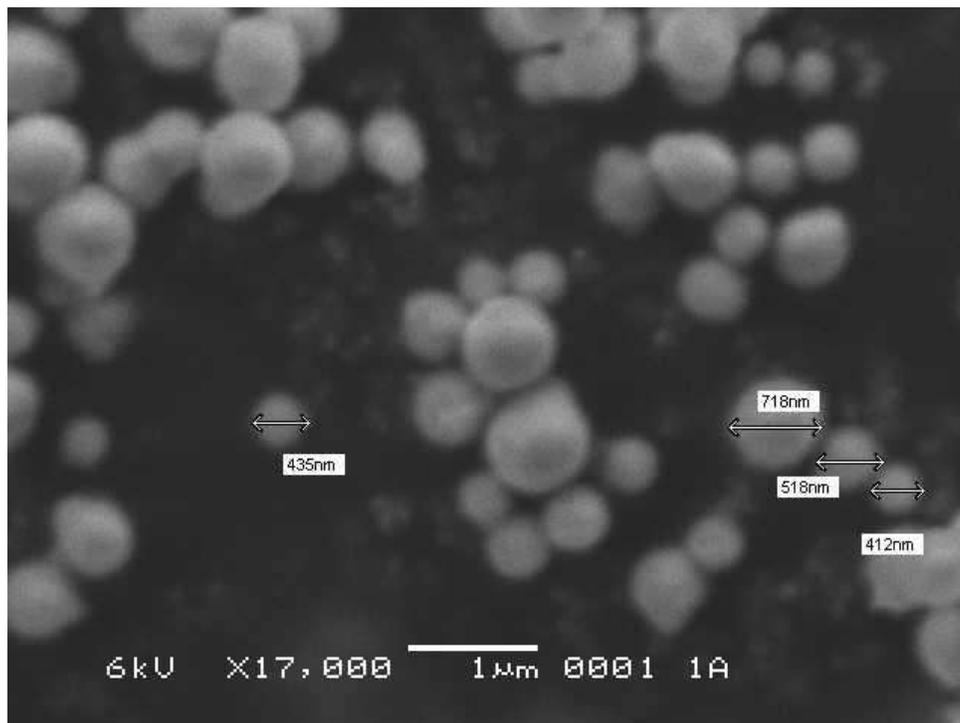


Fig. 4.1 Micrografía muestra 1A, aumentos de 17000X.

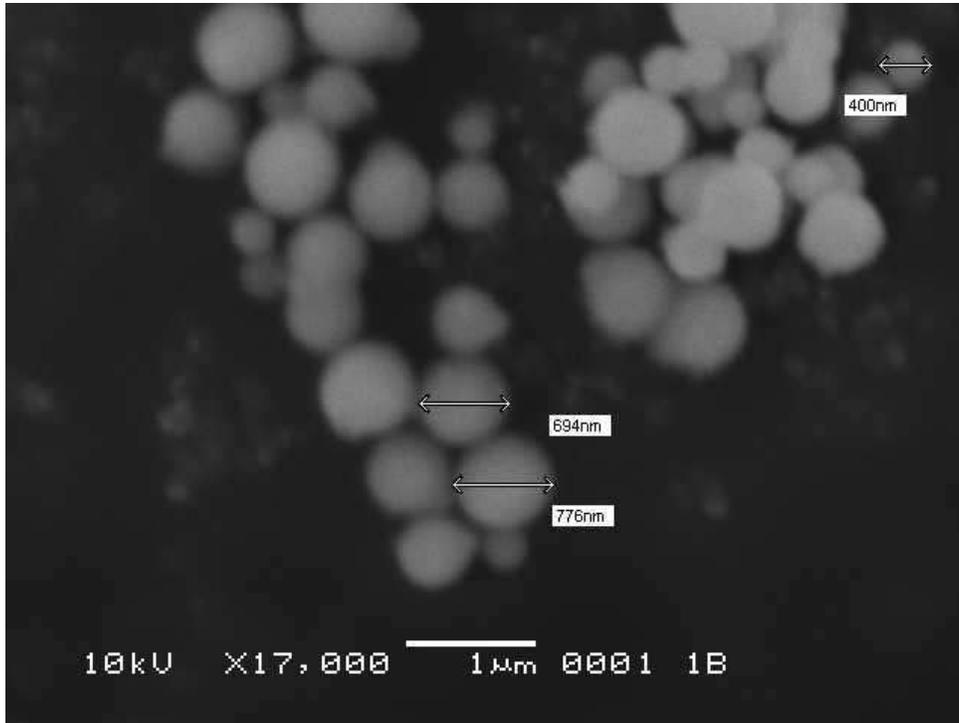


Fig. 4.2 Micrografía 1B, aumentos de 17,000X.

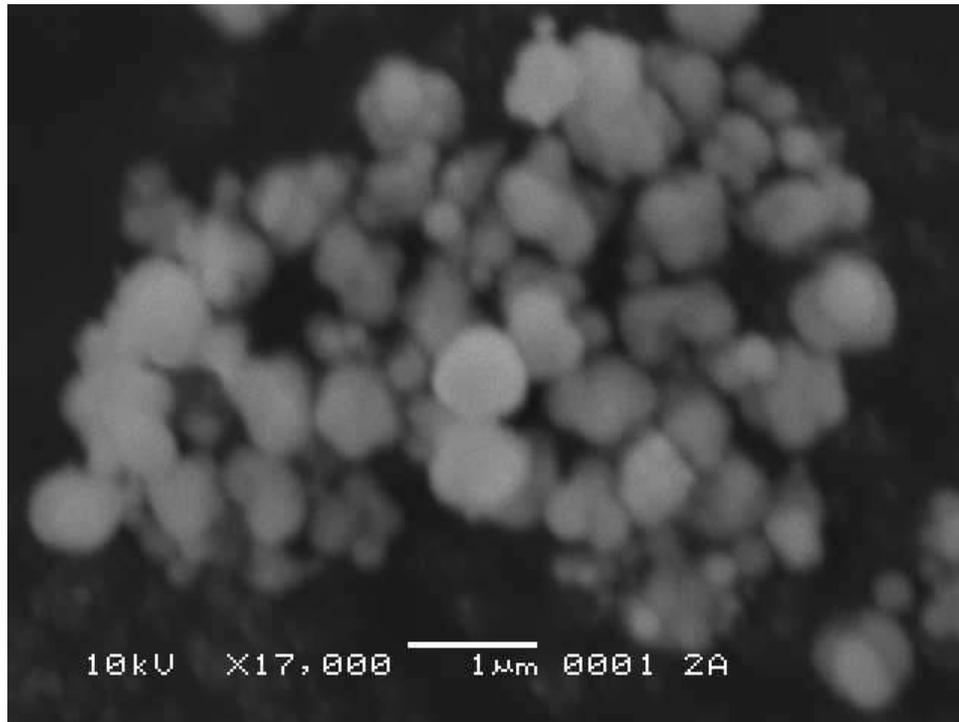


Fig. 4.3 Micrografía 2A, aumentos de 17000X.

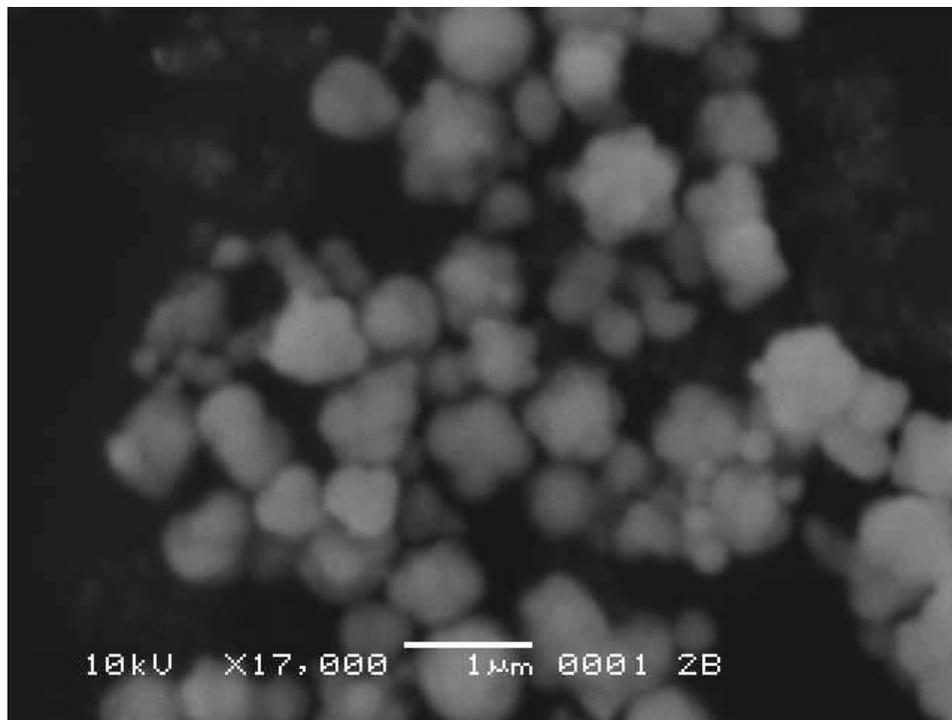


Fig. 4.4 Micrografía 2B, aumentos 17,000X.

En las (Fig. 4.1 y 4.2) podemos observar que las partículas son esféricas, pero hay una diferencia considerable en tamaño que va desde 100 a 300nm. En las (Fig. 4.3 y 4.4) las partículas presentan formas variables como si estuviesen aglomeradas y con un tamaño más grande de 1 μ m. Analizando las imágenes anteriores, podemos determinar que conviene realizar el secado convencional.

4.3 Caracterización de las nanopartículas de zirconia

Se realizó una corrida completa con los parámetros determinados en el capítulo anterior, pero usando el método de secado convencional ya que los resultados dieron una forma más esférica.

4.3.1 Caracterización en MEB

En este ensayo se determina la morfología de las nanopartículas de zirconia. Obteniendo las siguientes imágenes:

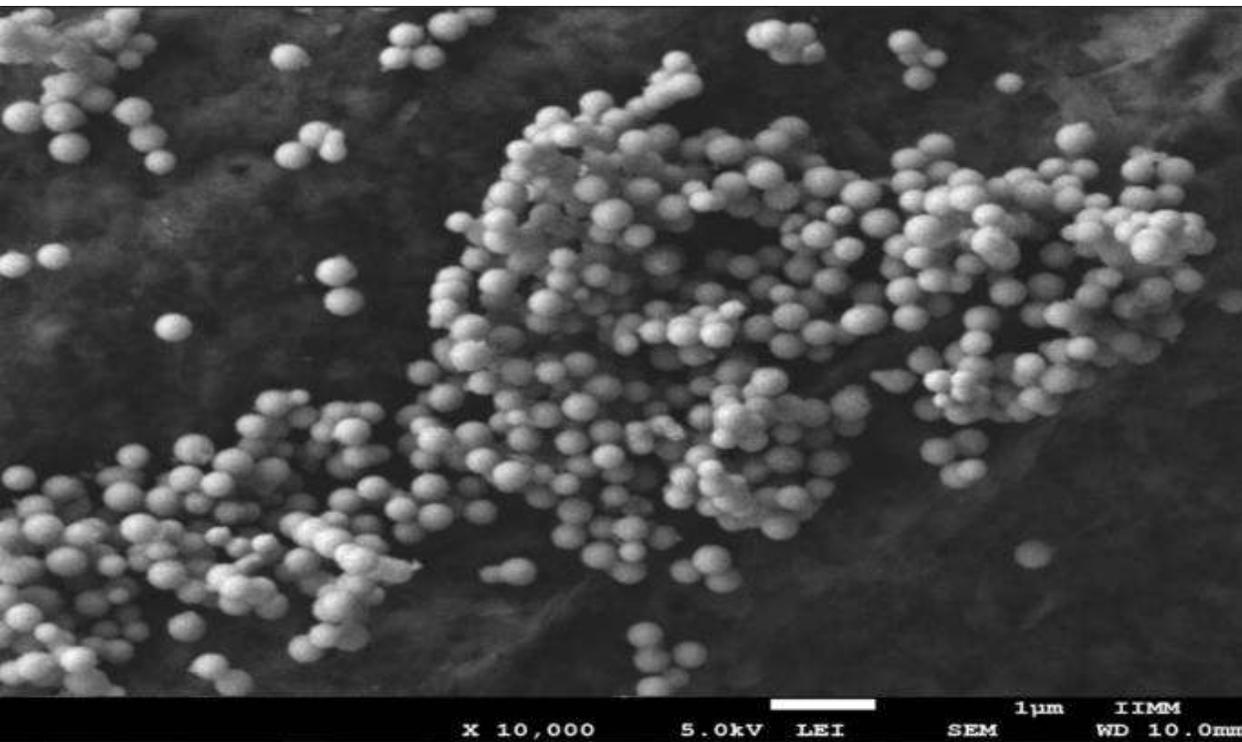
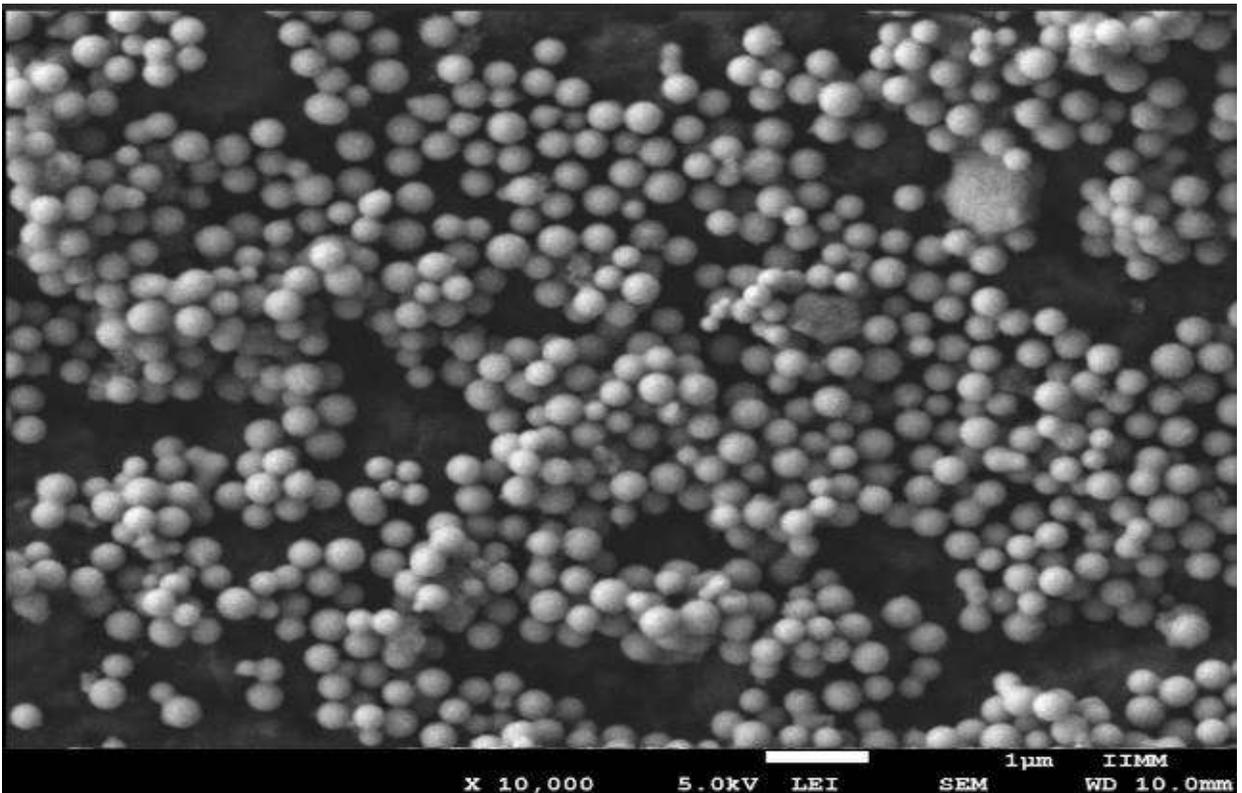
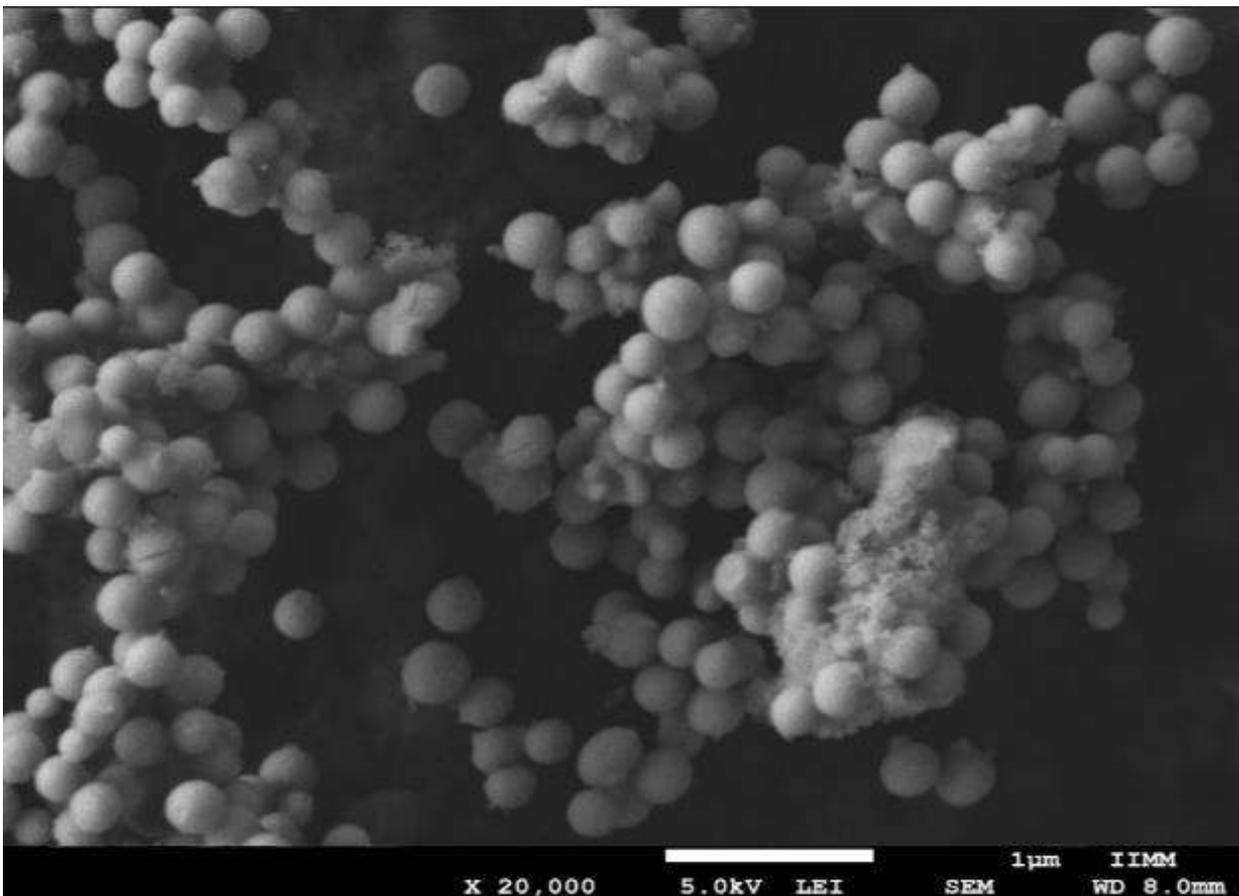
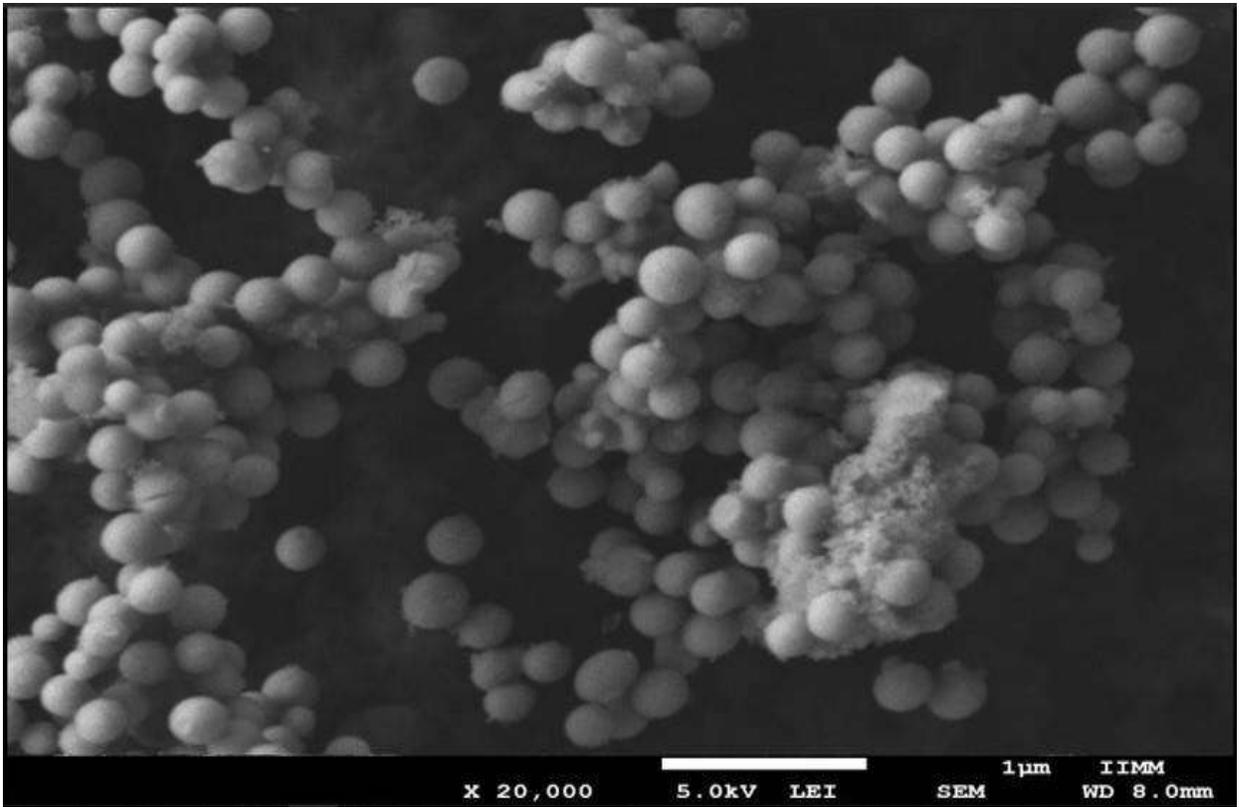


Figura 4.5 Micrografía en aumentos de 10,000X



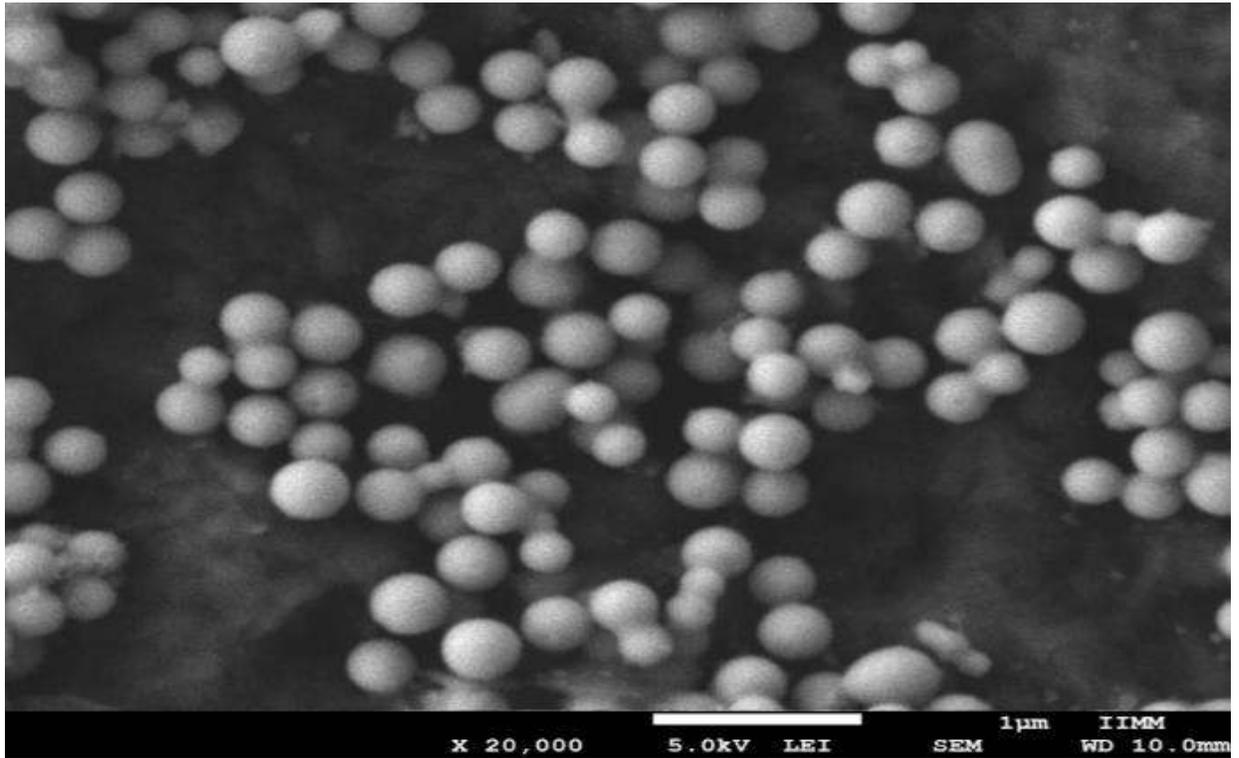
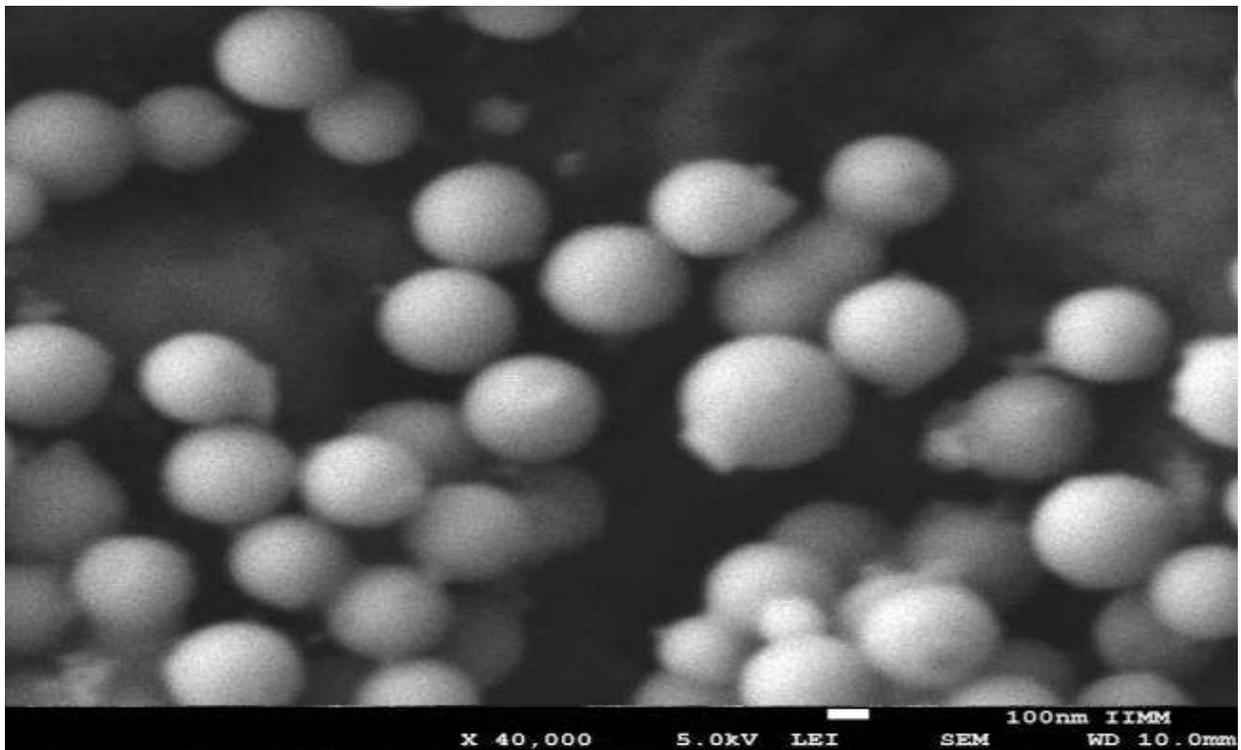
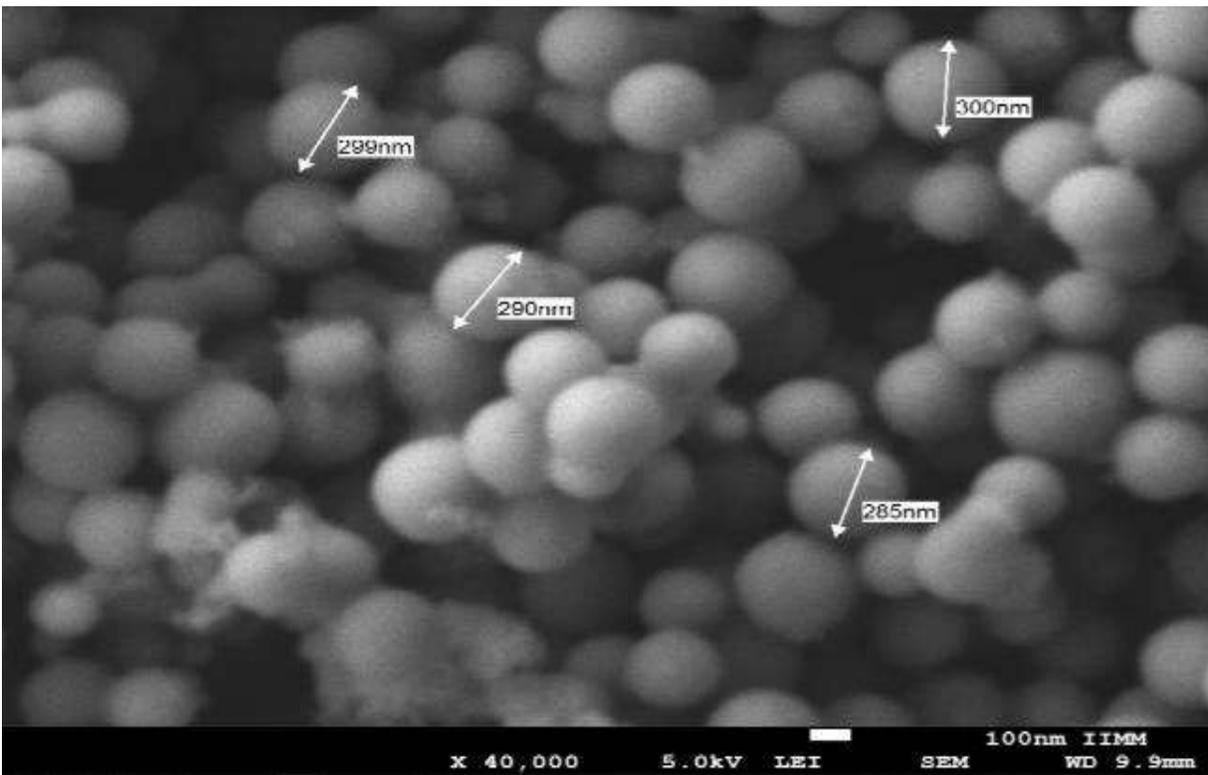
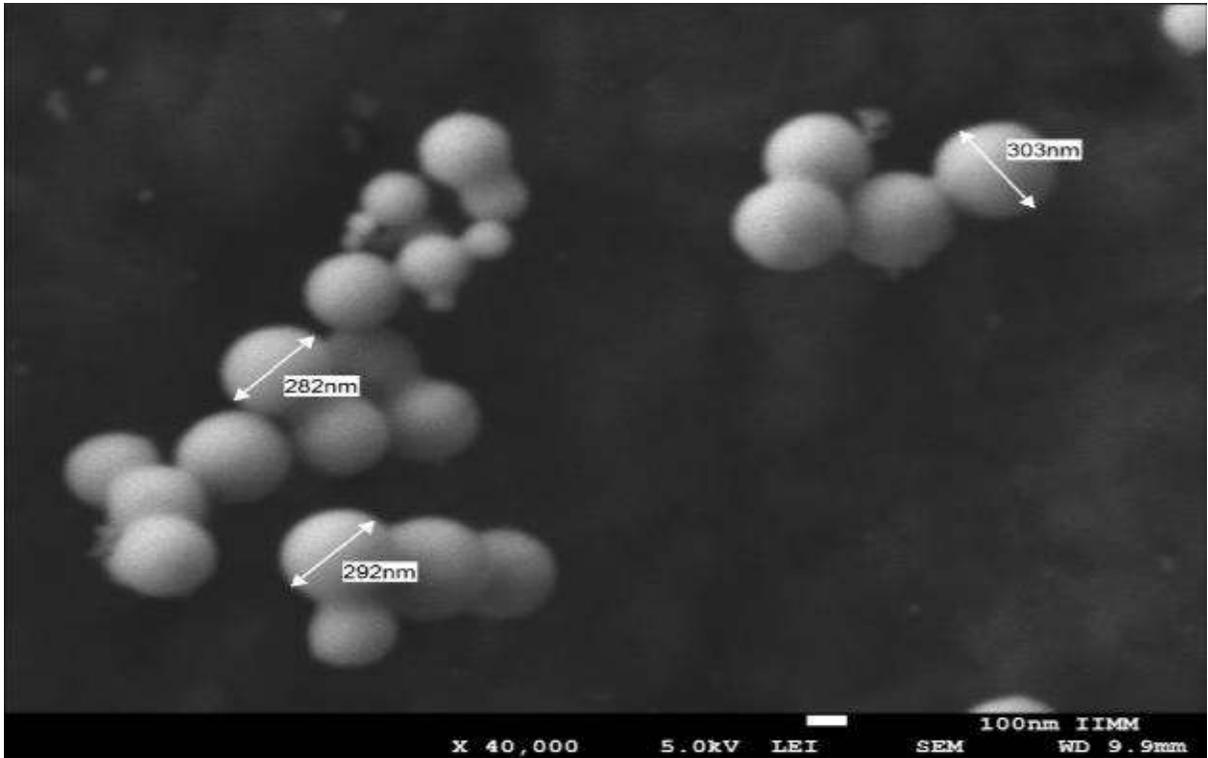


Figura 4.6 Micrografía en aumento de 20,000X





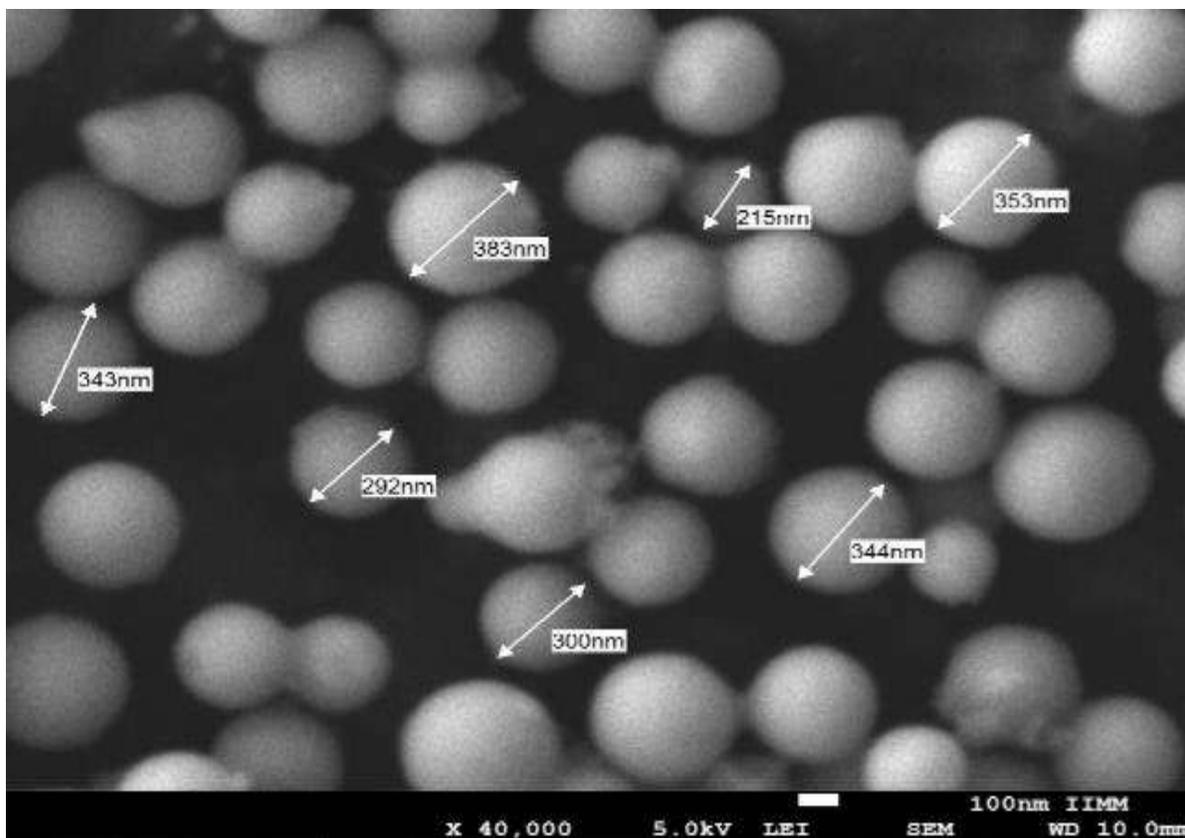


Figura 4.7 Micrografía en aumento de 40,000X

En las (Fig. 4.5 y 4.6) podemos observar las partículas dispersas, que era uno de los objetivos bajo las condiciones establecidas en la metodología. Los polvos de zirconia, contienen partículas de geometría regularmente esféricas con un tamaño de partícula que oscila entre 282-380nm (Fig. 4.7). Este tipo de compuestos son corroborados con el análisis de Espectrometría de Energía Dispersa (EDS) realizado a las partículas donde es evidente la presencia de los elementos Zr y O principales componentes de dichos polvos, con un rastro de Cl y contaminación de Zn. El cobre presente se debe al recubrimiento usado en la muestra el MEB, con la finalidad que sea conductora y el carbón se debe a la cinta utilizada para fijar la muestra (Fig. 4.8).

En la (Fig. 4.8) se presenta el (EDS) espectro de dispersión de la muestra.

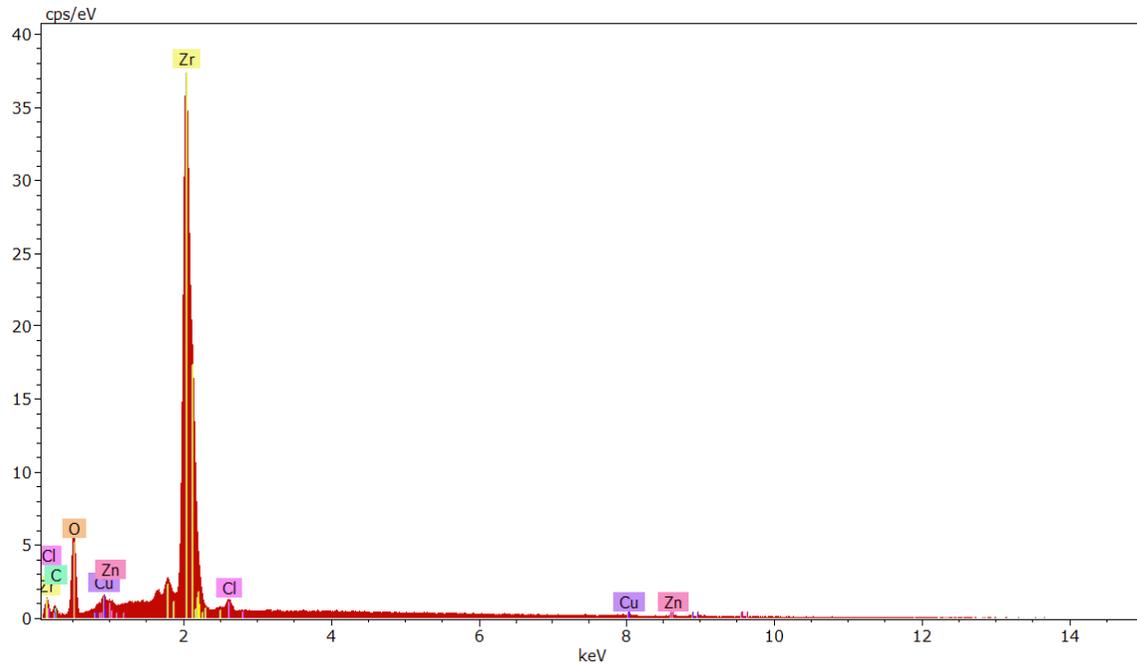


Figura 4.8 Espectro de energía dispersiva.

4.3.2 Caracterización MET

La (Fig. 4.9) nos demuestra claramente el tamaño de las nanopartículas 291nm y esférica, determinado el MET. La forma esférica de la nanopartícula también es indica la precipitación homogénea durante la hidrólisis.

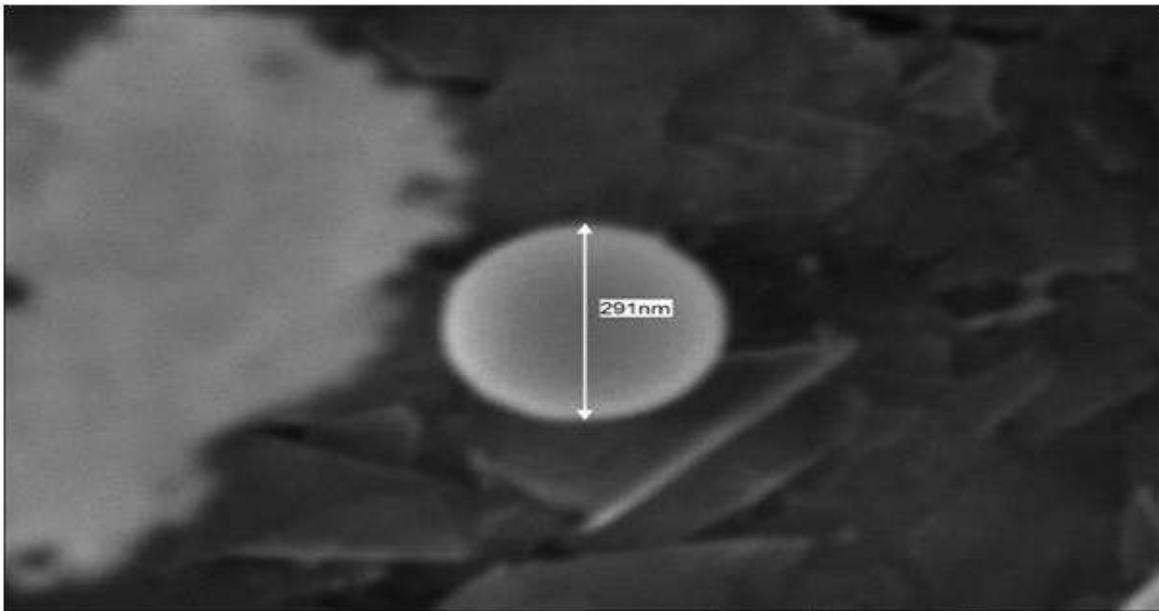


Fig. 4.9 Micrografía en aumento de 100,000X del MET.

4.3.3 Difracción de Rayos X

Este método se utiliza para determinar la fase cristalina de las nanopartículas, para realizar la medición usamos un difractómetro de Rayos X (mod. D-8 Advance Davinci), obteniendo el siguiente resultado:

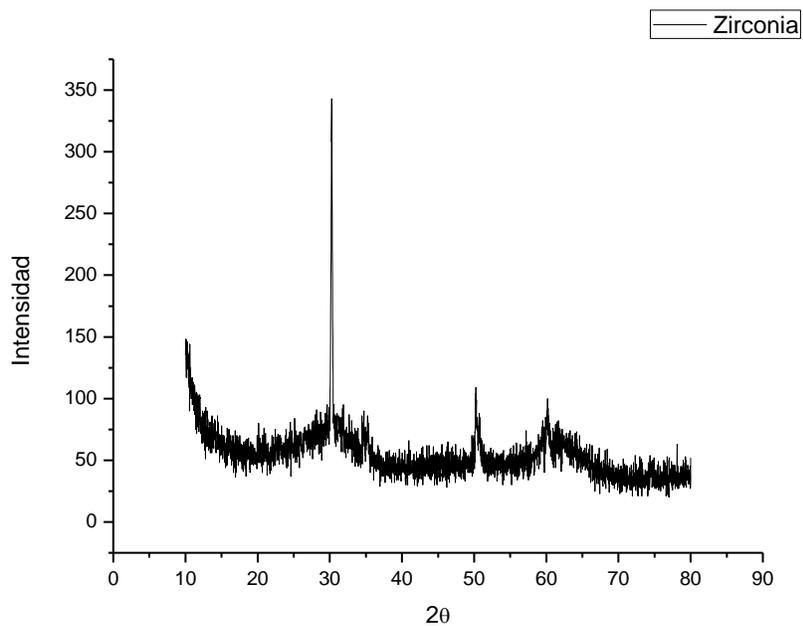


Fig. 4.10 Difractograma que corresponde a la fase tetragonal de la ZrO_2 con ruido.

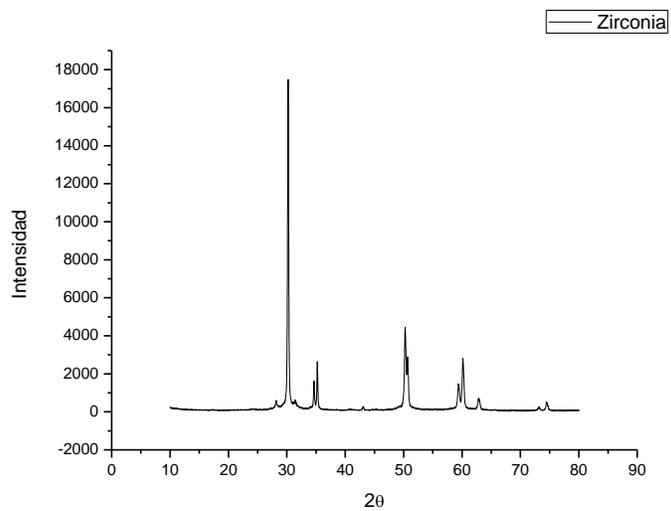


Fig. 4.11 Difractograma que corresponde a la fase tetragonal sin ruido.

En las (Fig. 4.10 y 4.11) podemos observar los picos característicos de la difracción de RX de los polvos de zirconia, donde se evidencia la presencia de las fases de la zirconia en su estructura cristalina tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$).

Conclusiones

1. Se obtuvieron las partículas de ZrO_2 nanométricas esféricas y dispersas, mediante el uso del horno de microondas casero, agilizando la hidrólisis en cuestión de tiempo y a una temperatura controlada.
2. Mediante la caracterización en el MEB, MET y DRX se comprobó, el tamaño de la partícula nanométrica, distribución homogénea y estructura tetragonal.

Recomendaciones

1. A este método se le puede realizar un estudio sobre los tiempos de producción y económicos.
2. Para completar la caracterización, se propone también realizar la medida de área superficial.
3. Realizar la aplicación en específico de estas nanopartículas de zirconia, rama odontológica y de películas sobre vidrio para aumentar su resistencia a las altas temperaturas.
4. Investigar una forma más económica de extraer la materia prima (el oxiclورو de zirconia).

Referencia Bibliográfica

1. Diego A. C. C., Jorge E. R. P. ZrO₂ tetragonal obtenido por el método de precipitación controlada. Dyna, No. 165, pp. 223-224, 2010.
2. Diego A. C. C., Jorge E. R. P. Uso de rutas para sintetizar ZrO₂ tetragonal. RFC, vol. 42, No. 1, 2010.
3. John J.C.L., José L. N. Síntesis de ZrO₂ nanométrico utilizando precipitación controlada. Redalyc, No. 47, pp 20-28. 2009.
4. Recursos Educativos Abiertos de la Universidad de Sao Paulo. (https://social.stoa.usp.br/articles/0015/6387/Introducción_A_la_Nanotecnología_pdf). Consultado el 11 de junio 2017.
5. [http://www. Ecured.cu/Nanómetro](http://www.Ecured.cu/Nanómetro)
6. Elia, B. Naranjo R. La UNAM te explica ¿Qué son las nanopartículas? Dirección General de Divulgación de la Ciencia, Facultad de Química UNAM, pp . 2016
7. Nombres y símbolos en español de los elementos aceptados por la IUPAC el 28 de Noviembre 2016 acordados por la RAC, la RAE y la RSEQ y la Fundéu. (<http://rseq.org/blog/generales/item/1319-%C2%BFsabes-los-nombres-en-español-de-los-últimos-elementos-químicos-aceptados-por-la-iupac>).Consultados el 10 de junio 2017.
8. Haper, Douglas. “zircón”. (<http://www.etymonline.com/index.php?term=zircón>). Online Etymology Dictionary. Consultado el 10 de junio 2017.
9. Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage, de Gruyter, Berlin 2007. ISBN 978-3-11-017770-1.
10. “Zirconium” (<http://madehow.com/Volume-1/Zirconium.html/>). How Products Are Made. Advameg Inc. 2007. Consultado el 10 de junio 2017.
11. Day, C. Second Material Found that Superconducts Ferromagnetic Stat. Physics Today, pp. 54 2001.
12. Considine, G. D., Zirconium. Van Nostrad’s Encyclopedia of Chemistry. New York: Wylie-Interscience. Pp. 1778-1799. 2005
13. Peterson, John; MacDonell, Margaret. 2007. “Zirconium” (http://www.evs.aml.gov/pub/doc/ANL_ContaminantFactSheets_All_070418-pdf) (PDF). Radiological and Chemical Fact Sheets to Support Health Risk Analyses for

- Contaminated Areas. Argonne National Laboratory. pp. 64-65. Consultado el 10 de junio 2017.
14. Ralph; Jolyon and Ralph, Ida. 2008. "Minerals that include Zr". (<http://www.mindat.org/chemsearch.php?inc=Zr%2C&exc=&sub=Search+for+Minerals>). Mindat.org. Consultado el 10 junio 2017.
 15. Callghan, R. 21 de Febrero 2008. "Zirconium and Hafnium Statistics and Information". (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zirconium/>). US Geological Survey. Consultado el 10 junio 2017.
 16. "Zirconium an Hafnium" (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zirconium/mcs-2008-zirco-pdf>) (PDF). Mineral Commodity Summaries (US Geological Survey): 192-193. January 2008. Consultado el 10 junio 2017.
 17. <http://es.wikipedia.org/wiki/Circonio>
 18. Holleman-Wiberg, Inorganic Chemistry, Academic Press, 34th edition, 2001. (<http://dioxidodecirconia.blogspot.mx/2011/05/oxido-de-circonio-propiedades-y.html>). Consultado el 11 de de junio 2017.
 19. Guillermo C., Mondragón R. "Síntesis de catalizadores superácidos a base de zirconia". Morelia 2001. pp. 17-18.
 20. Gilbert, H. Ayres. "Análisis Químico Cuantitativo". 2ª. Ed. pp.76-79. México 1970.
 21. Guillermo C., Mondragón R. "Síntesis de catalizadores superácidos a base de zirconia". Morelia 2001. pp.19.
 22. B.L. Hayes, "Microwave Syntesis: Chemistry at the Speed of Ligh, CEAM publishing 2002. Pp 11-127. (<https://dialnet.unirroja.es/descarga/articulo/3674454.pdf>) (PDF). Consultado en 11
 23. W. H. Sutton, Ceram. Bull 1989, 68, 376-386. (<https://dialnet.unirroja.es/descarga/articulo/3674454.pdf>) (PDF). Consultado en 11 de junio 20017.
 24. Prado-Gonjal J. Morán E. "Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. Universidad Computense de Madrid . Madrid 2011. pp. 129-130. (<https://dialnet.unirroja.es/descarga/articulo/3674454.pdf>) (PDF). Consultado en 11 de Junio 20017
 25. Gedye R., F.Smith, K. Westaway, A. Ali; L. Baldiseva, L. Laberge, and J. Rousell. "The use of microwane ovens for rapid organic synthesis". Tetrahedron Lett, 27: 279-282. 1986
 26. Giguere R. J., T.L. Bray, S. M. Ducan, and G. Majetich. "Aplication of comercial microwave ovens to organic synthesis. Tetrahedron Lett, 27: 4945-4948. 1986
 27. www.quimica.es/enciclopedia/Dispersante.html. Consultado el 11 de junio 2017.

28. www.food-info.net/es/e/e463.htm
29. Ilya, Espitía C. “Polvos Ceramicos $ZrO_2 \cdot CaO$ Obtención y Caracterización”. IIM. UMSNH, 1997. Pag. 25-27
30. www.ubu.es . Consultado el 12 de junio 2017.
31. Young Tae Moon, Do Kyung Kim y Chong Hee Kim. April 1995. vol. 78 No. 4 Ref. Journal.
32. P. Carretero, R. Sandín, A. E. Lozano, J. G. de la Campa, J. de Abajo. “Síntesis de poliamidas aromáticas inducida por microondas” Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC). Madrid 2008.
33. Villarreal, Iván; Rosas-Laverde, Nelly²; Guerrero, Víctor. “Síntesis de Nanopartículas de Óxido de Zirconio”. Revista Politécnica de Ecuador. Enero 2015. www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/imagenes/revista/volumen38/tomo2/527SintesisdeNanoparticulasdeOxidodeZirconio.pdf