



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

JEFATURA DE INGENIERÍA INDUSTRIAL

PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE NANOPOLVOS DE ZrO_2 UTILIZANDO $Zr(NO_3)_4$ COMO AGENTE PRECURSOR A TRAVÉS DE LA TÉCNICA DE POLIOL

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO INDUSTRIAL

PRESENTA:

BERNARDO MACEDAS GARCÍA

DIRECTORES DE TESIS

DR. GUILLERMO JUÁREZ LÓPEZ

DR. RAFAEL MARTÍNEZ MARTÍNEZ

HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA, NOVIEMBRE 2018

DEDICATORIA

A Dios,

*Por darme vida y permitir este logro,
cumpliendo uno más de mis objetivos personales.*

A mis Padres

Bernardo Macedas García y Jovita García Torres
*por haberme formado y educado, enseñarme los valores de la vida,
por sus esfuerzos y sacrificios, comprensión, motivación, ayuda
y sobre todo su apoyo incondicional en todo momento.*

AGRADECIMIENTOS

*Quiero expresar en primer lugar, mi más profundo agradecimiento a la **UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA**, por darme la oportunidad de formarme como profesional, así como permitirme el acceso a todos sus laboratorios y dejarme hacer uso de los materiales y equipos con los que cuenta, pero más que nada, agradezco todo su apoyo por brindarme las facilidades durante mi estancia como alumno.*

*A **CONACYT** quien a través del proyecto CB-2015-01 titulado “**Nanoestructuras de Circonia Impurificada con Tierras Raras Obtenidas Mediante las Técnicas de Poliol y Rocío Piroclítico Ultrasonico**”, con clave número 258004, contribuyó con el financiamiento y equipo para la realización exitosa de este trabajo de investigación.*

*Al **Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido** de la Universidad Tecnológica de la Mixteca (LMEB-UTM), que a través del Cuerpo Académico UTMIX-CA-40 y en forma especial al **Dr. Olexandr Bondarchuk**, por las facilidades otorgadas para la realización de los estudios de caracterización por esta técnica, mediante el uso del equipo **TESCAN VEGA 3**, adquirido por el proyecto **CONACYT INFR-2017-280373**.*

*Al **laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología** de la Universidad del Papaloapan (LINAN-UNPA), pero en forma muy especial al **Dr. Erick Juárez Arellano**, por las facilidades otorgadas para la realización de los estudios de caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Termogravimétrico (TGA).*

*Quiero agradecer también a mis directores de Tesis: **Dr. Guillermo Juárez López** y **Dr. Rafael Martínez Martínez**, así como también mi agradecimiento para el **M. en C. Evaristo Isac Velázquez Cruz**, por sus conocimientos y sugerencias compartidas, las cuales fueron muy importantes para la realización de este trabajo.*

*A mis sinodales de tesis, **Dr. Álvaro Jesús Mendoza Jasso**, **M. en C. Moisés Manzano Herrera** y **M. en C. Evaristo Isac Velázquez Cruz** por sus acertadas observaciones para este trabajo de investigación.*

*De igual manera al jefe de carrera de Ingeniería Industrial, **Dr. Mario Márquez Miranda** por toda su atención y proporcionarme ayuda por parte de la Universidad en el último periodo como alumno.*

RESUMEN

El uso de nanopartículas han tenido un gran impacto en las últimas décadas al encontrar propiedades asombrosas en los materiales por lo que actualmente a nivel mundial se realiza investigación en escala nanométrica. La industria en nuestro país poco a poco está incorporándose a la producción con base en la nanotecnología, demandando así conocimiento tanto en nanociencia como en nanotecnología.

En este trabajo se obtuvieron nanopulvos de óxido de circonia (ZrO_2) por medio de la técnica de Poliol, utilizando como reactivo precursor Oxinitrato de circonio (IV) hidratado [$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$], utilizando dietilenglicol como medio de reacción para la reducción del precursor, como agente estabilizador y disolvente. Las variables estudiadas fueron las diferentes proporciones de las sustancias utilizadas en la elaboración de la solución precursora, temperatura para cada una de las fases a la que ocurre la síntesis y sus periodos de tiempo, en las cuales la solución se mantuvo sometida a una agitación magnética constante durante todo el proceso de síntesis. Posteriormente, el precipitado obtenido fue filtrado y secado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ para ser sometido a un tratamiento térmico, utilizando temperaturas de $300\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de flujo de oxígeno constante. Tras realizar la caracterización estructural por DRX se determinó la coexistencia de las fases monoclinica y tetragonal con un tamaño de grano de 10 a 14 nm, mientras que con la apreciación del MEB se observa la formación de pequeños aglomerados. Por su parte, el EDS da información de que efectivamente la composición es de carácter estequiométrico en relación al ZrO_2 . El comportamiento del ZrO_2 en función a la variación de masa con respecto al tiempo y temperatura fueron analizados mediante el estudio de TGA.

CONTENIDO

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iii
CONTENIDO	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	viii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 JUSTIFICACIÓN	5
1.2 OBJETIVOS	6
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	6
1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	6
1.3 METAS.....	6
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	7
2.1 ÓXIDO DE ZIRCONIO.....	10
2.2 POLIOL	12
2.3 REDUCTORES	13
2.4 PRECURSORES	14
2.5 ESTABILIZADORES	14
2.6 DISOLVENTES	15
2.7 AGENTE HIDROLIZANTE	15
2.8 TÉCNICAS DE SÍNTESIS	15
2.8.1 Síntesis hidrotérmica microonda	18
2.8.2 Síntesis de precipitación controlada.....	18
2.8.3 Síntesis química de vapor.....	19
2.8.4 Técnica Sol-gel	20
2.8.5 Técnica de Pechini.....	20
2.8.6 Técnica Poliol.....	21
2.9 MATERIALES NANOESTRUCTURADOS.....	22
2.9.1 Clasificación de los nanomateriales.....	23
2.10 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	24
2.10.1 Difracción de Rayos X (DRX)	25
2.10.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	29
2.10.3 Energía dispersiva (EDS).....	30
2.10.4 Análisis Termo gravimétrico (TGA).....	31
3. METODOLOGÍA	33
3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA POLIOL	33

3.2	CONDICIONES EXPERIMENTALES	34
3.3	FILTRACIÓN DEL PRECIPITADO	35
3.4	TRATAMIENTO TÉRMICO.....	36
3.5	MATERIALES	38
3.6	EQUIPO	43
3.7	CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS QUÍMICO	44
4.	RESULTADOS	45
4.1	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	45
4.1.1	<i>Prueba No. 1</i>	45
4.1.2	<i>Prueba No. 2</i>	47
4.1.3	<i>Prueba No. 3</i>	49
4.1.3.1	Filtración.....	51
4.1.4	<i>Prueba No 4</i>	52
4.1.4.1	Etapa I.....	53
4.1.4.2	Etapa II.....	54
4.1.4.3	Etapa III.....	54
4.1.4.4	Etapa IV	55
4.1.4.5	Filtración.....	55
4.1.5	<i>Prueba No. 5</i>	56
4.1.5.1	Etapa I.....	56
4.1.5.2	Etapa II.....	57
4.1.5.3	Etapa III.....	57
4.1.5.4	Etapa IV	58
4.1.6	<i>Prueba No. 6</i>	59
4.1.7	<i>Prueba 7</i>	61
4.1.8	<i>Prueba 8, efecto Agua</i>	62
4.1.8.1	Etapa I.....	62
4.1.8.2	Etapa II.....	63
4.1.8.3	Etapa III.....	63
4.1.8.4	Etapa IV	64
4.2	TRATAMIENTO TÉRMICO	65
4.3	CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	66
4.4	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	70
4.5	DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS).	71
4.6	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO TGA	73
5.	CONCLUSIONES	77
5.1	REFERENCIAS	79
ANEXO I	84

Índice de Figuras

Figura 1.1 Escala nanométrica.....	2
Figura 2.1 Nanopartículas formadas por el mismo número de átomos con distinta estructura geométrica a) icosaédrica y b) cuboctaédrica.....	9
Figura 2.2 Estructuras cristalinas de Zirconia.....	10
Figura 2.3 Esfera de coordinación de átomos de oxígeno tipo O_1 . Cada tipo de átomo de oxígeno se coordina a tres átomos de ZrO_2	12
Figura 2.4 Esfera de coordinación de átomos de oxígeno tipo O_2 . Cada tipo de átomo de oxígeno se coordina a cuatro átomos de ZrO_2	12
Figura 2.5 Polioles y su temperatura de ebullición.....	13
Figura 2.6 Métodos de síntesis de nanopartículas.....	16
Figura 2.7 Clasificación nanomateriales.....	23
Figura 2.8 Clasificación de nanomateriales, a) nanopartículas de oro, b) fibras poliméricas, c) películas poliméricas, d) Superred obtenida por autoensamble de nanopartículas de oro.....	24
Figura 2.9 Esquema de Difracción.....	27
Figura 3.1 Sistema de Poliol para la síntesis de nanopartículas, a) Soporte universal, b) Termómetro, c) contenedor de aceite de silicón, d) matraz redondo, e) refrigerante Soxhlet, f) tubo Soxhlet, g) manguera flexible para flujo de agua y h) parrilla eléctrica.....	34
Figura 3.2 Esquema de la rampa de temperatura aplicada durante la síntesis de los polvos de ZrO_2	35
Figura 3.3 Sistema utilizado para filtrar los polvos obtenidos a) Embudo de Buchner, b) matraz de Kitasato, c) abrazadera de anclaje, d) manguera flexible y e) Bomba de vacío.....	36
Figura 3.4 Rampa de temperatura durante el tratamiento térmico de los polvos.....	37
Figura 3.5 Horno para tratamiento térmico con flujo constante de oxígeno.....	37
Figura 4.1 Esquema de síntesis de ZrO_2 mediante la técnica de Poliol.....	46
Figura 4.2 Final de las fases I y III de la Prueba No. 1.....	47
Figura 4.3 Esquema de síntesis de ZrO_2 mediante la técnica de poliol de la prueba No. 2.....	48
Figura 4.4 Cambios de coloración en la Etapa I ($60^\circ C$).....	48
Figura 4.5 Cambios de coloración en la Etapa II ($120^\circ C$).....	49
Figura 4.6 Cambios de la coloración en la Etapa III ($180^\circ C$).....	49
Figura 4.7 Esquema de síntesis de ZrO_2 mediante la técnica de Poliol de la prueba No. 3.....	50
Figura 4.8 a) Solución al final de la Etapa I, b) solución durante la Etapa II y c) solución al final de la Etapa III.....	51
Figura 4.9 Precipitado filtrado y secado obtenido de la Prueba No. 3.....	52
Figura 4.10 Esquema del comportamiento de la prueba No. 4.....	53
Figura 4.11 Etapa I del proceso de síntesis de ZrO_2 , prueba 4.....	53
Figura 4.12 Etapa II del proceso de síntesis de ZrO_2 , prueba 4.....	54
Figura 4.13 Etapa III del proceso de síntesis de ZrO_2 , prueba 4.....	54

<i>Figura 4.14 Cambios de coloración durante la etapa IV de síntesis de ZrO₂, prueba 4.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4.15 Resultados obtenidos después del filtrado en la prueba 4.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4.16 Etapa I del proceso de síntesis de ZrO₂, prueba 5.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.17 Etapa II del proceso de síntesis de ZrO₂, prueba 5.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.18 Etapa III del proceso de síntesis de ZrO₂, prueba 5.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4.19 Etapa IV cambios de coloración por fases durante la síntesis de ZrO₂, en la prueba 5.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4.20 Sólidos obtenidos de la Prueba 5.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 4.21 Esquema de proceso de síntesis de Poliol de la metodología propuesta.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.22 Resultados de la Prueba 6.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.23 Esquema de tratamiento térmico de los polvos de ZrO₂ obtenidos por la técnica de Poliol.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.24 Esquema de tratamiento térmico de los polvos de ZrO₂ obtenidos por la técnica de Poliol.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.25 Etapa I del proceso de síntesis de ZrO₂ prueba 8 con 0.2 ml de agua desionizada.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4.26 Etapa II del proceso de síntesis de ZrO₂ prueba 8 con 0.2 ml de agua desionizada.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4.27 Etapa III del proceso de síntesis de ZrO₂ prueba 8 con 0.2 ml de agua desionizada.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.28 Etapa IV de la síntesis de ZrO₂ prueba 8 con 0.2 ml de agua desionizada.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.29 Precipitado obtenido por la técnica de Poliol con 0.2 ml de agua desionizada (muestra Z2).....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.30 Precipitados obtenidos a concentraciones de agua desionizada: A) muestra Z3, B) muestra Z4 y C) muestra Z5.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.31 Polvos de ZrO₂ tratados térmicamente.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.32 Difractograma ZrO₂ a diferentes concentraciones de agua des-ionizada.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.33 Espectro de DRX y PDF de la base de datos, muestra Z3.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.34 Micrografía de MEB de polvos de ZrO₂ con diferentes concentraciones de agua desionizada a 5000x.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.35 Imagen de la muestra de ZrO₂ crecida sin agua y su espectrómetro EDS.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.36 Composición de la muestra Z5 y su espectrómetro EDS.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.37 Termograma correspondiente del ZrO₂ obtenido por la técnica de Poliol de la muestra Z1.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.38 Termograma correspondiente del ZrO₂ obtenido por la técnica de Poliol, de la muestra Z2.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.39 Termograma correspondiente del ZrO₂ obtenido por la técnica de Poliol, de la muestra Z3.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.40 Termograma correspondiente del ZrO₂ obtenido por la técnica de Poliol, de la muestra Z4.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4. 41 Termograma correspondiente del ZrO₂ obtenido por la técnica de Poliol, de la muestra Z5.....</i>	<i>76</i>

Índice de Tablas

<i>Tabla 2.1 Técnicas por rutas Físicas y Químicas</i>	18
<i>Tabla 3.1 Reactivos a utilizar</i>	33
<i>Tabla 3.2 Descripción del material utilizado en este trabajo</i>	38
<i>Tabla 3.3 Descripción del equipo utilizado en este trabajo</i>	43
<i>Tabla 4.1 Parámetros para la síntesis de ZrO_2 utilizados en la Prueba No 4</i>	52
<i>Tabla 4.2 Parámetros para la síntesis de ZrO_2</i>	60
<i>Tabla 4.3 Parámetros para el tratamiento térmico</i>	61
<i>Tabla 4.4 Cálculo del tamaño de polvos de ZrO_2 obtenido mediante la técnica de Poliol</i>	70
<i>Tabla 4.5 Análisis químico de la muestra Z1.</i>	72
<i>Tabla 4.6 Análisis químico de la muestra 0.8 mL agua desionizada</i>	73

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas se ha producido un gran avance en la obtención de partículas nanométricas debido a que, se ha comprobado que el comportamiento y las propiedades físicas que poseen los materiales sólidos cambian drásticamente al pasar de la escala micro a nano [1]. Aunque la definición de nanopartículas varía dependiendo de: los materiales, los campos y las aplicaciones que se les da. Son consideradas como nanopartículas aquellas con tamaños menores de 20 nm. Por otro lado, las partículas en el intervalo de 1nm a 999nm podrían también formar parte de esta clasificación. Sin embargo, el intervalo de tamaño de partículas de 1 a 100nm, es el más aceptado por la comunidad científica cuando se refieren a nanopartículas. En un sentido estricto, encontramos la siguiente clasificación: nanopartículas; aquellas partículas cuyas dimensiones son de 1 a 10nm, nanopolvos; de 10 a 100nm, polvos ultrafinos; de 100nm a 1 μ m y polvos finos; de 1 μ m a 10 μ m. En la figura 1, se presentan las dimensiones comparadas a una escala nanométrica de diferentes cuerpos, en ella es fácil de observar y asimilar el tamaño y sus constituyentes vistos desde el orden nano.



Figura 1.1 Escala nanométrica.

M. Lechuga L, Nanomedicina: ampliación de la nanotecnología en la salud.

Las partículas nanométricas, tienen aplicaciones potenciales en los campos biomédicos, ópticos, mecánicos, físicos, químicos y electrónicos, entre otros. La importancia de investigar el comportamiento de los materiales a esta escala, ha adquirido gran valor en el campo de la investigación en ciencia y tecnología durante la última década, por lo que se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar técnicas de fabricación y síntesis para obtener partículas nanométricas con estructura cristalina [2]. Con el creciente desarrollo de la nanotecnología, la investigación y desarrollo en el área de los materiales nanoestructurados se ha ganado protagonismo y un importante lugar en la investigación de nuevos materiales, debido a que éstos se descubren con nuevas aplicaciones potencialmente interesantes en el orden nanométrico, las cuales están a un ritmo mucho más acelerado y con el uso de herramientas innovadoras para su obtención, manipulación, caracterización y evaluación de las propiedades de estos materiales.

Para la producción de nanopulvos existe una variedad de métodos, tanto físicos como químicos, para la síntesis de polvos de alta calidad que presenten una uniformidad requerida en: el tamaño, morfología y pureza en la composición, así como la estructura cristalina y homogeneidad [3]. Dependiendo del método empleado son las características finales del producto, en este sentido,

tanto las técnicas llamadas deposición química de vapor (CVD) como las de “vía húmeda”, que incluyen la precipitación, procesos sol-gel, síntesis hidrotérmica, método de poliol, Rocío Pirofítico, entre otras [2], [4-5], permiten la preparación de polvos nanométricos, que incluyen una alta pureza, homogeneidad, composición química controlada y tamaño de partícula nanométrico. Por otro lado, existen técnicas convencionales para la síntesis de nanopartículas por nuevas rutas o métodos, como son los materiales magnéticos, los cuales prometen nuevas perspectivas de aplicación en función al tipo de síntesis con el cual fueron elaborados, esto debido al cambio que pueden presentar en sus propiedades magnéticas derivado de la escala nanométrica de los mismos constituyentes y de su relación entre el área superficial contra su volumen. El problema de estas técnicas convencionales, es que no controlan totalmente la distribución y tamaño de la nanopartícula, por lo que se tiene la necesidad de desarrollar métodos de fabricación que sean relativamente simples, que permitan el control del tamaño y la dispersión de la partícula [6]. La técnica de Poliol presenta ventajas respecto a otras de vía húmeda [7-8], una ventaja es que se puede controlar el tamaño de partícula sintetizada a través del control de la temperatura de la solución durante el proceso, además al utilizar un poliol o polialcohol como medio reductor a temperaturas no mayores de su punto de ebullición, permite llegar a una etapa de nucleación y crecimiento óptimas, promoviendo la formación de partículas nanométricas.

En la actualidad una gran variedad de materiales basados en óxidos metálicos como: La_2O_3 , Lu_2O_3 , Y_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Al_2O_3 , ZnO y ZrO_2 entre otros, son investigados en forma de película delgada, bulto (bulk) o polvo para algunas aplicaciones tecnológicas [9], esto debido a sus propiedades físicas y químicas, como las dieléctricas de los óxidos de Al_2O_3 o Y_2O_3 , caracterizados y estudiados en el área de la microelectrónica por poseer una alta permitividad dieléctrica [10-11].

De los óxidos metálicos mencionados, el ZrO_2 se ha convertido en un material importante a nivel industrial y científico, por ser un material de muy diversas aplicaciones, desde el uso como material abrasivo, así como en cerámica, circuitos electrónicos y en joyería como la circonia cúbica desplazando al diamante. La investigación sobre el uso de este material es muy prometedora, dado que no ha sido totalmente explotado y es muy probable encontrar muchas más aplicaciones debido a sus propiedades y más aún, su comportamiento en tamaños nanométricos.

Los sólidos cerámicos de ZrO_2 presentan excelentes propiedades como: estabilidad térmica única, buena resistencia química y características mecánicas, además de conductividad iónica. Los que

son estabilizados con ZrO_2 , se han aplicado en varias áreas de la química como: catálisis [12], materiales de cromatografía [13-14], en tecnología de celdas de combustible [15-16] y sensores de gas [17-19]. Esto es por su alta fuerza, dureza, resistencia de uso y resistencia a los choques térmicos. Estas características han permitido que tenga aplicaciones en ingeniería incluyendo partes de automotores, matrices de hilos metálicos y herramientas de corte. Las propiedades del ZrO_2 que dependen del tamaño de partícula, tienen aplicaciones potenciales tecnológicas. Nanopartículas de óxido de circonio con un alto índice de refracción se usan como recubrimientos transparentes tales como anticorrosivos, anti-reflejantes y en revestimientos a prueba de ralladuras. Los recubrimientos de nanopartículas de ZrO_2 tienen aplicaciones para alto rendimiento en funcionamiento, como recubrimientos aisladores resistentes al uso y recubrimientos de barrera térmica [20-21] sobre metales y aleaciones metálicas debido a su baja conductividad térmica y su relativamente alto coeficiente de expansión térmica [9,22].

En estado natural el ZrO_2 presenta cuatro fases cristalinas: a) monoclinica, que va desde temperatura ambiente hasta $1150^\circ C$, también conocida como circonia no estabilizada; b) tetragonal, obtenida por una transformación martensítica, por encima de $2370^\circ C$; c) cúbica, que es estable hasta la temperatura de fusión del mismo a $2650^\circ C$ y d) ortorrómbica, esta estructura se presenta a altas presiones en las cuales los polvos tienden a aumentar de volumen en una proporción de 4% a 6%, lo que lo resulta en una fragilidad de la estructura cristalina, [23]. Debido a su naturaleza refractaria, le permite tener aplicaciones mecánicas, conductividad iónica y resistencia a los álcalis, al calor y oxidación [24], incluso el óxido de circonio se usa cada vez más en catálisis como soporte de catalizador, donde se han obtenido resultados interesantes [25].

Por lo anterior, en este trabajo se sintetizaron partículas de tamaño nanométrico de óxido de circonio (ZrO_2) a partir del precursor Oxinitrato de Circonio (IV) Hidratado [$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$], utilizando como agente reductor Dietilenglicol ($C_4H_{10}O_3$) a través del método de Poliol, lo que conducirá a contribuir al desarrollo tecnológico, muy en particular en la nanotecnología, para la producción del óxido de circonia en tamaño nanométrico.

La Ingeniería Industrial es un área multidisciplinaria donde se aplican los conocimientos de ingeniería, que además promueve mejoras en los sistemas en general, diseña métodos de trabajo, selecciona el mejor equipo para la producción y proporciona métodos o acciones donde impliquen cambios y mejoras dentro de un tiempo definido o delimitado para conducir hacia el cumplimiento de los objetivos, pero sobre todo que busca el estudio de la evolución tecnológica.

Por lo que en este trabajo ha sido posible determinar los parámetros para el proceso de síntesis de nanopolvos, que contribuye como una base de conocimiento al desarrollo social y científico.

1.1 JUSTIFICACIÓN

La nanotecnología se encuentra en plena evolución por lo que, hoy en día, se desarrollan nuevas técnicas accesibles y con bajo costo para ello. Una de estas técnicas es el método del Poliol que, además de su bajo costo, presenta diferentes ventajas ya que permite obtener partículas de tamaño controlado a bajas temperaturas y precipitar directamente estos materiales con una baja dispersión de tamaño de la matriz de los óxidos metálicos; la precipitación directa de este material en forma de óxido, se puede mantener controlado con el uso del medio alcohólico. Por este método ha sido posible sintetizar: nanotubos, nanovarillas, nanopolvos, películas de grosor nanométrico, nanoredes, etc., de diversos materiales con tamaños muy finos que van desde los 10 nm hasta los 1000 nm, que con la calcinación o tratamiento térmico se han obtenido estructuras en forma de redes cristalinas. Por lo que, el ZrO_2 nanoestructurado puede ser utilizado en diversas aplicaciones debido a sus características estructurales y propiedades electrónicas, tales como sensores de oxígeno o bien en la fabricación de celdas de combustible.

En la realización de los experimentos, cabe destacar la disposición y el aporte de los laboratorios, equipo e instalaciones que se encuentran en la Universidad Tecnológica de la Mixteca, ya que facilita la ejecución de esta investigación, pero sobre todo lograr la formación de recursos humanos calificados en beneficio de la comunidad universitaria y oaxaqueña.

Estas son las razones principales por las que el método del Poliol fue empleado en esta investigación. Además, es importante resaltar que el compuesto precursor propuesto $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, no ha sido investigado en trabajos anteriores como compuesto precursor del ZrO_2 . Por otro lado, la determinación y el estudio de la influencia de los parámetros de operación determinados, permitieron estudiar la relación que tienen con la estructura cristalina, composición química y morfología de los materiales nanoestructurados.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

Obtener nanopolvos de ZrO_2 utilizando $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ como compuesto precursor, por la técnica de Poliol y caracterizarlos en cuanto a su morfología, estructura cristalina y composición química.

1.2.2 Objetivos particulares

- Determinar las condiciones experimentales para la obtención de nanopolvos de ZrO_2 a través del precursor $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ por la técnica de poliol.
- Caracterizar el producto sintetizado ZrO_2 por DRX, MEB y EDS.

1.3 METAS

- Determinar las condiciones óptimas de temperatura, tiempo de proceso y concentración de reactivos, necesarias para la síntesis de las partículas de ZrO_2 .
- Sintetizar partículas nanométricas usando como reactivo precursor $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ en un medio de reacción con $C_4H_{10}O_3$.
- Reproducir la síntesis a las condiciones establecidas
- Caracterizar los nanopolvos para determinar el tamaño, estructura cristalina, morfología y composición química obtenidos mediante estudios DRX, MEB, EDS, respectivamente.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

En la actualidad es muy común estar relacionados con los términos de nanociencia, nanotecnología, nanomateriales, nanoestructuras, nanopartículas, etc., debido a que ha destacado en el desarrollo científico y tecnológico, enfocándose en los fenómenos ocurridos a nanoescala y en los nanomateriales, por lo cual constituye un nuevo dominio científico en el desarrollo, diseño, fabricación, manipulación y aplicación de nanoestructuras [26]. Dentro del área de los materiales nanoestructurados, diversos grupos de investigación han creado sus propias líneas de investigación de acuerdo a necesidades regionales, una parte enfocada a la búsqueda de la ciencia básica y otra a la generación y aplicación de tecnologías que resuelvan problemas inmediatos. Esto incluye generación de materiales como mejoras e innovaciones a los procesos de transformación de los mismos.

En México, se han logrado importantes desarrollos en esta área, como la creación de redes de colaboración temática, incentivadas por organismos como Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), con la red de Nanociencias y nanotecnología que incluye los diversos centros de investigación en materiales, como el Centro de Materiales Avanzados (CIMAV), Instituto Potosino de Ciencia y Tecnología del Estado de San Luis Potosí (IPICYT) y el grupo de Materiales Avanzados en el Centro de Investigación de Química Aplicada en Saltillo (CIQA), hasta las creadas por las universidades como UNAM con la Red de Grupos de Investigación en Nanociencia y nanotecnología (REGINA) [27].

Como anteriormente se ha descrito, existen diversas investigaciones en nanotecnología con gran versatilidad, debido a que permite combinarla con diferentes áreas del conocimiento, incluso existe una inmensa cantidad de investigadores que han incursionado en este campo. Sin seguir una tendencia específica en nuestro país, actualmente se ha logrado comenzar a trabajar en el área de materiales nanoestructurados con calidad y sobre todo con ideas innovadoras que, en un futuro permitirán consolidar esta área como una de las principales vertientes del conocimiento.

La ciencia de los materiales en la actualidad, es de gran importancia, tal como han sido en las diferentes eras de la civilización, estas se definieron de acuerdo con la relación y el dominio del hombre con los materiales: edad de piedra, de bronce y de hierro. La utilización de materiales para protección, alimentación, vestimenta, vivienda, etc. no sólo distingue a la raza humana de los otros animales, sino que también garantizó la supervivencia y ascendencia sobre otras especies. Actualmente, la utilización de diferentes materiales en absolutamente todas las actividades humanas está determinada por la explotación de los diferentes materiales y tiene una profunda influencia en el desarrollo social, además de estar íntimamente relacionadas con los aspectos socioeconómicos, culturales, geográficos, demográficos y ambientales, entre otros [28].

Aunque parezca sorprendente, el uso de los nanomateriales no es nuevo, por ejemplo, los artesanos que diseñaban los vitrales en la Edad Media, descubrieron que al darle un tratamiento al oro podían obtener una variedad de colores, los cuales, hoy se conocen y se relacionan con la formación de Nanoestructuras. Más cercano a nuestra geografía, los antiguos pobladores de Mesoamérica utilizaban en sus murales el azul maya, un colorante artificial que ellos fabricaban, el cual, además de ser muy atractivo, ha demostrado ser muy resistente al paso del tiempo. Recientemente, se descubrió que esas cualidades se deben a que el azul maya está formado por una mezcla de índigo (material usado para colorear de azul la mezclilla) con una arcilla, la cual tiene cavidades de tamaños nanoscópicos. Durante el procesamiento, las moléculas de índigo quedan atrapadas en dichas cavidades. Lo que sí es nuevo, es la habilidad para medir, manipular y organizar la materia a escalas nanométricas. Esto es posible, principalmente porque ya se cuenta con la tecnología y algunos equipos como los microscopios electrónicos, con los cuales es posible no sólo notar nanopartículas, sino también manipularlas [29]. Las referencias iniciales a la nanotecnología fueron presentadas en 1959 por el físico norteamericano Richard Feynmann en una conferencia titulada: *There's Plenty of Room at the Bottom*, en la cual vislumbró la posibilidad de manipular materiales a escala atómica y molecular [30].

El término "nanotecnología" fue usado por primera vez en 1974 por Norio Taniguchi, un investigador de la Universidad de Tokio, quien señalaba así la capacidad de manejar materiales a nivel nanométrico [31]. A partir de ahí, se comienza con un estudio más minucioso que posteriormente dio un salto a la investigación científica, produciendo un gran impacto, para lo cual fue necesaria la creación de una nueva rama de investigación, haciéndose llamar nanociencia, definida como el estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a escala nanométrica, involucrando también al diseño, caracterización y aplicación de estructuras,

dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma, tamaño y propiedades de la materia a escala nanométrica. Este cambio ha llevado a la innovación de una diversidad de dispositivos, que se han mejorado y contribuido hasta nuestros días a través de la manipulación en el orden nanométrico, por ejemplo, dispositivos y hasta estructuras cien mil veces menor que el espesor de un cabello [32].

Hoy en día, no se necesita ser un especialista para saber que existen nanochips que hacen a las computadoras más rápidas, sobre la existencia de materiales nanoestructurados que aumentan la resistencia y flexibilidad de otros materiales, sobre los LED o diodos emisores de luz que funcionan en los semáforos de tráfico y en lámparas de uso diario, sobre nanocatalizadores que contribuyen a limpiar el medio ambiente, sobre cremas y cosméticos elaborados con nanopartículas que mejoran sus propiedades. También es conocido que el uso de nanotubos de carbón mejora las propiedades de los materiales y que en la medicina existen avances en la cura de enfermedades tratadas con medicamentos nanoencapsulados [29].

Aún cuando dos nanopartículas están formadas por el mismo material y con el mismo número de átomos, si su estructura geométrica es diferente, sus propiedades serán distintas (figura 2.1). Esto sucede porque las partículas nanométricas manifiestan características químicas y físicas asociadas a su tamaño [33-34].

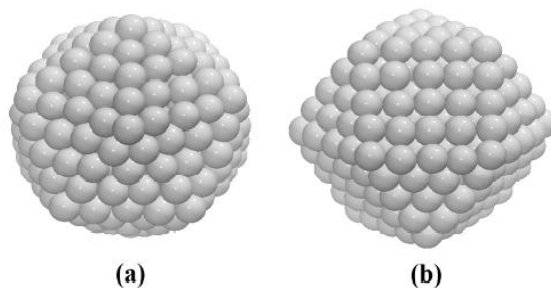


Figura 2.1 Nanopartículas formadas por el mismo número de átomos con distinta estructura geométrica a) icosaédrica y b) cuboctaédrica.

Preguntas y respuestas sobre el mundo nano. Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM

En la gran mayoría de los métodos y rutas de síntesis, la formación de las nanopartículas depende de la nucleación que se efectúa al momento de la síntesis de éstas y la estabilidad que posee la partícula nanométrica cuando se forma. Es por esta razón que los métodos químicos son los más utilizados, debido a su potencial para controlar adecuadamente el tamaño, la distribución de

tamaño y la forma de las nanopartículas. Los métodos químicos tradicionales utilizan agentes reductores y estabilizadores durante la síntesis [35].

2.1 ÓXIDO DE ZIRCONIO

El óxido de zirconio (ZrO_2) existe en muchas formas cristalográficas y amorfas, encontrándose tres estructuras cristalinas y estas son las que determinan sus propiedades. En la figura 2.2, se muestran las estructuras cristalinas del ZrO_2 , monoclinica, tetragonal y cúbica, a la cual permanecen estables dependiendo de su temperatura. Fuera de este rango de temperatura no es seguro obtener la estructura cristalina de la Zirconia, por lo que llegan a utilizar estabilizadores.

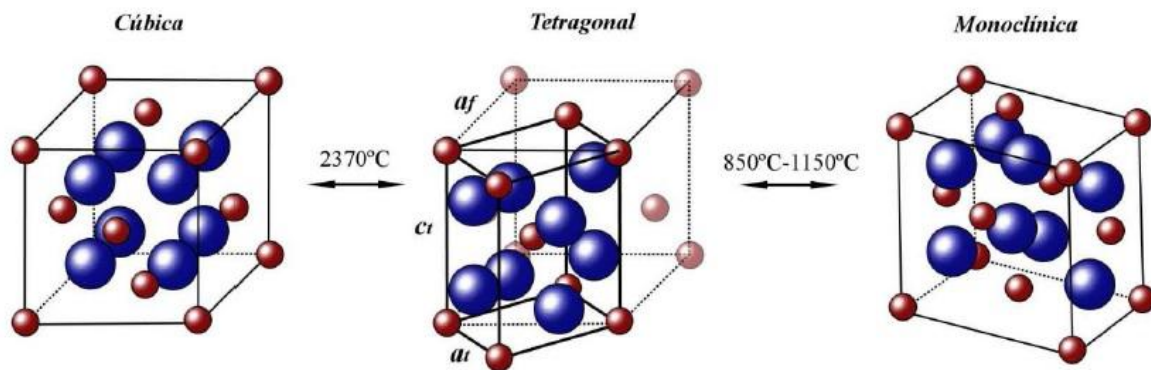


Figura 2.2 Estructuras cristalinas de Circonia [38].

Este material tiene propiedades interesantes y presenta numerosas aplicaciones en la tecnología moderna [36], donde se ha utilizado en muchas aplicaciones, debido a sus características estructurales y propiedades electrónicas; ya que presenta un alto punto de fusión y baja conductividad térmica a altas temperaturas; además, como adquiere una estructura deficiente en oxígeno se puede usar como sensor de oxígeno, otra aplicación es en la fabricación de celdas de combustible [37].

Fue hasta 1975 cuando el ZrO_2 despertó interés como material de ingeniería, fecha en la cual se descubrió que la fase tetragonal (fase estable a alta temperatura) podía obtenerse a temperatura ambiente con la adición de óxidos estabilizantes. Antes de este descubrimiento, el uso de ZrO_2 estaba restringido a aplicaciones no estructurales, como refractario, debido a los problemas asociados al cambio de fase que presenta durante el enfriamiento. Así, cuando la fase tetragonal es enfriada, por ejemplo, desde la temperatura de síntesis, ocurre la transformación a fase

monoclínica (estable a temperatura ambiente). Esta transformación que ocurre a unos 850 °C es de carácter martensítico, es decir, que ocurre sin difusión e involucra el movimiento cooperativo y simultáneo de átomos y está acompañada de un cambio de volumen positivo [38].

Es importante resaltar que, el ZrO_2 puro es frecuentemente dopado con óxidos de Y, Ca, Mg y Ce y su dopaje depende de su aplicación, incluso algunos dopajes son necesarios para alcanzar una determinada estructura deseada. En general, los materiales dopados con Ca y Mg se emplean para cerámicas estructurales, mientras que la ZrO_2 dopadas con Ce e Y, se utilizan como electrolitos sólidos, bombas iónicas, etc., debido a sus propiedades de conducción iónica. Independientemente de la aplicación del material de ZrO_2 , las propiedades finales dependerán tanto del tipo de óxido utilizado como de la cantidad introducida al sistema [39].

La fase tetragonal del ZrO_2 es considerada metaestable. En la transición desde la fase tetragonal a la monoclínica, la fase cristalina se desarrolla en una temperatura entre el rango de 400 y 1000 °C, y donde también el grado de conversión depende no solo de la temperatura, sino también en el tiempo total del tratamiento térmico. Por lo general, la ZrO_2 tratada térmicamente por debajo de 400 °C contendrá microporos [36].

Tanto el entorno químico del ZrO_2 y el oxígeno influirán en las propiedades de su superficie química por lo que es importante entender la estructura cristalina en algunos detalles. La fase monoclínica del ZrO_2 es cristalina en la que todos los átomos se heptacoordinan a átomos de oxígeno, esto se muestra en las figuras 2.3 y 2.4. Donde dos tipos diferentes de átomos de oxígeno están presentes en ZrO_2 monoclínica: tricoordinado el oxígeno denotado por O1 y tetracoordinado el oxígeno se denota por O2 [36]. La fase monoclínica es estable a temperatura ambiente debido a que su número de coordinación se ve favorecido por la naturaleza covalente de los enlaces Zr-O [38].

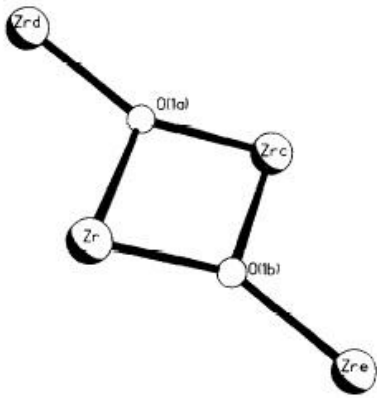


Figura 2.3 Esfera de coordinación de átomos de oxígeno tipo O1. Cada tipo de átomo de oxígeno se coordina a tres átomos de zirconio [44]

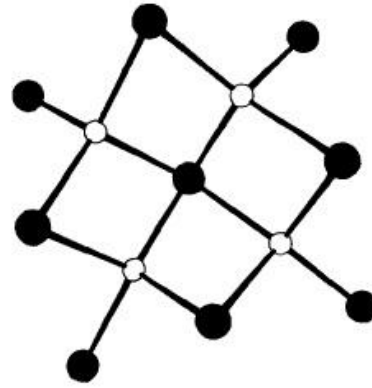


Figura 2.4 Esfera de coordinación de átomos de oxígeno tipo O2. Cada tipo de átomo de oxígeno se coordina a cuatro átomos de zirconio. [44]

2.2 POLIOL

Los polioles son alcoholes polihídricos, también llamados poli-alcoholes, los cuales están conformados con varios grupos hidroxilo, con fórmula química general $C_nH_{2n}+2O_n$. En las reacciones, pueden servir como disolvente y cuando se adapta con una base son utilizados para la reducción de precursores de sales metálicas, donde la variación de los grupos hidroxilo tiene un efecto sobre el potencial de reducción global del poliol junto con un cambio en el punto de ebullición. La elección del poliol para la reducción de precursores metálicos, se determina por el punto de ebullición y el potencial de reducción del glicol. En la figura 2.5, se muestran unos ejemplos de los diferentes polioles.

Los metales fácilmente reducibles (Pt, Pd, Cu), no requieren de un calor elevado y pueden reducirse en propilenglicol (punto de ebullición 180°C). Mientras que los metales menos reducibles (Co, Fe, Ni), requieren una temperatura más alta, para el cual el trimetilenglicol puede ser adecuado (punto de ebullición 327°C). La solución o la suspensión se agitan y se calienta a una temperatura específica que alcanza el punto de ebullición del poliol [40]. El uso de la técnica de Poliol, es prometedora en la preparación de nanopartículas bien definidas y de tamaño controlado, mediante el control de la cinética de precipitación se evita la aglomeración de partículas metálicas [41]. De tal manera que, en este trabajo se utilizará el dietilenglicol, debido a

que presenta una temperatura de ebullición no muy elevada al compararla con el agente precursor a utilizar, permitirá reducirse y posteriormente formar las partículas nanométricas a temperaturas cercanas a 180°C al final de la síntesis, cumpliéndose así las funciones del poliol dentro del proceso de obtención de nanopartículas.

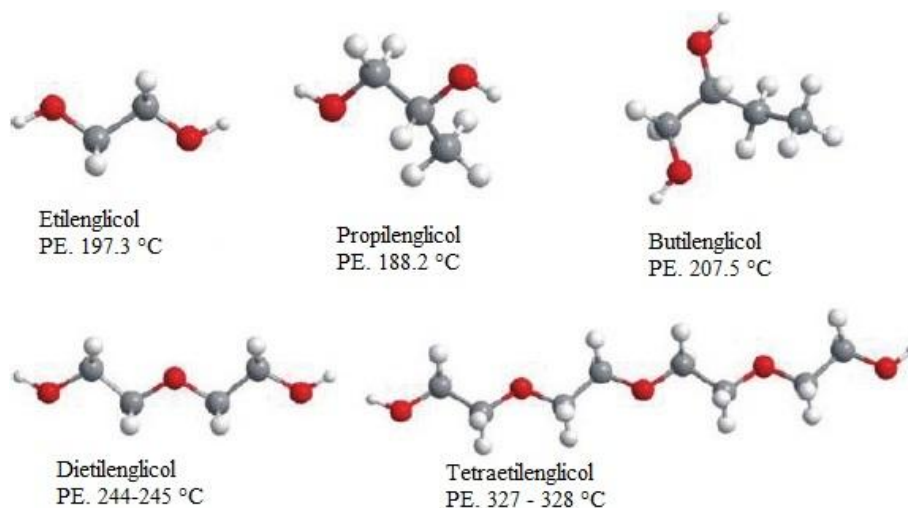


Figura 2.5 Polioles y su temperatura de ebullición [43]

Las partículas nanométricas pueden ser usadas en muy variadas aplicaciones, como en medicina, electrónica, revestimientos, catalizadores, agentes de reducción microbiana, uso de cosméticos y cremas. Tan solo la ZrO_2 , puede ser usada como aislante eléctrico, revestimiento de barreras térmicas, catálisis, metalurgia, biomedicina, sensor de gases como el oxígeno, electrolito sólido en celdas de combustible por su alta conductividad, soporte catalítico, fotocatalisis en la degradación de varios tipos de colorantes aniónicos, cerámica, coronas y piezas dentales, material para prótesis e implantes, válvulas de corazón, rellenos óseos, ingeniería de tejidos por el riesgo de infección muy reducido, recubrimiento para implantes, aplicaciones en la mejora de la corrosión, etc. [42].

2.3 REDUCTORES

Las nanopartículas metálicas frecuentemente son preparadas siguiendo la metodología de síntesis por métodos químicos o vía húmeda, empleando como agentes reductores especies químicas tales como: ácidos orgánicos, alcoholes, polioles, aldehídos y azúcares. Sin embargo, para la metodología poliol, la reducción al metal se puede lograr en varios polioles como

etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trimetilenglicol, butilenglicol, etc. Como se mencionó anteriormente, los polioles en este método a menudo se utilizan como solventes de alto punto de ebullición y agentes reductores, así como estabilizadores para controlar el crecimiento de partículas y prevenir la aglomeración [43].

2.4 PRECURSORES

Un precursor es una especie indispensable para la síntesis de una nueva sustancia. Las sustancias precursoras son disueltas en el medio Polioliol, después de esto la solución es agitada y calentada a temperatura constante, no mayor al punto de ebullición del polioliol usado, por un periodo de tiempo determinado. Durante este tiempo el precursor se solubiliza en el polioliol, y forma un medio de reacción donde la especie precursora se reduce, para dar lugar a la formación de las nanopartículas. Los procesos de nucleación hasta el crecimiento, desde la disolución, pueden proceder gradualmente con el aumento de la temperatura. Resulta complicado sintetizar partículas con alta monodispersidad. Por lo tanto, la inyección del precursor en el polioliol a la temperatura de reacción adecuada puede garantizar una breve nucleación, después de que los núcleos continúen creciendo sin nucleación adicional, lo que provoca un tamaño uniforme de partícula [44]. Los materiales precursores que han sido empleados en la formación de nanopartículas de diversas investigaciones, usando la técnica de polioliol, son: hidróxidos ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), nitratos (AgNO_3), óxidos (Cu_2O), cloruros (FeCl_2) o acetatos ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

2.5 ESTABILIZADORES

Dentro de las metodologías de obtención de nanopartículas por técnicas químicas o de vía húmeda la más común es la reducción química de sales o sustancias precursoras en presencia de agentes estabilizadores. El mecanismo de formación de nanopartículas se basa primordialmente en la reducción de la sal metálica y estos átomos actúan como centros de nucleación cuyo crecimiento continuará a medida que los átomos se sigan aglomerando, formándose así, partículas de mayor tamaño y formas poliédricas complejas. No obstante, es necesario estabilizar las partículas mediante un recubrimiento, proporcionado por los agentes estabilizadores que se adsorben sobre la superficie de la partícula, inhibiendo de esta manera el proceso de aglomeración [45]. Por lo que, en la técnica de polioliol, el uso de polioles que además de actuar

como agentes reductores y disolventes, son agentes estabilizadores débiles, por su bajo peso molecular, usados para la obtención de nanopartículas y como consecuencia, la precipitación de los nanomateriales puede ser controlada.

2.6 DISOLVENTES

Los polioles ofrecen propiedades interesantes, debido a su elevada constante dieléctrica son capaces de disolver compuestos inorgánicos, además por su elevada temperatura de ebullición ofrecen un amplio intervalo de temperaturas a las que pueden ser sometidas. La metodología Poliol y la técnica de síntesis electroquímica, por ser ambas metodologías de vía húmeda, presentan una semejanza en cuanto a la participación del disolvente usando polioles. Primero, la superficie de las nanopartículas se recubre en un solo paso solvatándose de polioles, por tanto, las nanopartículas pueden dispersarse fácilmente en el medio acuoso. Segundo, la temperatura elevada de síntesis favorece la formación de nanopartículas con alto grado de cristalinidad y por último la dispersión de tamaño de las nanopartículas es extremadamente estrecha, comparado con los métodos de síntesis tradicionales [46].

2.7 AGENTE HIDROLIZANTE

Los agentes hidrolizantes, como su nombre lo indica, hidrolizan la solución o descomponen un compuesto para que una molécula se divida, y se una a otra sustancia, o solo modifica su estructura química; es decir que significa destrucción, descomposición o alteración de una sustancia química por efecto del agua. La introducción de grupos funcionales hidrolizables, como por ejemplo grupos ester u otros grupos funcionales, favorece el aumento de la velocidad de degradación [47]. La mayoría de las sales metálicas son hidrolizables en solución básica. En algunas investigaciones, usando el método de Poliol, han trabajado con Polivinil pirrolidona el cual controlan el crecimiento de las nanopartículas mediante la estabilización, solo que debido a sus propiedades se ha visto como una desventaja su uso [45].

2.8 TÉCNICAS DE SÍNTESIS

Las nanopartículas pueden ser preparadas mediante diversas vías, tanto métodos físicos, químicos y biológicos. En la literatura existe un sinnúmero de métodos reportados, por ejemplo,

síntesis empleando microemulsiones, proceso poliol, métodos ultrasónicos, radiolíticos, fotolíticos, etc., siendo de los más comunes preparar por vía de los métodos físicos y químicos. La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional de la morfología de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales durante el proceso de síntesis. Otro aspecto fundamental de la síntesis de nanopartículas es su estabilización, de tal manera que pueda mantenerse su tamaño y su forma en función del tiempo.

Se puede llevar a cabo a través de dos estrategias, reducción del tamaño de materiales hasta límites nanométricos (top-Down) o con la síntesis de nanopartículas mediante unidades de construcción más pequeñas (Bottom-up) (figura 2.6). Estos dos medios son fisicoquímicos, de los cuales existe una variedad de técnicas para sintetizar partículas a tamaño nanométrico. Dentro de síntesis física de nanopartículas conocidas como Deposición física de vapor (PVD), puede llevarse a cabo por diversos métodos, partiendo de una micropartícula. Algunas técnicas son: Molienda mecánica, Método de plasma, Ablación laser, Calentamiento por inducción, Hidrólisis con llama y Evaporación térmica. Estos métodos de síntesis son simples y relativamente rápidos, de manera que se pueden sintetizar nanopartículas de una variedad de formas y naturaleza química, la desventaja es que se tiene poco control del tamaño de partícula y difiere en cuanto a la forma estructural y composición [48].

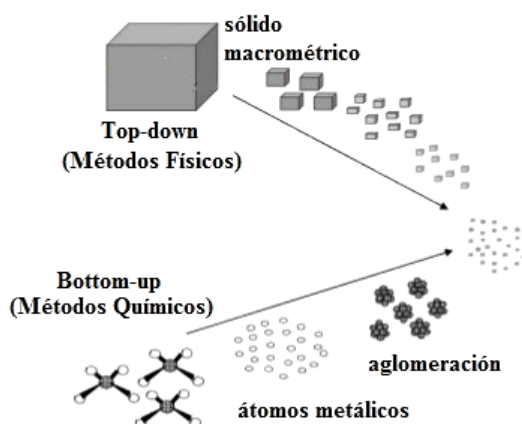


Figura 2.6 Métodos de síntesis de nanopartículas

R C. Surichaqui, Síntesis y caracterización de nanopartículas de peróxido de zinc (ZnO₂) y su actividad antimicrobiana.

Por otro lado, la síntesis química de nanopartículas usando técnicas químicas o por la vía húmeda, conocidas como Deposición química de vapor (CVD), siguen un mecanismo en común, donde la producción de las nanopartículas se basa en reducir una sal metálica correspondientes del agente precursor, posteriormente estos átomos actúan como centros de nucleación, dando lugar a la formación de la aglomeración atómica, finalmente estos son envueltos por moléculas estabilizantes que impiden que los átomos se sigan aglomerando. Algunas de las técnicas comúnmente utilizadas son: Método Sol-Gel, Método de Microemulsión, Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU), Método redox, Hidrotermal o síntesis hidrotérmica y Técnica de Poliol. Algunos de los beneficios de la síntesis química están la reproducibilidad, disponibilidad de reactivos y los bajos costos de producción; por otro lado, estos métodos requieren de largos tiempos de preparación y condiciones experimentales especiales [48].

Los materiales nanométricos y las técnicas de producción nanotecnológicas, ya se emplean en la producción de materiales compuestos que presentan una mejora de propiedades como: electro conductividad, actividad catalítica, dureza, resistencia a la fricción y desgaste y auto-limpieza. Las partículas nanométricas de ZrO_2 obtenidos por algunos de los métodos mencionados, son aplicadas como recubrimiento de cerámica por naturaleza como elemento fotoluminiscente. Los avances en los procesos de síntesis, han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las nanopartículas, lo que ha permitido adaptar las propiedades de estos átomos artificiales de acuerdo con su uso específico.

Los nanomateriales pueden comercializarse en forma de disolución líquida o en forma de polvo. A nivel industrial se han desarrollado numerosas aplicaciones que incluyen el uso de nanomateriales. Una vez sintetizado el nanomaterial, puede ser necesaria la realización de operaciones posteriores como: caracterización, purificación o modificación por adición de un recubrimiento superficial. En estas operaciones, las exposiciones pueden darse principalmente en la manipulación del material en forma de polvo, en la pesada o en el vertido del material. En la tabla 2.1, se presentan algunas de las técnicas por rutas físicas, conocidas también como PVD o Top Down y las técnicas por rutas químicas, de vía húmeda, CVD o Bottom Up [49].

Tabla 2.1 Técnicas por rutas Físicas y Químicas

Técnicas PVD o Top Down	Técnicas CVD o bottom up
Molienda mecánica	Método Sol-Gel
Método de plasma	Método de microemulsión
Ablación laser	Spray - Pyrolysis (aspersión pirolítica)
MEB (Molecular Beam Epitaxial)	Chemical Vapor Deposition (CVD)
Calentamiento por inducción	Método redox
Condensación de gas inerte	Hidrotermal
	Técnica de Poliol

2.8.1 Síntesis hidrotérmica microonda

Esta es una técnica de síntesis por vía húmeda que otros investigadores han trabajado para obtener nanopartículas de ZrO_2 . La utilización de microondas en la síntesis de sólidos inorgánicos, presenta grandes beneficios como son: ahorro de energía, tiempos cortos de procesado, mayor rendimiento, procedimiento económico y respetuoso con el medio ambiente, etc. En un proceso de síntesis por microondas existe un perfil inverso de temperatura comparado con los métodos convencionales ya que el calentamiento ocurre por radiación en lugar de transferencia por conducción y/o convección. 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 de microondas convencionales trabajan a una frecuencia de 2.45 GHz y la energía asociada a dicha radiación es de 1.6 meV, energía mucho menor que la que posee un enlace de hidrógeno (210 meV). Distintos grupos de investigadores, sobre todo en química farmacéutica y química orgánica, comenzaron a preparar materiales por esta vía, sin embargo, la síntesis asistida por microondas no ha sido aún explotada en el campo de la química del estado sólido y quedan muchas cuestiones por resolver, especialmente acerca de los mecanismos implicados y de la cinética de las reacciones que tienen lugar [50].

2.8.2 Síntesis de precipitación controlada.

El Método de Precipitación Controlada (MPC) es otra ruta química para la obtención de nanopartículas, la cual se lleva a cabo en etapas. La primera es la precipitación de precursores

mediante calentamiento a temperatura de ebullición, se toma una solución con el catión de interés y se precipita con una solución alcalina formando un compuesto metaestable que necesitan ser estabilizados pasando a la segunda etapa donde se lleva a cabo la transformación a precursores intermedios, que también se conoce como tiempo de envejecimiento, al finalizar esta etapa se hacen lavados sucesivos vía centrifugación de los subproductos obtenidos en la primera etapa y se obtiene un sólido, pasando a un tratamiento térmico para ser estabilizado, llevándose a cabo la transformación a estado sólido cristalino, donde ocurre un secado acelerado pasando a la calcinación. El sólido obtenido es triturado y tamizado. En investigaciones realizadas por esta ruta para sintetizar ZrO_2 tetragonal estabilizado con óxido de calcio (CaO), mediante las sustancias precursoras oxiclورو de circonia ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) y acetato de calcio ($Ca[CH_3COO]_2$) e incrementando el pH con hidróxido de amonio (NH_4OH), a temperatura de $60^\circ C$, ha dado como resultado que al tratar el producto a temperatura de $600^\circ C$ se llega a obtener ZrO_2 con fase cristalina tetragonal; además las partículas de ZrO_2 presentando tamaños menores a 100 nm prevaleciendo la fase tetragonal de ZrO_2 y una gran cantidad de aglomerados [51].

2.8.3 Síntesis química de vapor

En este método químico para la obtención de nanopartículas, se utiliza un sistema reactor modular con un flujo de gas, desarrollado en un burbujeador como sistema de suministro del precursor. El reactor tubular tiene una pared caliente que consiste en un tubo de alúmina, calentado por resistencias y una zona que consta de un tubo de metal refrigerado por agua, con una lámpara de cuarzo colocada en su centro. Como las partículas nanocristalinas están formadas por sustancias químicas, la síntesis de monómeros tiene lugar en la fase gaseosa, este proceso es llamado síntesis química de vapor, a través del cual se usa un material precursor. Las ventajas inherentes de este proceso son la formación de partículas nanocristalinas de especies moleculares o atómicas en estado homogéneo (vapor), una zona de reacción bien definida en la que la temperatura, la presión y flujo de masa son controlados y reproducibles. Además, el proceso de flujo de gas es económico y escalable. Se han llevado a cabo diversas investigaciones para obtener ZrO_2 usando esta ruta química, y se han registrado distribuciones uniformes en la microestructura y tamaño de poro respecto al tamaño de grano que se forma. La síntesis se realiza utilizando bajo vacío y temperatura de $950^\circ C$, obteniéndose como resultado ZrO_2 transparente y densidad de tamaños de grano de 60 nm [52].

2.8.4 Técnica Sol-gel

Otra de las metodologías de vía húmeda más empleada, para la síntesis de nanopartículas es el método sol-gel, el cual, presenta ciertas ventajas respecto a otros métodos de síntesis, como son: posibilidad de obtener compuestos de elevada pureza, homogeneidad estructural y temperaturas de densificación bajas. Además de que se trata de un método relativamente sencillo de llevar a la práctica. Este método utiliza como precursor $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}]$, como estabilizador de las estructuras de ZrO_2 en una relación molar precursor/estabilizante de 0.84/0.16. Además, utiliza etilenglicol como disolvente polimerizable, glicina como regulador de pH y agua destilada como agente hidrolizante. Los parámetros considerados para la síntesis fueron el tiempo de reacción, pH y agitación. El producto sintetizado que obtuvieron en este trabajo lo sometieron a un proceso de calcinación para obtener nanopartículas de ZrO_2 estabilizado con calcio. La temperatura de calcinación que usaron osciló entre 550 y 600°C, mientras que el tiempo de calcinación fue de 30 min [53].

2.8.5 Técnica de Pechini.

El método de Pechini es un procedimiento químico que permite obtener nanopartículas cerámicas u óxidos metálicos a partir de reacciones de poli-esterificación de complejos metálicos ácidos, se basa en la formación de quelatos metálicos entre un ácido carboxílico (ácido cítrico) y una sal metálica. Los quelatos formados al ser calentados en presencia de un alcohol polihidroxílico (etilenglicol) producen una reacción de poliesterificación, generando de esta manera un polímero transparente o resina homogénea. Durante el proceso de calentamiento el gel formado pasa por varias etapas: eliminación de alcoholes (~85°C), eliminación de agua y del hidróxido de amonio adicionado (~100°C), formación de poliéster (>100°C) y estabilización del material órgano-metálico como gel polimérico.

El proceso de reacción concluye una vez que se ha logrado la evaporación total del agua y del ácido formado. La resina polimérica obtenida del proceso de reacción es sometida a un proceso térmico de precalcinación a una temperatura menor a 350°C. De esta forma se descompone el gel polimérico, para luego pasar por un proceso térmico de calcinación a una temperatura entre 500 y 650°C para remover toda la materia orgánica y obtener un polvo con partículas de óxido metálico de menor tamaño y composición química homogénea. Las ventajas que presenta este método son un alto control en la estequiometría de la reacción y la obtención de compuestos órgano-

metálicos con una elevada homogeneidad. Además, de su bajo costo de operación y fácil preparación.

Bajo este método, se han obtenido resultados usando para la reacción de síntesis óxido de circonio, utilizando como precursor oxiclورو de circonio octahidratado, como agente quelante ácido cítrico y como solvente etilenglicol, en una relación molar metal/ácido cítrico/etilenglicol igual a 1/4/16, ajustando el pH con hidróxido de amonio concentrado. En la síntesis del óxido de circonio, se ha utilizado acetato de calcio como estabilizador. Transcurrido el tiempo de envejecimiento la resina polimérica se sometió a diferentes procesos térmicos de precalcificación y calcificación, en los cuales variaron los valores de temperatura y tiempo. La tasa de calentamiento fue igual a 2 °C/min. Para establecer el tratamiento adecuado, los polvos que obtuvieron fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y dispersión de luz láser (DLS). Los criterios que se consideraron para la selección del mejor tratamiento fueron el tamaño y el grado de pureza de las partículas, por lo que los resultados de la caracterización determinaron que, al aplicar los tratamientos con una temperatura de calcificación de 600°C, se lograron partículas manométricas cuyos tamaños oscilaron entre 54.4 nm y 91.3 nm [54].

2.8.6 Técnica Poliol.

El proceso de Poliol es una técnica ampliamente utilizada para obtener nanopartículas, ya que utiliza soluciones no acuosas, como los agentes de la familia del Poliol, disolventes y reductores [24]. El uso de estos reactivos presenta la ventaja de que minimiza la oxidación superficial y aglomeración, además de que la síntesis permite controlar el tamaño y forma de las nanopartículas, gracias al uso de agentes estabilizadores [55]. Recientemente se han preparado nanopartículas dispersas, con formas bien controladas (varillas, agujas, etc.), ajustando la composición del sistema de reacción.

Es importante mencionar que esta técnica permite controlar las etapas de nucleación y crecimiento durante la síntesis, además hace posible la producción de partículas con características bien definidas, de forma uniforme, submicrónica o rango nanométrico con una estrecha distribución de tamaños, y con un bajo grado de aglomeración. Esta es una ruta fácil para la preparación de polvos metálicos finamente divididos por reducción de precursores inorgánicos en polioles líquidos. El precursor sólido se suspende en el poliol líquido, que puede

ser muy soluble (nitrato, cloruro, acetato) o sólo ligeramente soluble (óxido, hidróxido). Estudios previos han preparado partículas monodispersas de metales nobles (Ru, Rh, Ag, Pt, Au, Cu, Re) y no nobles (Sn, Ni, W, Pd, Cd, Fe) también en aleaciones bimetálicas de Fe-Cu, Co-Cu, Ni-Cu Co-Ni, Ag-Pd, Au-Pt, Ag-Cu y Fe-Pt, controlando los parámetros de reacción involucrados en este proceso, tales como temperatura, tiempo de reacción, tipo de precursor y concentración del agente reductor, debido a que estos influyen de manera significativa en la nucleación, crecimiento, aglomeración, así como en la distribución y tamaño de partícula.

El método consiste en utilizar un compuesto metálico inorgánico o sal, el cual es dispersado en un líquido poliol, sea dietilenglicol o etilenglicol, entre otros. La suspensión es agitada y calentada a una temperatura dada, hasta la completa reducción del compuesto. El producto es un polvo fino de una determinada coloración, dependiendo del compuesto precursor utilizado, recuperándolo por medio de centrifugación o filtración. Para la obtención de la estructura cristalina, se somete a un tratamiento térmico. Es esencial estabilizar las nanopartículas en el medio dispersante para prevenir la aglomeración. No hay una medida específica para denotar un porcentaje de la aglomeración, pero a través de ella se da el crecimiento de la partícula nanométrica, de modo que con las técnicas químicas no se limitan a evitar la aglomeración, sino a controlarla, que en este caso para la técnica de poliol es una de sus principales características.

El empleo de la técnica de poliol, permite la preparación de polvos cerámicos, con características en las que distinguen alta pureza, composición química controlada como en la mayoría de las técnicas de vía húmeda, homogeneidad y tamaño de partícula nanométrico. Prácticamente, la garantía de que ocurre la formación de partículas nanométricas es una serie de cambios de coloración en la solución en el proceso de síntesis. Lo que varía de acuerdo con el agente precursor utilizado, lo que se puede relacionar cada coloración como una etapa en la formación de nanopartículas, obteniendo al final una suspensión, que visiblemente se aprecia un color distinto a la inicial y una gran cantidad de polvos disueltos en la suspensión, que llega a sedimentarse después de mantener el matraz por un tiempo prolongado en reposo [55].

2.9 MATERIALES NANOESTRUCTURADOS.

Los nanomateriales, son una nueva clase de materiales ya sean cerámicos, metales, semiconductores y polímeros, en donde por lo menos se encuentra en una de sus dos dimensiones [56]. Existen diferentes tipos de materiales nanoestructurados, que van desde agrupaciones de

átomos de forma dimensional hasta una estructura ordenada en tres dimensiones. Cada una de estas clases tiene una dimensión en torno a un tamaño de nanómetros, por lo cual, pueden clasificarse de acuerdo al número de dimensiones, correspondiendo a cuatro tipos, los cuales son mostrados en la figura 2.7.

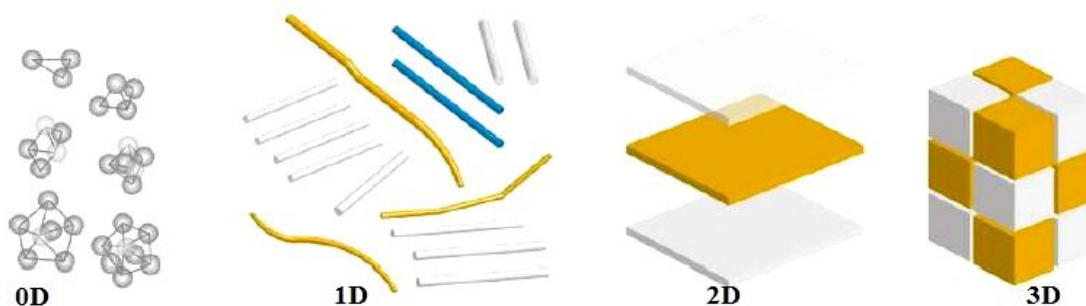


Figura 2.7 Clasificación nanomateriales: nanomateriales de dimensión 0 ó 0D, nanomateriales de una dimensión (1D) nanomateriales de dos dimensiones (2D), nanomateriales de tres dimensiones (3D)

Gusev A. I. Nanomaterials, Nanostructures and Nanotechnologies

2.9.1 Clasificación de los nanomateriales

A medida que la dimensión de las partículas se reduce, sobre todo en el intervalo de 1 a 10 nm los efectos de tamaño y de su superficie son cada vez más notables. Entre los efectos de tamaño más importantes, se ha determinado el confinamiento de los electrones, y en esto, las nanopartículas metálicas y semiconductoras tiene interesantes implicaciones, como es la manifestación de efectos cuánticos en el material, y que pueden percibirse a través de las propiedades magnéticas y/o conducción electrónica, por ejemplo, así como de algunas propiedades termodinámicas, como la capacidad calorífica. Es por esto que a este tipo de partículas se les ha conocido también como puntos cuánticos. Por otra parte, también los efectos de superficie son de gran importancia, ya que se tiene en las partículas pequeñas un incremento en áreas superficiales por unidad de volumen y en energías libres superficiales respecto a los sólidos volumétricos. Debido a que los átomos en la superficie de las nanopartículas están menos enlazados que el resto de sus átomos, y su esfera de coordinación está incompleta, se incrementa su energía libre superficial, afectando propiedades como temperatura de fusión y reactividad química. Se ha reportado, por ejemplo, que la temperatura de fusión de nanopartículas de Pt se reduce de 1773°C en un sólido volumétrico a 600°C en nanopartículas de 8 nm en promedio [26].

Esta clasificación es de acuerdo a como se muestra en la figura 2.8 y como se describe a continuación:

- a) Materiales de dimensión cero (0D): Las agrupaciones de átomos son definidos como una formación cero dimensional. A estas corresponden las nanopartículas.
- b) Materiales de una dimensión (1D): Teniendo una longitud variable, conservan una sola dimensión en el régimen de los nanómetros, como es el caso de los nanoalambres, nanohilos, nanotubos y nanovarillas, solo por mencionar algunos.
- c) Materiales de dos dimensiones (2D): Los materiales formados por una única capa que contiene un grano en su estructura extra fino, manteniendo su espesor en el orden de 1 a 100 nm, como las nanoplacas y películas de grosor nanométricos, entre otros.
- d) Materiales de tres dimensiones (3D): Sólidos tridimensionales formados por unidades nanométricas.

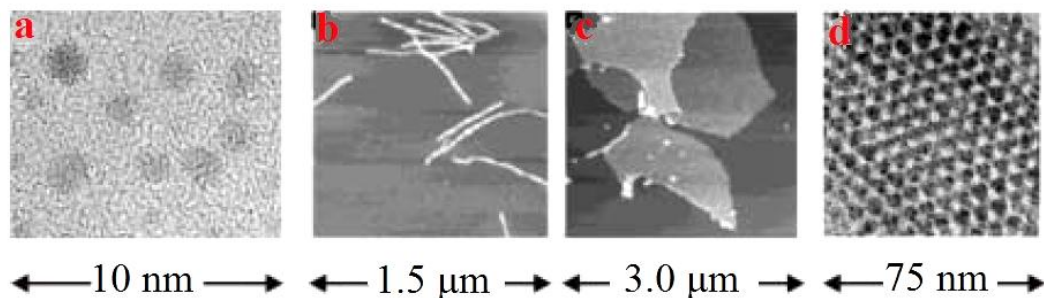


Figura 2.8 Clasificación de nanomateriales, a) nanopartículas de oro, b) fibras poliméricas, c) películas poliméricas, d) Superred obtenida por autoensamble de nanopartículas de oro. [26]

2.10 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A través de las técnicas de caracterización a base de la observación de materiales es posible establecer las especificaciones de un material determinado a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas y estructurales, por lo tanto, la observación en esta escala de tamaños se realiza con una sonda que puede consistir en fotones, neutrones, electrones, átomos, iones, etc., por lo que para el estudio de nanomateriales, la sonda es emitida a diferentes frecuencias, de los cuales, procesa información que es transmitida para producir imágenes o espectros que revelan los detalles geométricos, estructurales, químicos o físicos. Una vez sintetizados los materiales es

necesario conocer sus características atómicas y geométricas, lo mismo que sus propiedades químicas y físicas. Existen varias técnicas de caracterización que pueden ser utilizados para estudiar los nanomateriales.

Las técnicas de caracterización de materiales, tal como la microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía de efecto túnel y microscopía de fuerza atómica (AFM) son instrumentos valiosos, ampliamente disponibles para el análisis de estructuras y composición de materiales naturales y artificiales en muchas disciplinas. Aunque el problema individual que hay que resolver pueda ser diferente, los principios fundamentales de las técnicas de caracterización son los mismos en la ciencia de los materiales, mineralogía, geología, física, química, aún en biología y medicina [56], de los cuales en diversas ocasiones es tan necesaria la caracterización ya que una vez conocidas las características del material, puede establecerse la naturaleza del mismo, así como sus posibles aplicaciones. De tal manera que, en este trabajo se caracterizó el material sintetizado utilizando las técnicas de DRX, MEB y microanálisis por energía dispersiva (EDS), técnicas que a continuación serán descritas brevemente.

2.10.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de materiales, que cumplen con la condición de tener una estructura cristalográfica definida, pues la información obtenida de la interacción entre los rayos X y los cristales se basa en la difracción producida por un conjunto de átomos en un arreglo ordenado [57]. La aplicación de DRX [30], es considerada como una técnica cualitativa y cuantitativa de los componentes de una muestra. El no ser un método destructivo, la pequeña cantidad de muestra y la rapidez que aportan los sistemas electrónicos de registro, convierten a esta técnica en un poderoso instrumento de análisis y de control, con la cual se obtienen posibilidades de:

- 1) Calcular las distancias interplanares (d) en un cristal.
- 2) Calcular la longitud de onda de una radiación X.
- 3) Conocer el estado cristalino o amorfo de una sustancia.
- 4) Conocer el tamaño de grano cristalino.
- 5) Calcular el coeficiente de absorción de una sustancia para una radiación dada.
- 6) Conocer la forma y la distribución de los átomos en un cristal.

- 7) Averiguar el tipo de combinación química de una sustancia.
- 8) Conocer la composición en compuestos químicos de una sustancia.
- 9) Conocer la composición cuantitativa, semicuantitativa y cualitativa de una sustancia.
- 10) En forma general identificación, control de calidad, análisis periciales, cambios de propiedades fisicoquímicas, mecánicas, ópticas, etc.

Los métodos de DRX, o también conocidos como XRD por sus siglas en inglés, se desarrollaron para llevar a cabo análisis elementales en materiales, identificación de sustancias, deducción de estructuras en polímeros, etc. Tales métodos pueden ser de absorción, difracción y emisión, fluorescencia. La dispersión coherente de los rayos X es fundamentalmente idéntica a la dispersión coherente de la luz visible. La diferencia reside en que los rayos X utilizan energías en órdenes de magnitud superiores a las energías de la luz visible (así como también superiores a las energías de enlace de la mayoría de los electrones en materiales sólidos). Los rayos X pueden difractarse al atravesar un cristal. La XRD está basada en las leyes de difracción de Bragg.

En el método de difracción de rayos X, la intensidad difractada en la muestra proporciona información promedio del volumen irradiado que depende de las disposiciones geométricas y las propiedades físicas de la muestra (coeficiente de absorción). Los rayos X son radiaciones electromagnéticas transversales, como luz visible, pero a una longitud de onda más corta. La producción de los rayos X ocurre cuando un haz de electrones de alta energía choca con un blanco metálico, se difracta una longitud de onda dada sólo a determinadas orientaciones específicas [58].

Si se dirige un haz de rayos X de longitud de onda λ a un material de planos cristalinos paralelos que disten una distancia d entre sí, los rayos X reflejados en cada plano experimentan interferencia. Existe interferencia constructiva a ángulos θ tales que si satisface la ecuación 2.1.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 2.1$$

donde $n = 1, 2, 3$, etc., y θ el ángulo de los planos del cristal del haz incidente. A esta expresión se le conoce como ley de Bragg.

Esta ley se emplea para determinar el arreglo de átomos en los compuestos sólidos y para medir las longitudes y los ángulos de enlace tomando como base la interferencia producida por los rayos X. Como los cristales contienen un número de átomos ordenados, los cuales son capaces de dispersar la luz, estos actúan como redes de difracción tridimensionales. Si se hace incidir una longitud de onda adecuada sobre el cristal, ésta sufrirá difracción, y la longitud de onda será del mismo orden de magnitud que el espaciamiento en la red, es decir, la separación entre los átomos, que es de aproximadamente 1 angstrom ($1 \times 10^{-10} \text{m}$). La mayor parte de la información de los cristales se obtiene estudiando la difracción de los rayos X de los cristales (figura 2.9).

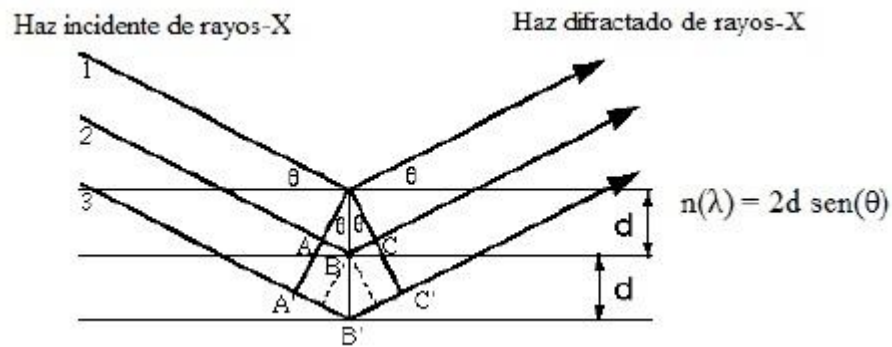


Figura 2. 9 Esquema de Difracción [57]

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, da lugar a interferencias entre los rayos dispersados, debido a que la distancia entre los centros de dispersión es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de radiación; y como resultado se da la difracción. La difracción de rayos X por consiguiente se origina en la interferencia constructiva de la radiación dispersada por los diversos átomos y es una consecuencia del ordenamiento espacial regular. Como la interacción de los rayos X con los átomos es muy débil, las únicas direcciones en las cuales la energía dispersada será apreciable son aquellas en las cuales cooperan billones de átomos, que son direcciones de interferencia constructiva [58].

En materiales cristalinos, para una dada longitud de onda y una dirección incidente del haz, se observan intensos picos de radiación dispersada. Los picos en la intensidad de la radiación dispersada ocurren, según L. Bragg, debido a que:

1. Los rayos X son reflejados especularmente por los átomos ubicados en planos dentro del cristal.
2. Los rayos reflejados en planos paralelos sucesivos interfieren constructivamente.

En un espectro de rayos X aparecen picos a diferentes energías. Para la identificación positiva de un elemento es necesaria la comprobación de toda la familia de picos para ese elemento dentro del espectro analizado. Cada elemento se caracteriza por un conjunto de picos con energías y ángulos de difracción características; por lo que se puede determinar la composición de la muestra. La altura de los picos depende de la cantidad presente en la muestra y de la probabilidad de que se produzca el pico característico de cada elemento. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material policristalino, las líneas de difracción forman conos, que son denominados conos de Debye. La apertura de cada uno de estos conos es igual a 4θ . Con la intersección del plano de difracción se obtiene el patrón de difracción. La información albergada en un patrón de difracción está relacionada con la estructura cristalina del material, su composición química y el tamaño de los cristales. La resolución de un patrón de difracción depende del tamaño de los cristales que lo constituyen y está regida por la ecuación 2.2, conocida como ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 2.2$$

En donde τ es el tamaño de grano medido en unidades de longitud, K una constante adimensional, λ es la longitud de onda de la fuente y β es el ancho a la altura media del pico en 2θ . [59].

La intensidad o altura de los picos no dependen tanto de la cantidad de muestra sino más bien dependen de la difracción de los rayos reflejados. Es cierto que debe haber una cantidad considerable para analizar la muestra, pero el fundamento del estudio de difracción de rayos X tiene mucho que ver con la cristalinidad, produce un efecto de difracción de los rayos X emitidos por el difractómetro el cual interpreta como picos, con base en la intensidad de esos picos se determina una señal, la cual da lectura a la presencia de una determinada fase cristalina en caso de que esta exista.

2.10.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido o también conocido como MEB (por sus siglas en inglés SEM, Scanning Electron Microscopy), es un instrumento de suma utilidad que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, se puede obtener información morfológica del material analizado. A partir de él se produce una amplia variedad de señales que se generan cuando los electrones interactúan con la muestra permitiendo examinar algunas de sus características. Este equipo permite la observación de la morfología y topografía sobre la superficie de los sólidos con muy buena resolución y gran profundidad de campo [60].

Aun en el mejor instrumento óptico, la resolución está limitada a la longitud de onda de la luz que se utilice, que en este caso es la luz ultravioleta, cuya longitud de onda es de aproximadamente 400 nm; por lo tanto, los detalles más pequeños que pueden resolverse, deberán estar separados no menos de esta longitud. El equipo consiste en un emisor de electrones que pueden ser focalizados con lentes electromagnéticas. Al ser aprovechado el comportamiento ondulatorio de un pequeño haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial (5-50kV), es enfocado sobre la muestra mediante un sistema de lentes y se defleca por medio de bobinas de modo de barrer la superficie seleccionada de la muestra. [61].

La versatilidad del microscopio de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interactúa con la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. El Microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen por lo que sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro [62].

Las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con la materia (electrones secundarios y retrodispersados, rayos X característicos, fotones de distintas energías, etc.) son detectadas, convertidas en señales electrónicas y amplificadas convenientemente, suministrando información que permite la caracterización de la muestra. Estas señales se utilizan para modular la intensidad del haz de electrones de un tubo de rayos catódicos, así se obtiene en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal seleccionada. Si se usan los electrones secundarios la variación de intensidad sobre la pantalla da sensación de relieve correspondiente a la topografía de la superficie analizada [63].

La gran profundidad de campo y alta resolución permite obtener información sobre tamaño de partículas, poros, etc. El rango de aumentos de equipos convencionales puede llegar hasta 50000x

y las máximas resoluciones son de 50Å. Las principales ventajas del SEM son la alta resolución (~100 Å), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Por otro lado, puede estar equipado con diversos detectores, destacando un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite colectar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas y no pulidas. Si se compara con un microscopio óptico, en el SEM la luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

2.10.3 Energía dispersiva (EDS)

Cuando el haz de electrones primarios, provenientes del MEB, colisiona con los electrones de los niveles más internos de los átomos de una muestra, estos son expulsados de su sitio creando una vacancia que será ocupada por un electrón de las capas más externas con emisión de rayos X. Esta energía está relacionada con la composición elemental de una muestra, ya que cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado, por lo que se utiliza para obtener información química del área que deseemos. A esta técnica se la conoce como microanalítica [62].

Se necesita de un detector o analizador de rayos X de dispersión en energías (EDS), este identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono al uranio en superficies planas o secciones finas de las muestras en todo tipo de material hasta biológico e inerte. Además de la obtención de un espectro, existen dos formas gráficas de obtener información de la señal de rayos X:

- a) Los perfiles de línea que permiten identificar gráficamente la variación de la concentración de uno o varios elementos entre dos puntos, los ejes de las X son unidades de energía (kV) y el eje de las Y es la intensidad (número de cuentas).
- b) Los mapas de RX que sirven para ver gráficamente la distribución de los elementos en la zona seleccionada, asignando un color diferente a cada uno. Los mapas de RX también

ofrecen imágenes semicuantitativos de la concentración de los elementos mediante la densidad de puntos de un determinado color en la zona.

Una vez obtenido el espectro, se identifican los elementos en los picos de un histograma espectral de un punto elegido de la muestra. Cada elemento presenta una distribución definida en la que se determina la composición de la superficie o sección de interés de las muestras. No obstante, en muestras pulidas es posible hacer análisis cuantitativos, comparando la intensidad de los rayos X obtenida con la intensidad producida por una muestra patrón de composición conocida. Los análisis cuantitativos tienen una precisión de $\pm 2\%$, con un límite de detección de 100 ppm aproximadamente en análisis rutinarios. Con esta técnica se puede realizar análisis cualitativo al determinar los constituyentes químicos de la muestra, análisis cuantitativo ya que se determinan las cantidades y proporciones de los constituyentes, adquisición de imágenes, barrido en línea, mapeo de Rayos X por elementos donde se obtiene una imagen de puntos que representa la distribución elemental individual de un área seleccionada de la muestra, comparación de espectros y auto identificación de picos [62].

2.10.4 Análisis Termo gravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (Thermo Gravimetric Analysis, TGA), es utilizado para estudiar las reacciones de descomposición de los materiales. Detecta procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, adsorción, y los parámetros cinéticos, tales como la energía de activación y el factor pre-exponencial, así como la influencia de la temperatura y velocidad de calentamiento en el desarrollo de las reacciones de descomposición térmica y los mecanismos de reacción mientras que no permite estudiar procesos como fusiones o transiciones de fase [64]. Esta técnica mide el porcentaje del peso de una muestra frente al tiempo o la temperatura, mientras se somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso; sin embargo, también es posible que haya una ganancia de peso en algunos casos. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N_2 , aire, Ar, CO_2 , H_2 , Cl_2 , o SO_2 .

Una característica fundamental del TGA, es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso, tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción o absorción, mientras que no permite estudiar procesos como fusiones o transiciones de fase [65]. El equipo utilizado en TGA es principalmente una microbalanza electrónica, horno con sensores de temperatura (habitualmente un termopar colocado en las proximidades de la muestra, pero no en contacto con ella), programador de temperatura, controlador de atmósfera (tipo de gas y caudal) y dispositivo para almacenar los datos de peso y temperatura.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA.

Con base en un análisis previo a la literatura investigada, la metodología para sintetizar partículas nanométricas de ZrO_2 usando $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ como agente precursor, es la que se presenta a continuación.

3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA POLIOL.

El sistema utilizado para llevar a cabo la reacción de la síntesis del ZrO_2 , se muestra en la figura 3.1, está constituido por una parrilla de calentamiento con agitación magnética, un reactor formado por un matraz redondo con fondo plano, dentro del cual se coloca la solución precursora con un agitador magnético; conectado al matraz redondo con fondo plano se encuentra un sistema Soxhlet, que sirve para generar reflujo de los vapores condensados por el sistema de refrigeración. El matraz es sumergido en un baño de aceite de silicón, para mantener una temperatura homogénea. El sistema también cuenta con un termómetro colocado dentro del aceite de silicón. Para mantener el sistema refrigerante a una temperatura de 20 °C, se le hace circular agua fría con un equipo de bombeo. Para asegurar que no se tengan fugas de vapor durante el proceso, todo el sistema es sellado perfectamente. Los reactivos utilizados se muestran en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Reactivos a utilizar

Reactivo	Fórmula	Pureza	Laboratorio
Oxinitrato de Zirconio IV hidratado	$Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	98%	Sigma aldrich
Dietilenglicol	$C_4H_{10}O_3$	99%	Sigma aldrich
Alcohol etílico	CH_3CH_2OH	99.5%	Sigma aldrich
Aceite de silicón		98%	

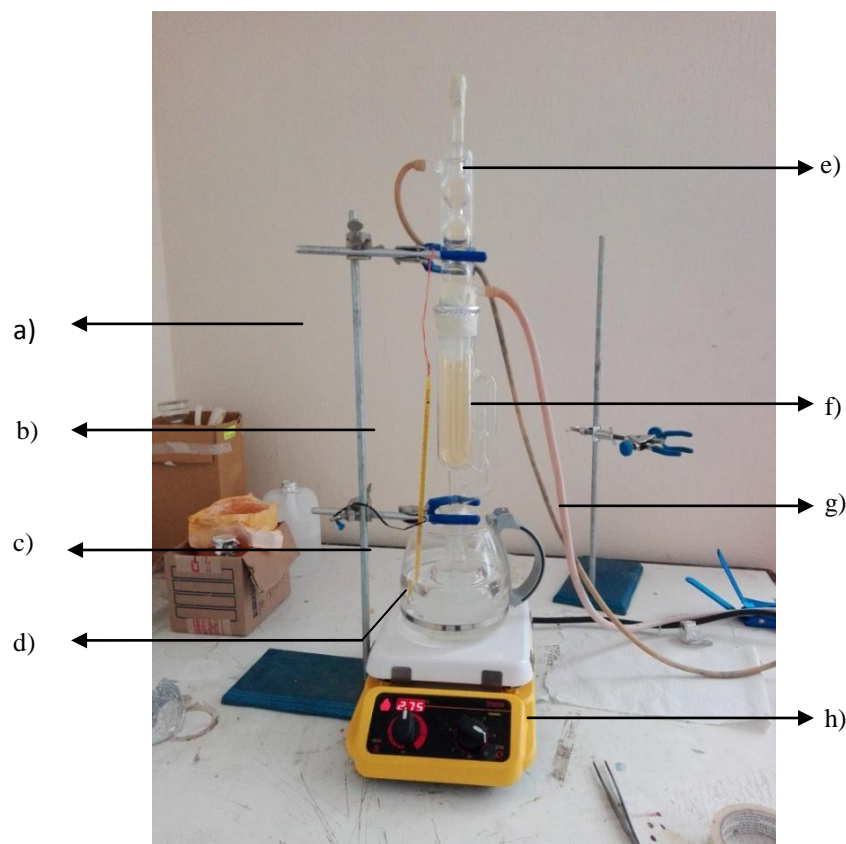


Figura 3.1 Sistema de Poliol para la síntesis de nanopartículas, a) Soporte universal, b) Termómetro, c) contenedor de aceite de silicón, d) matraz redondo, e) refrigerante Soxhlet, f) tubo Soxhlet, g) manguera flexible para flujo de agua y h) parrilla eléctrica.

3.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

En el desarrollo de esta investigación, para cumplir con lo planteado en las metas establecidas de manera óptima, se realizaron una serie de pruebas experimentales con el fin de establecer las condiciones óptimas para la síntesis de los polvos de ZrO_2 . Primero se consideró la composición de la solución precursora, en la que se utilizó como solvente dietilenglicol ($C_4H_{10}O_3$) y como precursor nitrato de circonia [$Zr(NO_3)_2$], agregándole pequeñas cantidades de agua desionizada con la finalidad de obtener más elementos de oxígeno, lograr la formación del óxido y observar su influencia en la obtención de tamaños nanométricos. La preparación de la solución se realizó utilizando un matraz redondo y de fondo plano, bajo las siguientes condiciones:

- 100 ml de $C_4H_{10}O_3$ al 100%
- 3 gr de $Zr(NO_3)_2$ al 100%
- 0.0, 0.2, 0.4 y 0.6 ml de agua deionizada con calidad de $18 M\Omega\text{-cm}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$).

La mezcla fue calentada en rampas de temperatura de tres etapas, (figura 3.2):

- a) En la primera etapa la solución, con agitación, se calentó a 60 °C durante 60 min, con la intención de disolver completamente el $Zr(NO_3)_2$, y alcanzar la máxima homogeneización.
- b) En la segunda etapa la temperatura se incrementó a 120°C manteniéndola así por una hora, donde el poliol cumple la función de reducir al agente precursor dejando iones Zr^{+2} disueltos en la solución.
- c) En la tercera etapa la temperatura se incrementó hasta 180°C y se mantuvo por dos horas para generar la germinación y agregación de los materiales nanométricos.

Por último, la solución se dejó enfriar lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente, y se filtraron los sólidos obtenidos.

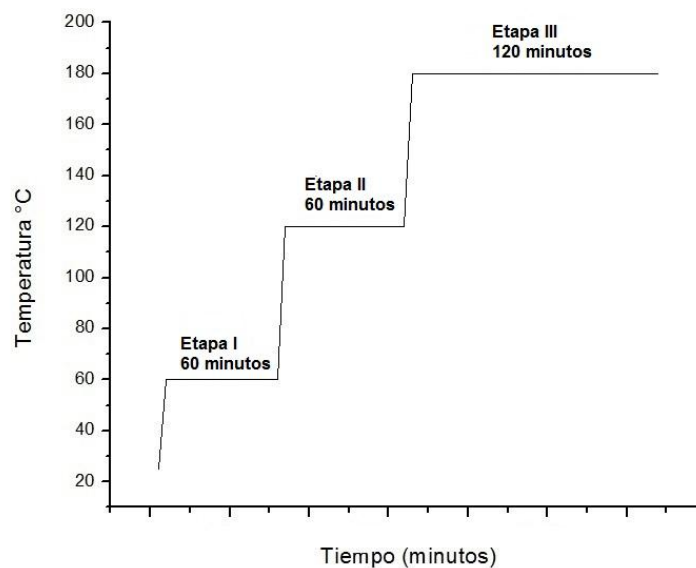


Figura 3.2 Esquema de la rampa de temperatura aplicada durante la síntesis de los polvos de ZrO_2 .

3.3 FILTRACIÓN DEL PRECIPITADO

Una vez concluida la síntesis del ZrO_2 en el reactor, el precipitado es recuperado por medio de un proceso de filtración con vacío (figura 3.3), para ello se utilizan membranas filtrantes de nylon con apertura de 0.2 μm . El precipitado, retenido en el embudo Büchner, se lavó con alcohol etílico para eliminar los residuos indeseados del proceso de síntesis.

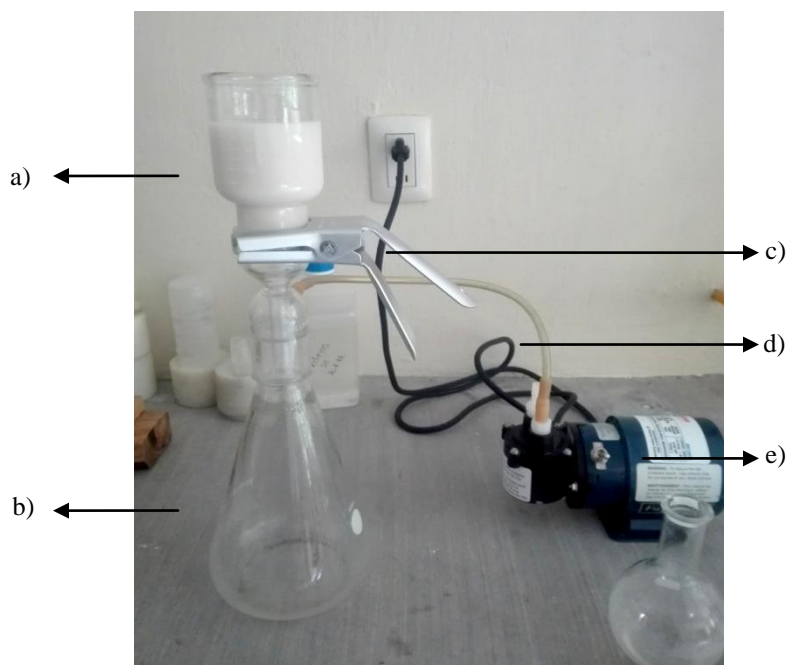


Figura 3.3 Sistema utilizado para filtrar los polvos obtenidos a) Embudo de Buchner, b) matraz de Kitasato, c) abrazadera de anclaje, d) manguera flexible y e) Bomba de vacío.

3.4 TRATAMIENTO TÉRMICO

Después del lavado del precipitado, los sólidos húmedos recuperados se secaron en una parrilla de calentamiento a 100°C por una hora, para volatilizar los solventes que pudieran estar impregnados en ellos. Enseguida de esto, los sólidos secos ahora con aspecto de polvos, se sometieron a un tratamiento térmico en un horno, primero a temperatura de 300°C por una hora, después la temperatura aumentó a 500°C por otra hora, y finalmente la temperatura se incrementó a 700 °C por dos horas. La rampa del tratamiento térmico de los sólidos lavados, se muestran en la figura 3.4. El tratamiento térmico se llevó a cabo en presencia de un flujo constante de oxígeno de 5 LPM, con la intención de alcanzar la relación estequiométrica del oxígeno y la circonia en el ZrO_2 , y obtener las fases estables del óxido.

El horno donde se hizo el tratamiento térmico fue diseñado y construido por los investigadores del cuerpo académico UTMIX-CA-41; es un horno que alcanza una temperatura máxima de 900°C y está provisto de un controlador de temperatura Modelo JCS-33A marca SHINKO y Termopares Tipo K (conector con cable). El horno está constituido con material refractario y, como elemento de calentamiento se colocó una resistencia tipo Kendal A1 (figura 3.5). Por la parte exterior del refractario se encuentra forrado por colcha térmica y cubierto con placa de

acero inoxidable. En la parte central el horno tiene un tubo de cuarzo de 5cm de diámetro por 40 cm de largo, que está rodeado de material refractario; dentro del tubo de cuarzo se coloca una cápsula de porcelana con los polvos para tratarlos térmicamente.

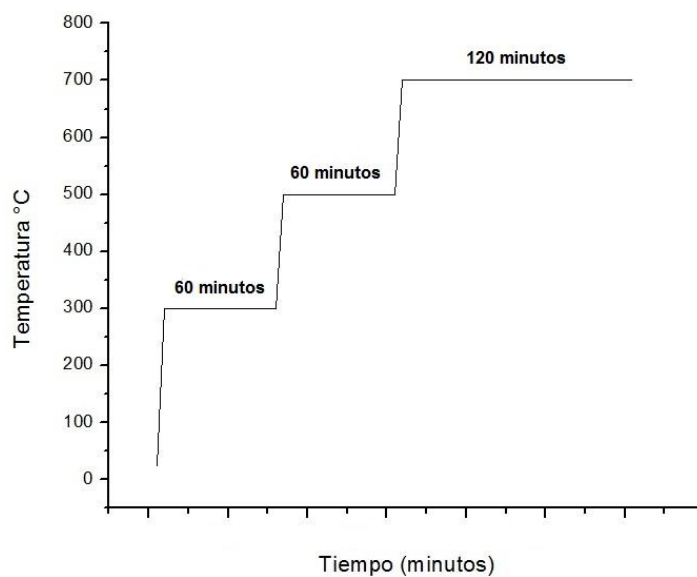


Figura 3.4 Rampa de temperatura durante el tratamiento térmico de los polvos.

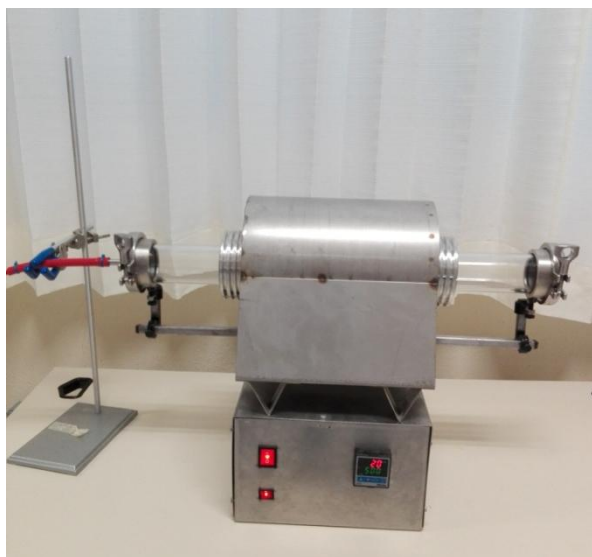


Figura 3.5 Horno para tratamiento térmico con flujo constante de oxígeno.

Por comodidad en la redacción, de ahora en adelante se denotará a las muestras como sigue:

Para la muestra preparada con 0.0 ml de agua desionizada se llamará muestra Z1

Para la muestra preparada con 0.2 ml de agua desionizada se llamará muestra Z2

Para la muestra preparada con 0.4 ml de agua desionizada se llamará muestra Z3




Para la muestra preparada con 0.6 ml de agua desionizada se llamará muestra Z4






Para la muestra preparada con 0.8 ml de agua desionizada se llamará muestra Z5







3.5 MATERIALES




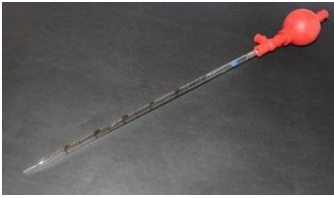


A continuación, se describe brevemente los materiales que fueron utilizados en el desarrollo de este trabajo.




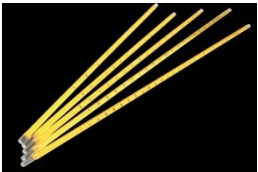


Tabla 3.2 Descripción del material utilizado en este trabajo



NOMBRE	FUNCIÓN	TIPO DE MATERIAL
1. Agitador magnético 	Agitación a través de un campo magnético. Tiene la capacidad de mezclar soluciones o líquidos poco viscosos con la ventaja de poder utilizarse al mismo tiempo que las soluciones o líquidos se calientan.	Barra imantada cubierta de plástico inerte, normalmente teflón.
2. Agua desionizada 	Es un disolvente universal, suele usarse en enjuagues, lavado de procesos de utensilios de laboratorio.	Agua.
3. Crisol de porcelana. 	Utilizado principalmente para calentar, la porcelana resiste altas temperaturas. En este caso para calcinar durante el proceso de tratamiento térmico.	Porcelana

<p>4. Escobillas de cerda</p> 	<p>Se utilizan luego de los experimentos para lavar: tubos de ensayo, buretas, vasos de precipitado, Erlenmeyer, etc.</p>	<p>Metal.</p>
<p>5. Espátula</p> 	<p>Es usada para tomar pequeñas cantidades de compuestos o sustancias solidas granulares.</p>	<p>Metal.</p>
<p>6. Equipo de filtración (matraz de Kitazato)</p> 	<p>Su principal uso tiene que ver con la separación de compuestos que tienen sustancias sólidas, líquidas y gaseosas. Hace posible aislar las sustancias gaseosas de las otras que la acompañan en un compuesto determinado. Esto es gracias al pequeño y delgado tubo que se ubica en el cuello de dicho matraz.</p>	<p>Vidrio Pyrex</p>
<p>7. Equipo de filtración (Base con placa filtrante hembra)</p> 	<p>Para equipos de filtración.</p>	<p>Vidrio</p>
<p>8. Equipo de filtración (embudo de Buchner)</p> 	<p>Es utilizado para depositar la solución que se pretende filtrar a presión asistida. Es acoplada al matraz de Kitasato.</p>	<p>Vidrio</p>

<p>9. Equipo de filtración (Pinzas para equipo de filtración)</p> 	<p>Sujetar la base del equipo de filtración con el embudo Buchner y así evitar fugas.</p>	<p>Metal</p>
<p>10. Embudo de vidrio</p> 	<p>El embudo es un instrumento empleado para canalizar líquidos y materiales sólidos granulares en recipientes de bocas estrechas.</p>	<p>Vidrio</p>
<p>11. Manguera flexible</p> 	<p>Para traspasar cualquier sustancia líquida de un recipiente a otro. En este caso, es usado en el equipo de filtración para extraer y lograr un vacío. También para hacer circular agua en el tubo refrigerante.</p>	<p>Látex</p>
<p>12. Matraz Erlen-Meyer</p> 	<p>Permite contener sustancias y/o calentarlas.</p>	<p>Vidrio</p>
<p>13. Matraz redondo con fondo plano esmerilado</p> 	<p>Pueden ser usados para medir volumétricamente químicos, muestras, soluciones, etc. También se utilizan para realizar reacciones químicas, o en otros procesos tales como mezclar, calentar, enfriar, disolver, precipitar, hervir, destilar o analizar.</p>	<p>Vidrio</p>
<p>14. Camisa de extracción</p> 	<p>Cuando se evapora, el disolvente sube hasta el área donde es condensado; aquí, al caer y regresar a la cámara de disolvente, va separando los compuestos hasta que se llega a una concentración deseada.</p>	<p>Vidrio</p>





<p>15. Tubo refrigerante</p> 	<p>Permite transformar los gases que se desprenden en el proceso de destilación, a fase líquida.</p>	<p>Vidrio</p>
<p>16. Papel filtro</p> 	<p>Utilizado como tamiz que se usa principalmente en el laboratorio para filtrar. Es de forma redonda y este se introduce en un embudo, con la finalidad de filtrar impurezas insolubles y permitir el paso a la solución a través de sus poros.</p>	<p>Papel</p>
<p>17. Pinzas de disección</p> 	<p>Para aproximar, coger, sujetar, atraer o comprimir.</p>	<p>Metal</p>
<p>18. Pipeta graduada con pera de goma</p> 	<p>Permiten la transferencia de un volumen generalmente no mayor a 20 ml de un recipiente a otro de forma exacta y medir alícuotas de líquido con bastante precisión.</p>	<p>Vidrio</p>
<p>19. Piseta</p> 	<p>Posee un pequeño tubo con una abertura capaz de entregar agua o cualquier líquido que se encuentre contenido en su interior, en pequeñas cantidades.</p>	<p>Plástico</p>
<p>20. Probeta milimétrica</p> 	<p>Usado como recipiente de líquidos o gases, el cual tiene como finalidad medir el volumen de los mismos, más rápidamente que las pipetas, aunque con menor precisión.</p>	<p>Vidrio</p>




<p>21. Recipiente contenedor de aceite de silicón</p> 	<p>Su función principal es contener al equipo soxhlet mediante baño maría con aceite de silicón y mantener una temperatura uniforme.</p>	<p>Vidrio</p>
<p>22. Soporte universal</p> 	<p>Es un utensilio de hierro que permite sostener o fijar, con ayuda de las pinzas de tres dedos, varios recipientes.</p>	<p>Metal</p>
<p>23. Pinzas de tres dedos</p> 	<p>Son utilizadas como medio de sujeción</p>	<p>Metal</p>
<p>24. Termómetro de mercurio</p> 	<p>Medir la temperatura.</p>	<p>Vidrio</p>
<p>25. Mortero de agata</p> 	<p>Se utiliza para moler, triturar sustancias duras.</p>	<p>Mineral</p>
<p>26. Oxígeno</p> 	<p>El Oxígeno es esencial en la metodología presentada para dar tratamiento térmico.</p>	<p>Gas</p>

<p>27. Vaso de precipitado</p> 	<p>Un vaso de precipitados o vaso de precipitado es un recipiente cilíndrico de vidrio fino que se utiliza muy comúnmente para preparar o calentar sustancias y traspasar líquidos.</p>	<p>Vidrio</p>
<p>28. Vidrio de reloj</p> 	<p>Es un utensilio que permite contener sustancias.</p>	<p>Vidrio</p>

3.6 EQUIPO

Tabla 3.3 Descripción del equipo utilizado en este trabajo

NOMBRE	FUNCIÓN	TIPO DE MATERIAL
<p>1. Báscula analítica.</p> 	<p>Con este equipo, se pesan los reactivos sólidos. Destaca por su alta resolución, precisión. Con capacidad de 220g, sensibilidad de 0.0001 g (0.1 mg), Linealidad $\leq \pm 0.005$ g, repetibilidad $\leq \pm 0.002$ g</p>	<p>PET, vidrio.</p>
<p>2. Bomba de agua sumergible de alta presión.</p> 	<p>Este aparato se usó en este trabajo para hacer circular el agua entre el tubo refrigerante del sistema poliol.</p>	<p>Polímero</p>
<p>3. Bomba para vacío</p> 	<p>Proporciona el vacío necesario para la filtración de la solución.</p>	<p>Metal</p>
<p>4. Controlador de temperatura</p> 	<p>Controla la temperatura mediante la aplicación de un termopar.</p>	<p>Polímero</p>

<p>5. Deionizador</p> 	<p>Este aparato fue utilizado para obtener agua deionizada.</p>	<p>Polímero</p>
<p>6. Horno mufla</p> 	<p>Los hornos son utilizados frecuentemente para someter a altas temperaturas las muestras sólidas.</p>	<p>Metal</p>
<p>7. Parrilla de calentamiento y agitación magnética.</p> 	<p>Mezcla de manera automatizada un solvente y uno o más solutos y al mismo tiempo aplicando calor.</p>	<p>Polímero, metal, teflón.</p>

3.7 CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS QUÍMICO

La caracterización estructural de los polvos se realizó mediante DRX en un Difractómetro Siemens modelo D-5000, utilizando una longitud de onda $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). La caracterización de la morfología superficial de los polvos se hizo por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), marca Leica Cambridge Electrón Microscope modelo Stereoscan 440, equipado con una ventana de berilio, mientras que la composición química se efectuó por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en inglés), acoplado al mismo MEB. Además, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) para complementar la caracterización de los polvos de ZrO_2 , este análisis se realizó en un analizador Térmico Simultáneo, Marca PERKIN ELMER modelo STA 6000. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo, se reportan los resultados desde el inicio del proceso de síntesis de ZrO_2 por la técnica de Poliol. La metodología propuesta en la literatura, tuvo que ser adaptada en el transcurso de este trabajo de investigación, para poder obtener los resultados deseados. Dicho de otra forma, se realizaron diversos experimentos, variando los principales parámetros que afectan el proceso de síntesis, hasta alcanzar la síntesis del ZrO_2 . Para realizar los experimentos preliminares, se partió de la preparación de la solución precursora en un matraz, colocando un volumen de 100 ml de $C_4H_{10}O_3$, agregándole 3 gr de $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ como agente precursor, con un agitador magnético dentro de la solución. El agente precursor fue triturado en un mortero de ágata para lograr una mejor solubilidad. Además, se realizó una prueba extra con el objetivo de apreciar los efectos de la concentración del agua desionizada durante la síntesis de los polvos nanométricos de ZrO_2 . También, se varió de temperatura y el tiempo de las etapas, a la que se realizó la síntesis, para observar su efecto. En cada etapa se realizaron observaciones de lo acontecido en cada experimento, aquí solo se reportan las observaciones más significativas. Una vez obtenidos los primeros resultados experimentales, estos se analizaron para proponer las mejores condiciones de las diferentes etapas, basándose en la observación y en la literatura científica, sin variar la cantidad del agente precursor y el volumen del Poliol. Se realizó al menos una réplica para cada una de las pruebas. Los resultados se describen a continuación.

4.1.1 Prueba No. 1

Esta prueba se realizó por triplicado, para determinar si el comportamiento durante todo el proceso era reproducible; en algunas etapas del proceso se observaron cambios similares en la coloración de la solución, (Figura 4.1), siendo estos cambios como se describen a continuación:

Etapa I: La temperatura del aceite de silicón, se mantiene a $60 \pm 2^\circ C$ por una hora. Al término de esta etapa, no se mostró un cambio de coloración. Como observación, después del minuto 42,

disminuyó la turbidez de la solución y por lo tanto la solución se ve más traslúcida, con una apariencia lechosa.

Etapa II: La temperatura del aceite de silicón, se incrementa a 120°C, por un tiempo de una hora. Al inicio de esta etapa aparece un cambio de coloración, la solución adquiere un color amarillo muy tenue.

Etapa III: La temperatura del aceite de silicón se incrementa a 180°C por un tiempo de 2 horas, donde después de 15 minutos, se aprecia un cambio de coloración muy importante y la solución cambia a color marrón oscuro.

Al final de esta etapa, la solución se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente, durante este proceso el color de la solución se vuelve un poco más oscuro.

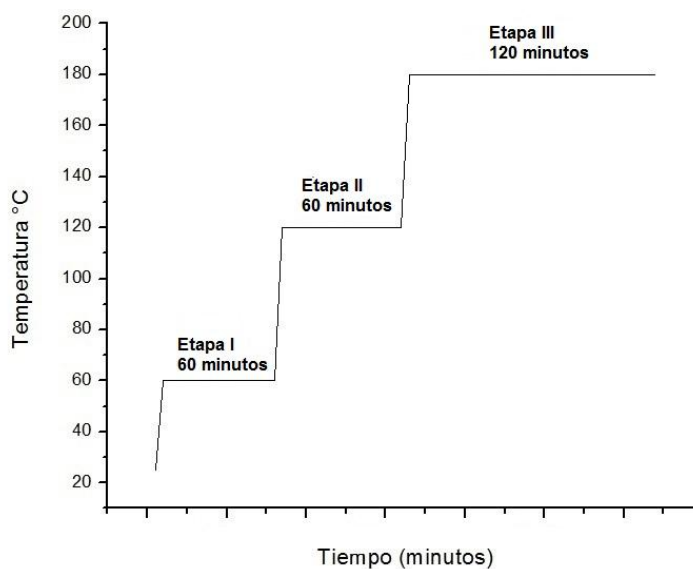


Figura 4.1 Esquema de síntesis de ZrO_2 mediante la técnica de Poliol

Al final del proceso de síntesis, no se muestra una solución espesa característica de la presencia de partículas nanométricas, por lo que se somete la solución a filtración, utilizando membranas con tamaño de 0.2 μm , para obtener presencia de sólidos que se hayan sintetizado, (figura 4.2). Para el proceso de filtración, se tomó la solución y se colocó en el equipo, creando vacío con ayuda de una pequeña bomba. Cabe mencionar que la solución permaneció un tiempo, que se

observa durante el enfriamiento de la solución, un cambio de color a más oscuro. Se realizaron réplicas bajo las mismas condiciones y se obtuvieron los mismos resultados.



Figura 4.2 Final de las fases I y III de la Prueba No. 1

4.1.2 Prueba No. 2

Considerando las pruebas experimentales anteriores, se procedió a realizar ajustes en la temperatura para determinar un valor adecuado de este parámetro del proceso de síntesis en la cual se den las mejores condiciones para la formación de partículas de ZrO_2 , controlando la temperatura en $60 \pm 2^\circ C$ (figura 4.3) y sin variar el tiempo de permanencia de la etapa I. Debido a que se trató de encontrar un color transparente en la solución durante la etapa II y no se presentaba en las pruebas anteriores, se decide aumentar el tiempo de permanencia en la etapa II, pasando de una hora a dos horas aumentando la temperatura a $128 \pm 2^\circ C$. También se consideró mantener el tiempo durante el cambio de etapa II a la etapa III, con la finalidad de observar con más claridad algún cambio en la coloración, manteniéndolo dos horas al aumentar la temperatura de $128^\circ C$ a $180 \pm 2^\circ C$. Los resultados obtenidos en la solución, mostraron un cambio en las coloraciones en cada etapa desde una coloración turbia hasta la coloración café claro, pero la solución obtenida fue de forma similar a los resultados de las pruebas anteriores (figuras 4.4, 4.5 y 4.6). Debido a los cambios ocurridos, se determinó que la solución debería de permanecer más tiempo en todas las etapas, con la finalidad de alcanzar la máxima reacción, por lo que se toma la decisión de aumentar el tiempo de permanencia en cada etapa del proceso, ya que, al finalizar el

tiempo en algunas etapas, se observaron cambios importantes de coloración relevantes en la segunda etapa como turbidez nítida casi transparente y un poco amarillenta al finalizar. Al realizar más replicas se observó que para la etapa II no hay un cambio considerable entre mantener la temperatura a 120°C y 128°C.

En esta prueba no se logró la síntesis de partículas.

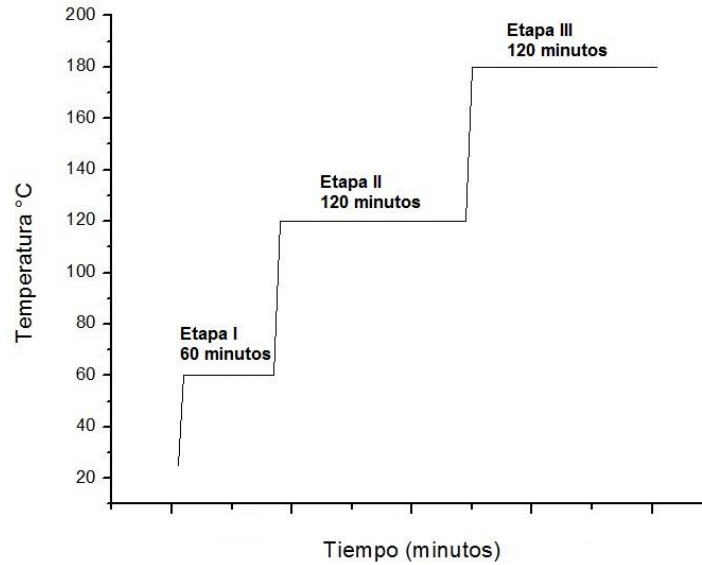


Figura 4.3 Esquema de síntesis de ZrO_2 mediante la técnica de polirol de la prueba No. 2



Figura 4.4 Cambios de coloración en la Etapa I (60°C)



Figura 4.5 Cambios de coloración en la Etapa II (120°C)



Figura 4.6 Cambios de coloración en la Etapa III (180°C)

4.1.3 Prueba No. 3

Para realizar esta prueba, se analizaron los resultados obtenidos en la prueba anterior, considerando los cambios más importantes en algunas etapas como la obtención de una coloración transparente, se decidió aumentar el tiempo de permanencia por una hora más en la etapa I porque no se observó una solución diluida y homogénea en el tiempo dado en las pruebas anteriores; así como también en la etapa III porque era evidente que el proceso requería de más tiempo de reacción en cada una de sus etapas y principalmente esta etapa no llegaba a las condiciones adecuadas para la nucleación y crecimiento de partículas, así que se consideró que los cambios realizados en las etapas I y II serían compensados con más tiempo en la etapa III, por lo que los cambios se realizaron tal como se muestra en el esquema de la Figura 4.7.

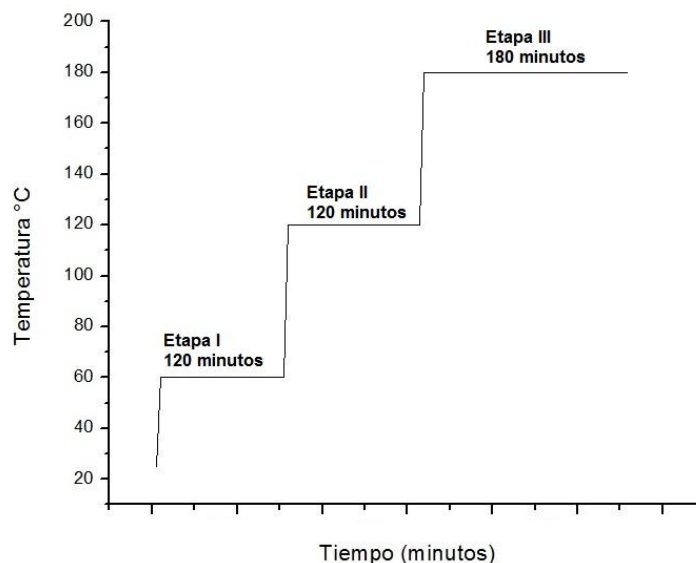


Figura 4.7 Esquema de síntesis de ZrO₂ mediante la técnica de Poliol de la prueba No. 3

Para la Etapa I, la temperatura del aceite de silicón se mantuvo en 60°C por un tiempo de dos horas, tomando las medidas necesarias y regulando poco a poco la temperatura de la parrilla de calentamiento, se pudo determinar un intervalo de temperatura en la parrilla de calentamiento para alcanzar un mejor control sobre la temperatura del aceite de silicón y que esta no aumente o disminuya de manera drástica, manteniéndola a la temperatura propuesta de 60°C durante las dos horas, y obteniendo así un mejor control de temperatura del aceite de silicón. Con este parámetro controlado, se observó que no hubo cambios o variaciones de temperatura en esta etapa. En cuanto a la coloración se observó una solución turbia traslúcida homogénea referente a la disolución del agente precursor y el dietilenglicol. Esto se muestra en la Figura 4.8 a).

Continuando con el proceso y después del tiempo transcurrido de permanencia en la Etapa I, se inicia de igual manera la Etapa II, aumentando lentamente la temperatura de la parrilla hasta alcanzar los 120°C, la cual se logró controlar de igual manera por el tiempo de dos horas propuestas. Para esta etapa, se presentaron cambios de coloración características de la formación de partículas, entre ellas una coloración cercana a la transparente, se notó un color amarillo claro. Los cambios fueron prácticamente visibles, por lo que desde esta etapa se dieron los indicios de alcanzar la formación de partículas. Lo anterior se observa claramente en la Figura 4.8 b).

Considerando que al aumentar la temperatura de forma controlada se obtienen mejores resultados, se procede de la misma forma que en las etapas anteriores; por lo que, se eleva la

temperatura de la parrilla lentamente hasta alcanzar los 180°C, correspondiente a la etapa III, manteniéndola por un tiempo de tres horas. Al término del tiempo propuesto para esta etapa, fue visible la presencia de partículas, que, al igual, durante el proceso se mostraron los cambios de coloración “chocolatosa”, mostrándose una solución espesa, característicos a la formación de partículas. Estos resultados fueron obtenidos, debido al completo y estricto control de la temperatura, desde el inicio hasta el final de todo el proceso. Al final de la síntesis, la solución espesa obtenida tuvo una coloración marrón claro, tal como se observa en la Figura 4.8 c), la cual posteriormente se sometió al proceso de recuperación de los sólidos mediante la filtración y secado.

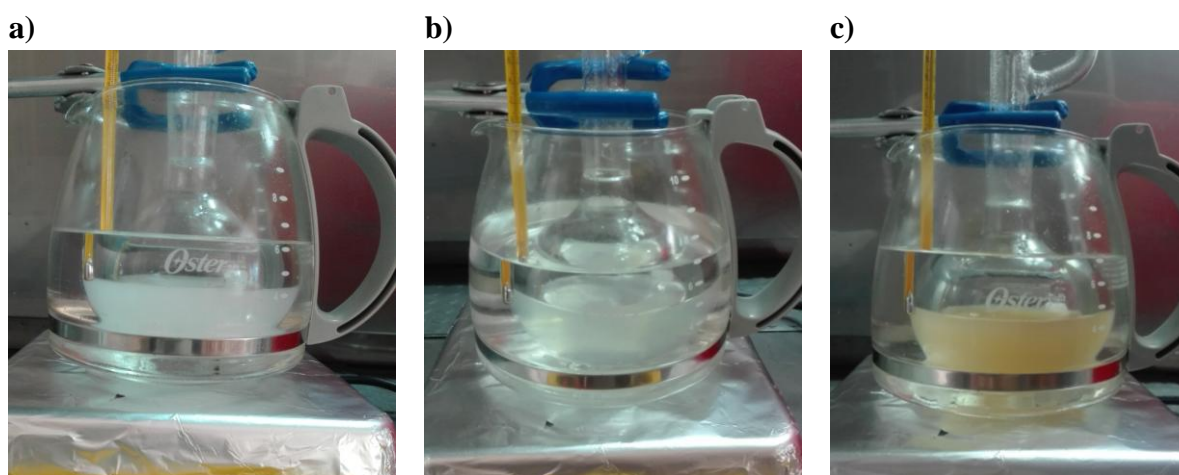


Figura 4.8 a) Solución al final de la Etapa I, b) solución durante la Etapa II y c) solución al final de la Etapa III

4.1.3.1 Filtración.

Para realizar la filtración, se tomó la solución obtenida de la etapa III y se colocó en el equipo de filtración, creando el vacío con ayuda de una pequeña bomba y utilizando membranas con poros de 0.2 μm , recuperando la mayor cantidad posible de sólidos precipitados. Una vez realizado esto, el material precipitado pasó a secarse en una parrilla de calentamiento eléctrica a temperatura de 100°C por un tiempo de una hora, obteniendo como resultado partículas aglomeradas en forma de cristales tal como se muestra en Figura 4.9.

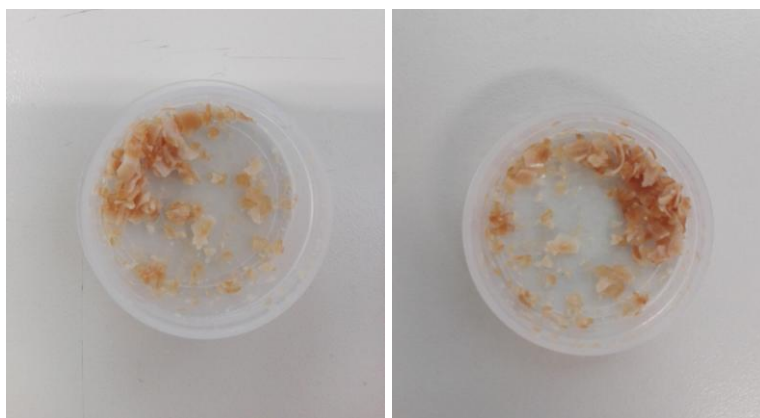


Figura 4.9 Precipitado filtrado y secado obtenido de la Prueba No. 3

4.1.4 Prueba No 4

Realizando el análisis visual del producto obtenido después del secado de la prueba 3, se toma la decisión de realizar otra prueba, de tal manera que para esta prueba, se decide añadir una etapa intermedia, ya que en las pruebas anteriores no se mostraba de manera convincente, por la obtención del precipitado, de la realización de la técnica de manera adecuada, así como también no hubo una buena apreciación en el cambio de coloración, perteneciente a la etapa II de homogeneización (color transparente) y la etapa de germinación y crecimiento de partículas (color amarillo claro a lechoso). Al pretender obtener estas coloraciones, se propuso realizar la prueba añadiendo una fase intermedia entre la etapa II y etapa III debido a que entre el cambio de una etapa a la otra se mantenía un color cercano al transparente, además de modificar la temperatura en la última etapa con la finalidad de tener mejores condiciones para la obtención del precipitado. Se realizaron los cambios en los parámetros de las etapas pertinentes, tal como se muestra en la tabla 4.1. La gráfica del comportamiento de estos cambios se muestra en la Figura 4.10.

Tabla 4.1 Parámetros para la síntesis de ZrO₂ utilizados en la Prueba No 4

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (hrs.)
I	60	2
II	120	2
III	140-150	2
IV	188	3

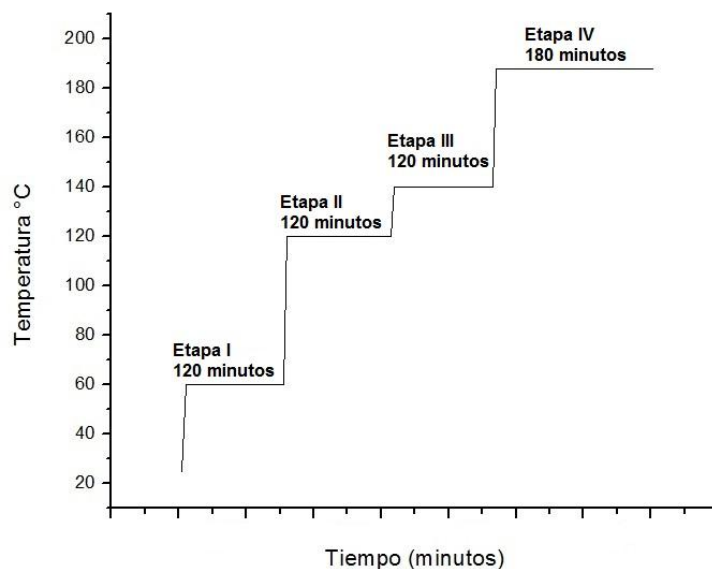


Figura 4. 10 Esquema del comportamiento de la prueba No. 4

Durante la síntesis, al igual que en las pruebas anteriores, se realizó un estricto control en la temperatura del aceite de silicón para cada una de las etapas correspondientes a la síntesis, las cuales son descritas a continuación.

4.1.4.1 Etapa I

Se observó una mejor disolución, de tal manera que, en esta etapa se alcanza a observar, como en la prueba anterior, una solución homogénea después de 90 minutos. El control de la temperatura durante todo el proceso es fundamental para obtener estos resultados. El cambio de coloración se puede observar claramente en la Figura 4.11.



Figura 4.11 Etapa I del proceso de síntesis de ZrO_2 , prueba 4

4.1.4.2 Etapa II

Se observó un cambio importante, llegándose a notar un color nítido al final de la etapa, cercano a una coloración transparente. Al mantener la solución durante dos horas a temperatura constante de 120°C, no se observaron cambios de coloración durante el cambio de etapa I a la etapa II. Después de 40 minutos se dio un cambio importante, llegándose a notar un color nítido cercano a una coloración transparente. La solución adquiere una coloración más turbia al final de la etapa, como se observa en la Figura 4.12.



Figura 4.12 Etapa II del proceso de síntesis de ZrO_2 , prueba 4.

4.1.4.3 Etapa III

En esta etapa, se mantuvo la solución a temperatura de 144°C por un tiempo de dos horas, debido a que en los ensayos anteriores se apreció el cambio de coloración cercano al transparente en este intervalo de tiempo, característico a la formación de partículas. Se observó además una solución con cambios de coloración más intensos, desde una solución blanco amarillento hasta un color café claro. Lo anterior se puede apreciar como una emulsión y se muestra en la Figura 4.13.



Figura 4.13 Etapa III del proceso de síntesis de ZrO_2 , prueba 4.

4.1.4.4 Etapa IV

Al mantener la solución durante tres horas a temperatura constante de 188°C, la coloración permanece sin cambios entre las etapas III y IV, haciéndose notable un cambio de coloración después de transcurridos 20 minutos a 188°C, donde a partir de ese momento, la coloración cambia desde un color café hasta la coloración café oscuro, haciéndose visible la presencia de partículas al término de esta fase. De la misma manera, se dejó decantar y fue posible observar una sedimentación al fondo del matraz. Lo anterior se puede observar en Figura 4.14.



Figura 4.14 Cambios de coloración durante la etapa IV de síntesis de ZrO_2 , prueba 4

4.1.4.5 Filtración.

Este proceso se realiza bajo el mismo procedimiento utilizado en las corridas anteriores, usando el equipo de filtración y generando el vacío mediante una pequeña bomba, para obtener el precipitado y secarlo en una parrilla de calentamiento a 100°C por un tiempo de una hora. Al final del secado, se pueden observar sólidos y que al realizar una inspección visual se detecta que han sido sintetizados los polvos de ZrO_2 de mejor manera, producto de la fase agregada. Se obtuvo un precipitado oscuro, evidenciando que no fue suficiente la cantidad de alcohol etílico utilizado al momento del filtrado para su lavado. Figura 4.15



Figura 4.15 Resultados obtenidos después del filtrado en la prueba 4

4.1.5 Prueba No. 5

Para esta prueba, después de analizar los resultados durante el comportamiento en la prueba anterior y considerando la obtención de sólidos, se estableció el parámetro en la etapa III, con el fin de determinar las condiciones óptimas para la síntesis de ZrO_2 . De tal manera, que se considera continuar usando la misma metodología que en el ensayo anterior, pero con la variante de aumentar la temperatura en la etapa III y obtener un mejor precipitado, manteniéndola en $148^\circ C$ por un tiempo de dos horas. A continuación, se presentan los cambios sucedidos durante todo el proceso, obteniéndose los mejores resultados en esta corrida. Es importante resaltar, que en todas las fases no existió variación en la temperatura, teniendo un estricto control de ella, sobre todo al incrementar de una etapa a otra, controlando también el proceso de filtración y secado en la parrilla eléctrica, para evitar posibles contaminaciones. Por otro lado, debido a que se obtuvieron resultados interesantes en esta prueba, se decide al final del proceso, tomar una pequeña cantidad de polvo para someterlo a tratamiento térmico con atmósfera de oxígeno.

4.1.5.1 Etapa I

En esta etapa inicial, es importante tener un control preciso del proceso, desde la preparación de la solución con el agente precursor hasta mantener la temperatura a $60^\circ C$ durante un tiempo de 120 minutos. Se obtuvieron resultados similares a la prueba realizada anteriormente, donde se muestra una solución completamente diluida y homogénea al final de la etapa. Como se puede observar en la Figura 4.16.



Figura 4.16 Etapa I del proceso de síntesis de ZrO_2 , prueba 5.

4.1.5.2 Etapa II

Después de mantener la solución a temperatura de $120^{\circ}C$, se observó un ligero cambio en la coloración transcurridos 20 minutos, tornándose a un color más claro y traslúcido. El cambio de coloración persiste durante toda la etapa, donde al final llegó a presentarse una solución transparente. Obtener la solución de esta forma utilizando esta técnica y con los reactivos propuestos es importante, ya que da lugar a la presencia de las reacciones esperadas, como la reducción del agente precursor por parte del Polioliol, lo que forma el ambiente óptimo o punto de partida para la formación de las nanopartículas. Estos cambios de comportamiento en la solución son mostrados en la Figura 4.17.



Figura 4.17 Etapa II del proceso de síntesis de ZrO_2 , prueba 5

4.1.5.3 Etapa III

Por lo que refiere a esta etapa, durante el cambio de etapa II a etapa III, se mantuvo la coloración transparente y con la metodología propuesta fue posible partir de una coloración transparente. Comparando con la prueba realizada anteriormente se logró apreciar una mejor condición en la solución para la formación de partículas ya que todavía se hizo presente la

coloración transparente y los cambios presentados a partir de esta coloración son los característicos en esta técnica. Al final de la etapa se presentó una solución “lechosa” como la que se puede observar Figura 4.18.



Figura 4.18 Etapa III del proceso de síntesis de ZrO_2 , prueba 5.

4.1.5.4 Etapa IV

En esta etapa, se observaron ligeros cambios de coloración al subir la temperatura de la etapa III a la etapa IV, manteniéndose la solución a una temperatura de $188^{\circ}C$ durante un tiempo de tres horas. Los cambios de coloración sucedieron transcurridos los 10 minutos, tornándose más oscuro. Al final de esta etapa, se apreció una coloración café oscuro y al mismo tiempo con mayor formación de partículas que en la prueba realizada anteriormente. Al término del proceso, a medida que la solución se va enfriando, el color café se oscurece. Bajo el mismo procedimiento se dejó decantar y se presentó una mayor sedimentación de sólidos en el fondo del matraz, tal como se puede observar en la Figura 4.19.



Figura 4.19 Etapa IV cambios de coloración por fases durante la síntesis de ZrO_2 , en la prueba 5

Del proceso de síntesis presentado anteriormente y después de filtrarse y permanecer secándose el precipitado a 100°C sobre una parrilla eléctrica durante una hora, se obtuvo un precipitado café muy claro tomando un color amarillo, tal como se muestra en la Figura 4.20

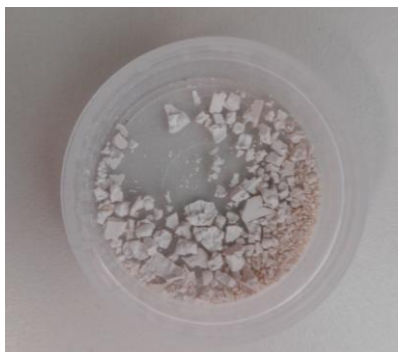


Figura 4.20 Sólidos obtenidos de la Prueba 5

4.1.6 Prueba No. 6

De acuerdo a los resultados obtenidos en la prueba anterior, que fueron los mejores de todas las pruebas realizadas, se decide por una réplica bajo las mismas condiciones que la prueba No. 5, para obtener los mismos resultados y mantener esta metodología como estándar para futuros trabajos. De tal manera que el proceso fue cuidado al igual que el anterior, puesto que tuvo el mismo comportamiento, por lo que solo se muestran los polvos obtenidos, de los cuales una cierta cantidad de la muestra fue utilizada para su tratamiento térmico y la restante queda como respaldo. El comportamiento y las condiciones utilizadas son como se muestran en la tabla 4.2 y Figura 4.21, mientras que el producto antes del tratamiento es como se observa en la Figura 4.22.

Se puede hacer mención de que fue necesario introducir una nueva etapa al proceso de síntesis, si bien, como metodología estándar se mencionó tres etapas en la técnica de poliol, éstas pueden diferir o cambiar en caso necesario, el número de etapas aumentan o disminuyen dependiendo del precursor que se utilice. En este trabajo en particular con base en los cambios de coloración durante todo el proceso, se observó que las etapas definidas de la técnica de poliol las cuales son disolución, homogenización, nucleación y crecimiento para la formación de nanopartículas

ocurren durante cuatro etapas. Las cuatro etapas se presentan a continuación con sus respectivas temperaturas.

Tabla 4.2 Parámetros para la síntesis de ZrO_2

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (hrs.)
I	60	2
II	120	2
III	148	2
IV	188	3

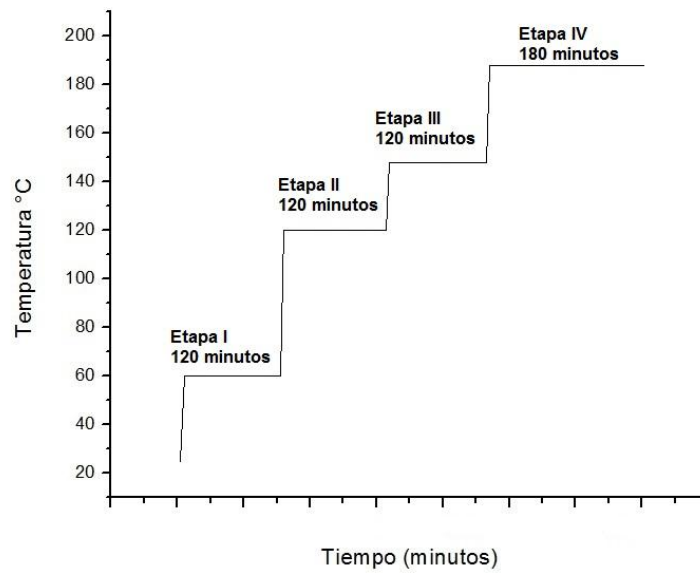


Figura 4.21 Esquema de proceso de síntesis de Poliol de la metodología propuesta.

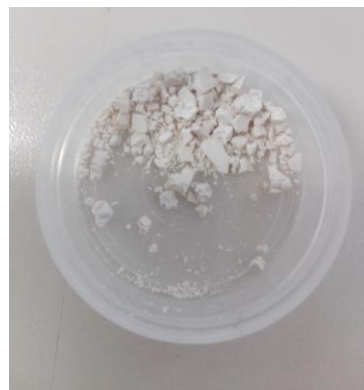


Figura 4.22 Resultados de la Prueba 6

De la misma manera, como se presentaron cambios en la metodología para la síntesis de Poliol, en este apartado se presenta una nueva metodología para el tratamiento térmico, mostrando en la tabla 4.3 los cambios propuestos y en la Figura 4.23 el comportamiento de esta propuesta.

Tabla 4.3 Parámetros para el tratamiento térmico

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (hrs.)
I	300	4
II	500	2
III	700	4

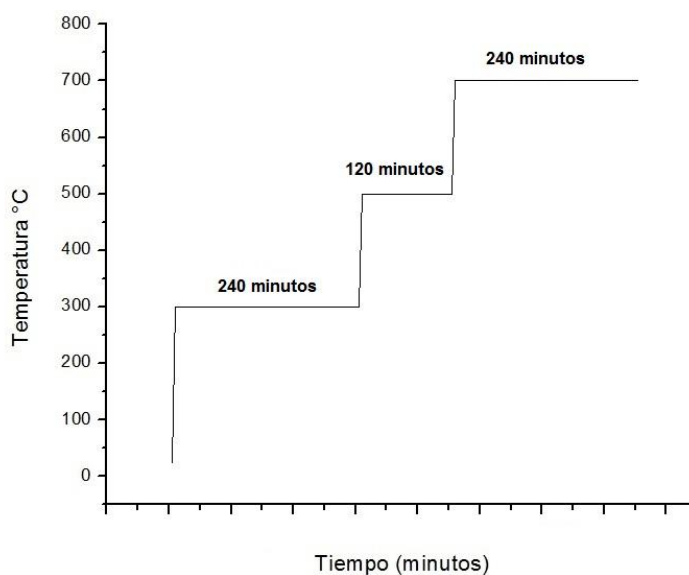


Figura 4.23 Esquema de tratamiento térmico de los polvos de ZrO_2 obtenidos por la técnica de Poliol

4.1.7 Prueba 7

Posterior a obtener los mejores resultados, tras varias pruebas con la metodología de la Prueba No. 6, se prosiguió a realizar experimentos, ahora agregando pequeñas cantidades de agua desionizada. En este caso, como resultado preliminar, se introdujo 0.2 ml de agua, observando un mejor proceder de la solución durante todo el proceso, notándose los colores característicos de esta técnica con mejor comportamiento. El producto final de esta prueba se muestra en la Figura 4.24, donde se puede apreciar que se tiene mayor recuperación del precipitado.



Figura 4.24 Esquema de tratamiento térmico de los polvos de ZrO_2 obtenidos por la técnica de Poliol

De esta prueba, se obtuvieron mejores resultados para la síntesis, ya que el agregar agua contribuyó a un mejor comportamiento para que las fases propuestas se llevaran bajo un mejor control, además la aportación de oxígeno facilitó llevar a cabo la síntesis. De tal manera y continuando con este efecto, se propone añadir determinadas concentraciones de agua desionizada, para analizar cómo afecta o contribuye en la formación de las nanopartículas, la morfología y su estructura cristalina. Para lograrlo, se realizaron pruebas con 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 mL de agua desionizada, estudios que se reportan a continuación.

4.1.8 Prueba 8, efecto Agua

Para llevar a cabo esta prueba de síntesis, se prepararon soluciones de la misma manera que todas las anteriores, con la variante de la agregación de 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 ml de agua desionizada, analizando el comportamiento de los cambios de color durante todo el proceso en las etapas propuestas. Es importante mencionar, que los cambios de coloración durante todo el proceso de síntesis para la obtención de ZrO_2 a través de la técnica de Poliol, al final del proceso, se obtiene una solución y coloración característica de la presencia de polvos sintetizados, es por ello que solo se analiza en este apartado la solución con 0.2 mL de agua desionizada.

4.1.8.1 Etapa I

En esta etapa, se observó el mismo cambio de coloración referente a la disolución como en las pruebas anteriores, lográndose apreciar una correcta disolución homogénea. La

concentración de agua desionizada no alteró, al menos en esta fase, los cambios de coloración, la temperatura se mantuvo estable. De tal forma, que podría decirse que no se observa relación alguna entre la concentración de agua desionizada y los cambios de coloración. Como puede apreciarse en la Figura 4.25



Figura 4.25 Etapa I del proceso de síntesis de ZrO_2 prueba 8 con 0.2 ml de agua desionizada

4.1.8.2 Etapa II

Se observó una coloración de la solución entre amarilla nítida y clara para pasar a un color más blanco, la coloración transparente se hace presente de forma muy rápida, determinando que los efectos del agua desionizada lograron que los cambios de coloración se hicieran presentes de forma más rápida que en las pruebas realizadas anteriormente. El comportamiento de esta etapa se muestra en la Figura 4.26



Figura 4.26 Etapa II del proceso de síntesis de ZrO_2 prueba 8 con 0.2 ml de agua desionizada

4.1.8.3 Etapa III

Durante esta etapa, se presentan los mismos cambios de coloración, haciéndose presente este cambio en tiempos más cortos, aunque al final de la etapa el color es similar a la prueba realizada anteriormente. Además, se observó que el resultado es muy similar, pero mostrándose

una solución de color café más intenso, lo que da lugar a la formación de una mayor cantidad de nanopartículas. Lo anterior es observado en la Figura 4.27.



Figura 4.27 Etapa III del proceso de síntesis de ZrO_2 prueba 8 con 0.2 ml de agua desionizada

4.1.8.4 Etapa IV

La coloración se tornó más oscura desde el inicio hasta el final de las tres horas de permanencia a $188^\circ C$. Al término de esta fase, la solución se notó mucho más densa, pero haciéndose visible la existencia de partículas en la solución. En el proceso de síntesis con concentraciones de agua desionizada, se presentó la secuencia de coloración expuesta en la prueba realizada anteriormente, la variación observada fue el tiempo de reacción ya que algunas de las coloraciones aparecieron ligeramente más rápidas con agua desionizada. La solución al final del proceso es como la que se presenta en la Figura 4.28.

Seguido del proceso de síntesis, se procede a recuperar el precipitado y posteriormente secarlo a $100^\circ C$ en la parrilla de calentamiento por un tiempo de una hora. Los sólidos obtenidos, presentan una textura de forma similar en todas las pruebas con agua desionizada, siendo estos como los mostrados en la Figura 4.29.



Figura 4.28 Etapa IV de la síntesis de ZrO_2 prueba 8 con 0.2 ml de agua desionizada



Figura 4.29 Precipitado obtenido por la técnica de Poliol con 0.2 ml de agua desionizada (muestra Z2)

El procedimiento y resultados fueron similares para las pruebas con 0.4, 0.6 y 0.8 mL de agua desionizada, por lo que a continuación se muestran en la Figura 4.30, los precipitados obtenidos de las pruebas sin tratamiento térmico previo, solo secado a 100 °C en parrilla de calentamiento, respectivamente.



Figura 4.30 Precipitados obtenidos a concentraciones de agua desionizada: A) muestra Z3, B) muestra Z4 y C) muestra Z5.

4.2 TRATAMIENTO TÉRMICO

Al final del proceso de síntesis, es necesario tratar térmicamente a los polvos obtenidos, lo cual se lleva a cabo introduciéndolos dentro de un horno con flujo constante de oxígeno, con la finalidad de que los polvos sintetizados obtengan una estructura cristalina. Durante este tratamiento, se consideró utilizar diferentes tiempos en cada fase.

En la primera etapa, se sometieron a una temperatura inicial de 300°C por un tiempo de cuatro horas, donde los polvos son secados completamente, además de asegurar que parte de los residuos orgánicos que hayan quedado como residuo sean eliminados en su totalidad en esta etapa. Seguido de esto, se aumenta la temperatura a 500 °C, donde se alcanza a estabilizar la Circonia y las vacancias existentes o los espacios donde hubo un desprendimiento y eliminación de los residuos orgánicos, sean ocupados por los átomos de oxígeno, además de que a esta temperatura se le inyecta oxígeno industrial o también puede ser ozono a un flujo constante de 5 LMP, esto con la idea de crear una atmosfera oxidante dentro del horno. Por último, se incrementa nuevamente la temperatura a 700°C, donde la Circonia es estabilizada en tamaños nanométricos y forma una estructura cristalina bien definida.

El resultado de este proceso, es la obtención de un polvo fino y de color blanco, característico de la presencia de alguna de las fases perteneciente a la Circonia. Es importante mencionar que en todas las muestras tratadas térmicamente se obtuvo el color blanco. Tal como se observa en la Figura 4.31.



Figura 4.31 Polvos de ZrO_2 tratados térmicamente

4.3 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Las muestras fueron preparadas y montadas en un portamuestra, para analizar en un ángulo de barrido 2θ de 6° hasta 70°, con un paso de 0.05° por cada 4 segundos. El espectro obtenido de todas las muestras, es un difractograma como el que se observa en la figura 4.32, mostrando las diferentes muestras sintetizadas y analizadas con y sin contenido de agua. Por otro lado, en la figura 4.33, se muestra el PDF (Powder Diffraction File), el cual es un archivo de difracción de polvo de la base de datos de patrones de difracción que mantiene el Centro Internacional de datos de difracción ICDD (por sus siglas en inglés, International Centre for

Diffraction Data). Un PDF puede contener más de 840,000 conjuntos de datos de material únicos, cada conjunto de datos contiene datos de difracción, cristalográficos, condiciones experimentales, propiedades físicas. Se usa con más frecuencia para identificar sustancias basadas en datos de difracción de rayos X, que incluye los espaciados relacionados con el ángulo de difracción y las intensidades relativas de los picos de difracción observables y está diseñado para su uso con un difractómetro. La base de datos proviene del software del equipo, donde se puede confirmar una determinada fase cristalina de algún material correspondiente, utilizado para realizar el análisis correcto de las fases presentes. Para este trabajo se utilizó el software Diffrac plus XRD commander. De los resultados obtenidos se compararon con el PDF correspondiente a cada fase cristalina, en este caso tetragonal y monoclinica, los cuales son los siguientes: PDF-01-088-1007 y el PDF-01-078-0047 (Anexo I), correspondiente a la fase tetragonal y monoclinica, respectivamente. Donde se puede decir, que se tiene la presencia de estas dos fases de las tres fases cristalinas características del ZrO_2 , coexistiendo ambas fases. Observando, además que en las muestras con contenidos de agua de 0.2 y 0.4 mL existe la presencia con mayor claridad de la fase tetragonal, pero en todas las muestras se determina que coexisten ambas fases, tal como se observa en la figura 4.33. Por otro lado, todas las muestras son consideradas como polimórficas.

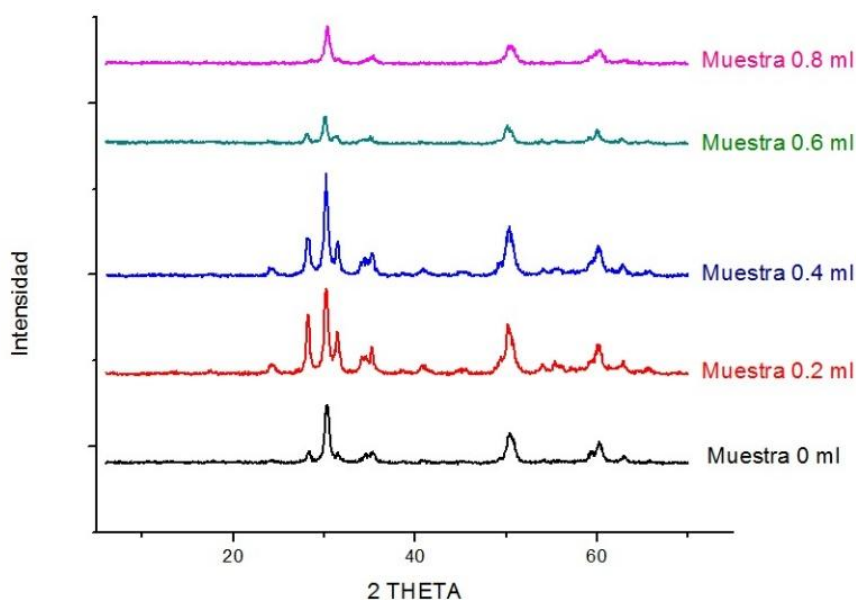


Figura 4.32 Difractograma ZrO_2 a diferentes concentraciones de agua des-ionizada

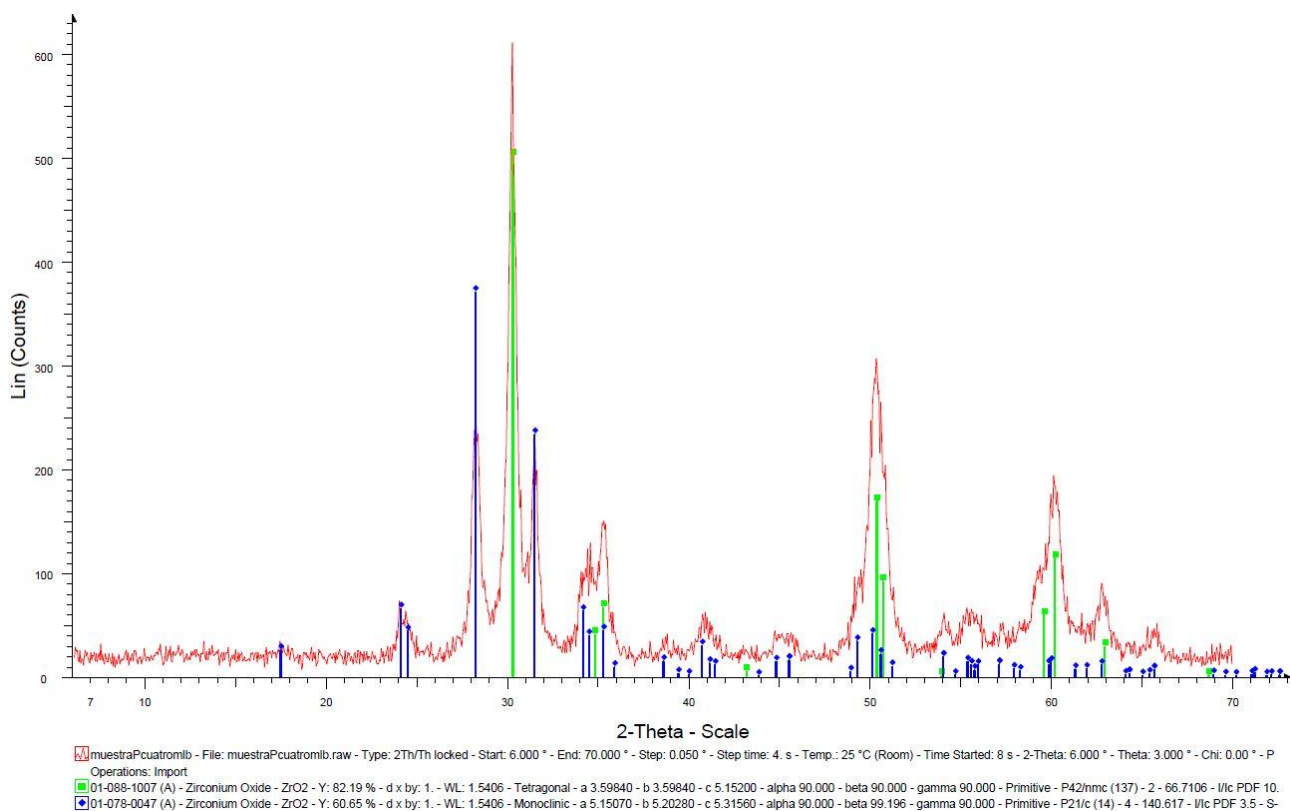


Figura 4.33 Espectro de DRX y PDF de la base de datos, muestra Z3.

De la Figura 4.32, se puede decir que para la muestra Z1, se observan tres picos intensos, de los cuales el más intenso se detecta a un ángulo $2\theta = 30.35^\circ$, de la misma manera para las muestras Z2 y Z3, existe el pico más intenso a $2\theta = 30.25^\circ$, mientras que para la muestra Z4 el pico más intenso se encuentra en $2\theta = 30.1^\circ$ y para la muestra Z5 se manifestó el pico más intenso a $2\theta = 30.4^\circ$. Estos picos intensos en todas las muestras son los correspondientes a la fase tetragonal. De lo anterior, se puede comentar que, estos resultados coinciden con otros trabajos ya reportados, donde indican que es posible encontrar la fase tetragonal a un ángulo alrededor de $2\theta = 30^\circ$ y 50° , mientras que, en este trabajo se determinaron picos intensos correspondientes a la fase tetragonal en ángulos 2θ alrededor de 30 , 50 y 60° . Es importante mencionar que, la temperatura de tratamiento térmico y la inyección de oxígeno para los polvos, es fundamental para alcanzar las fases cristalinas. Haciendo notar que, al aplicar una temperatura máxima de 700°C no fue posible alcanzar una fase cúbica en esta investigación, puesto que otros trabajos reportan temperaturas máximas de tratamientos térmicos de ZrO_2 entre 800°C y 1200°C para alcanzar la fase cúbica [38].

Por otro lado, se nota la presencia de un segundo pico, pero de menor intensidad, correspondiente a la presencia de la fase monoclinica. Por lo que, de la muestra Z1, se tiene el pico más intenso a $2\theta = 28.3^\circ$, mientras que para las muestras Z2 y Z3 ml se observa a $2\theta = 28.25^\circ$, para la muestra Z4 $2\theta = 28.1^\circ$ y para la muestra Z5 $2\theta = 28.6^\circ$, determinado este pico que de acuerdo al PDF corresponde a la fase monoclinica.

Un dato importante y necesario para la determinación del tamaño de grano se realizó utilizando la fórmula de Scherrer [58] a través de los difractogramas obtenidos de cada muestra. Para ello, se consideró el pico más intenso, tomando como dato primordial el ancho de la banda (FWHM), el cual es proporcionado por el espectro de DRX, e ingresados los valores al software Origin 2017.

De los difractogramas, se observa que la variación en la cantidad de agua des-ionizada permitió que las muestras obtuvieran un alcance en cuanto a la formación del grano, el pico más intenso corresponde a una concentración de 0.4 ml de agua des-ionizada (muestra Z3) y a medida que la concentración de agua des-ionizada aumenta, la intensidad de los picos empieza a decrecer. Con respecto al tamaño de grano formado existieron variaciones, pero no se aprecia un cambio significativo con relación a la presencia de determinadas concentraciones de agua desionizada. La fórmula de Sherrer, para realizar esta medición, es la utilizada en la ecuación 4.1.

$$\tau = \frac{K\lambda}{L \cos(\theta)} \quad 4.1$$

Donde; τ : tamaño de grano o partícula, θ : ángulo donde se manifestó el pico más intenso, k : la constante adimensional (generalmente toma un valor de 0.9), λ como la longitud de onda utilizada. En este caso se utilizó de cobre, que tiene una longitud de onda de 1.54×10^{-10} m. Para el parámetro L , que es la amplitud o el ancho a la altura media del pico en 2θ , la cual se tomaron los datos proporcionados por el software Origin 2017. A continuación, se presentan los cálculos realizados y los resultados en la tabla 4.4, donde los tamaños aproximados calculados para cada muestra, que como se puede apreciar, son de tamaño nanométrico.

Tabla 4.4 Cálculo del tamaño de polvos de ZrO₂ obtenido mediante la técnica de Poliol

Muestra mL H ₂ O	λ (m)	Ángulo 2 θ del pico más intenso	Anchura a media altura (FWHM)	Tamaño aproximado de grano (nm)
0.0	1.54X10 ⁻¹⁰	30.35°	0.61068°	13.47
0.2		30.25°	0.56623°	14.53
0.4		30.25°	0.61287°	13.42
0.6		30.1°	0.55688°	14.77
0.8		30.4°	0.75295°	10.93

Cabe destacar, que para realizar los cálculos se debe hacer la conversión de grados a radianes y dividirlos entre 2, ya que el ángulo proporcionado es 2 θ . Para los demás parámetros, solo se sustituyen los valores obtenidos en la ecuación 4.1.

$$\tau = \frac{(0.9)(1.54X10^{-10})}{(0.61068) \left(\frac{\pi rad}{180^\circ}\right) \cos\left(\frac{30.35^\circ}{2}\right)}$$

$$\tau = 1.347X10^{-8} m; \text{ aprox. } 13.47 \text{ nm}$$

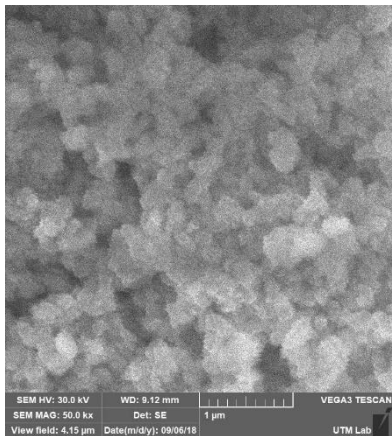
4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Para conocer la morfología de los polvos de ZrO₂ se utilizó MEB, las micrografías obtenidas de cada muestra, fueron tomadas a diferentes aumentos y a un voltaje de aceleración constante de 30 kV. En la micrografía de la Figura 4.34, se observa una comparación de diferentes muestras de ZrO₂ a un aumento de 5000x; se observa la presencia de partículas polimórficas, no uniformes en a) las partículas se ven mejor definidas, es posible apreciar una mayor cantidad de aglomerados semiesféricos muy pequeños por lo que se comprueba que efectivamente son de tamaño nanométrico. También se observa que estas partículas a pesar de estar juntas no hay evidencia que estén unidas, mientras que en b) las partículas se ven que

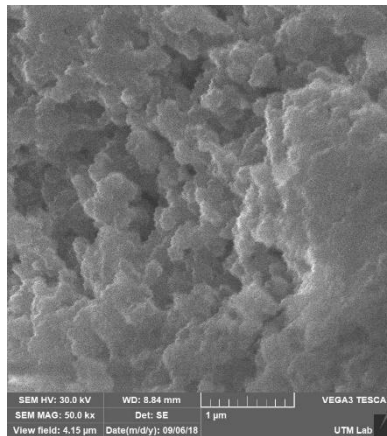
forman aglomerados densos de partículas fundidas. Se aprecia una pared no tan rugosa con algunas zonas planas y pequeños aglomerados dispersados; en c) está conformado por un relieve rugoso con presencia de aglomerados pequeños. También muestra la formación de aglomerados de partículas no tan extensos como en b). Si bien existe una tendencia a la formación de partículas semiesféricas, estas son más evidentes en a) siguiéndole b) y por último c).

En este caso no se lograron apreciar formas rectangulares correspondientes a la fase tetragonal pero sí una tendencia en las partículas en la formación de cristales monoclinicos. La cantidad de agua desionizada fue un factor importante en la formación de aglomerados de partículas de ZrO_2 .

a) Muestra Z1



b) Muestra Z2



c) Muestra Z5

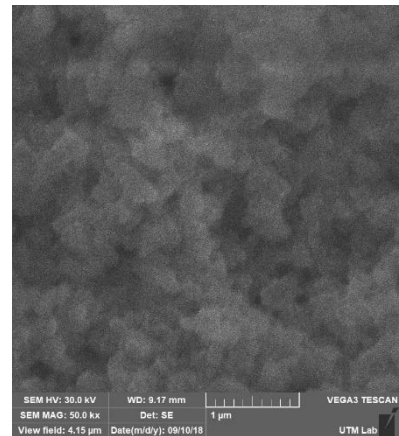


Figura 4.34 Micrografía de MEB de polvos de ZrO_2 con diferentes concentraciones de agua desionizada a 5000x

4.5 DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS).

El análisis químico de las muestras se realizó de forma semicuantitativa, usando dispersión de energía de rayos X acoplado al MEB, Las muestras analizadas fueron los polvos obtenidos de ZrO_2 por el método de Poliol, con tratados térmico a $300^{\circ}C$, $500^{\circ}C$ y $700^{\circ}C$ y con diferentes concentraciones de agua desionizada. A continuación, se muestra el análisis químico y los espectros más representativos, así como la zona de la muestra donde se realizó dicho análisis, tabla 4.5, iniciando con la muestra sintetizada sin agua, Figura 4.35

Tabla 4.5 Análisis químico de la muestra Z1.

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
O	8	15040	18.45	19.80	55.58	2.47	13.40
Zr	40	24721	73.31	78.68	38.74	3.54	4.82
C	6	870	1.42	1.52	5.68	0.36	25.33
		Sum	93.17	100.00	100.00		

Spectrum	C	O	Zr
271	5.69	55.58	38.74

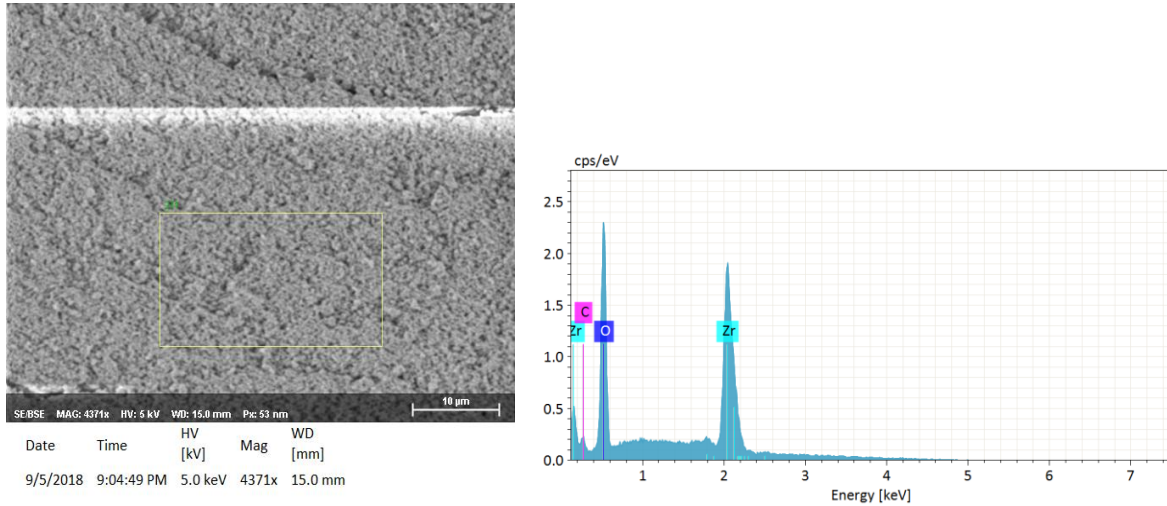


Figura 4.35 Imagen de la muestra de ZrO₂ crecida sin agua y su espectrómetro EDS

En la figura 4.35 se observa que la emisión de rayos X corresponde a los elementos de C, O y Zr, lo que confirmó la composición de óxido de circonio, bajo la suposición de que el pequeño porcentaje de carbono se debe a la cinta en la cual fue colocada la muestra para el estudio MEB y EDS. La composición química determinada por rayos X de energía dispersiva arrojan una composición atómica porcentual (presentado en la tabla 4.5) de Oxígeno = 55.58 %, Zirconio = 38.74% y Carbono = 5.68%, se observa que la ausencia de agua en la solución precursora permite una mejor síntesis de ZrO₂ obteniéndose polvos con mayor pureza. La composición química para la muestra Z5, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.6, se observa que el carbono tiene una concentración mayor y apareciendo como impureza el nitrógeno en pequeña cantidad. La Figura 4.36 muestra el espectro del ZrO₂, en el cual es evidente la presencia principalmente de cuatro elementos oxígeno, carbono, circonio y nitrógeno.

Tabla 4. 6 Análisis químico de la muestra 0.8 mL agua desionizada

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)	Spectrum	C	N	O	Zr
O	8	28768	20.57	24.10	46.62	2.57	12.48					
C	6	6719	8.19	9.60	24.74	1.24	15.19					
Zr	40	44292	53.75	63.01	21.37	1.44	2.67					
N	7	1937	2.80	3.29	7.26	0.56	19.98					
		Sum	85.32	100.00	100.00			275	24.76	7.25	46.61	21.38

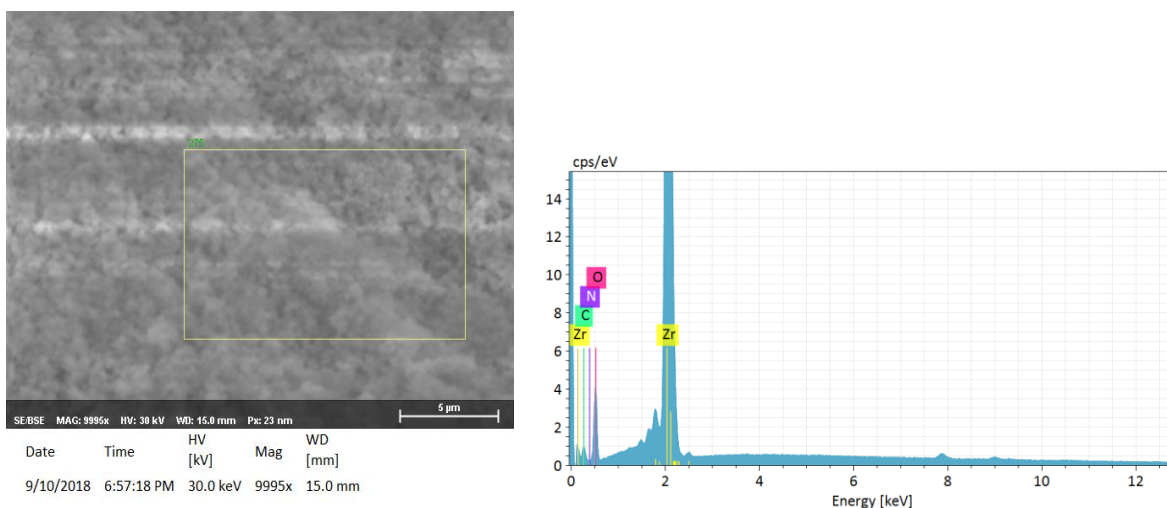


Figura 4.36 Composición de la muestra Z5 y su espectrómetro EDS

En las muestras Z2, Z3, Z4, y Z5 se hizo presente un pequeño porcentaje de nitrógeno, siendo en la muestra de 0.8 ml de agua la que presentó el de mayor porcentaje en masa; la presencia de nitrógeno puede ser atribuida a que no reaccionó todo el nitrato precursor, o que quedaron restos del ión nitrato adheridos a los polvos.

4.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO TGA

Se realizó un análisis termogravimétrico para determinar los cambios de masa con respecto al aumento de temperatura. El estudio se realizó en un analizador térmico simultáneo, en un rango de temperatura de 26°C a 700°C.

En el análisis termogravimétrico cabe destacar que en las muestras analizadas tanto no existió una descomposición de masa como tampoco se apreció una ganancia o pérdida de peso durante todo el tiempo de exposición al estudio TGA en el rango de temperatura ya mencionado, concluyendo que no hubo variaciones de masa con respecto al incremento de temperatura por lo que el ZrO_2

se encuentra en sus fases estables con el tratamiento térmico al que fue sometido. Los termogramas obtenidos se presentan a continuación, el eje X muestra los incrementos de temperatura, y en el eje Y el intercambio de calor, mientras que la línea azul indica la estabilidad del peso de la muestra mientras que la curva denotada en color rojo indica el flujo de calor. Para la muestra Z1 (figura 4.37), se comportó de manera exotérmica hasta los 400°C, después de esta temperatura se comporta de manera endotérmica. Ocurrió de manera similar en la muestra Z5 (figura 4.41). Cambia en el caso de las demás muestras, como se puede observar, en la muestra Z2 (figura 4.48), el cambio sucede después de los 450°C, en la muestra Z3 (figura 4.39) y en la muestra Z4 (figura 4.40) alrededor de los 530°C.

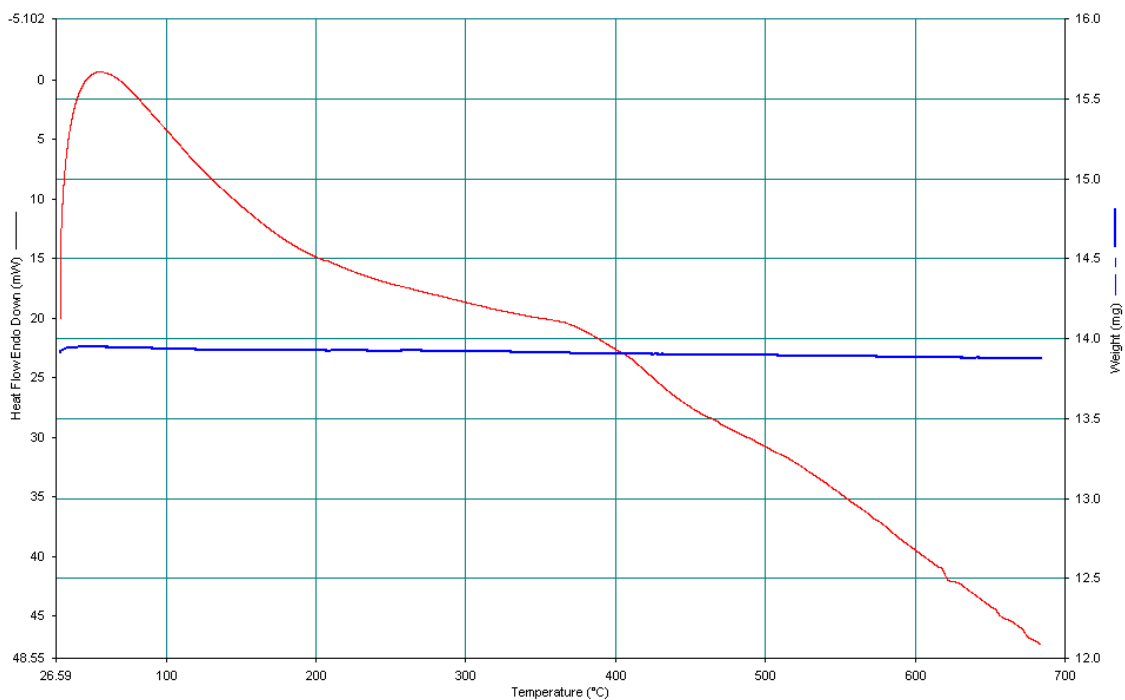


Figura 4.37 Termograma correspondiente del ZrO_2 obtenido por la técnica de Poliol de la muestra Z1

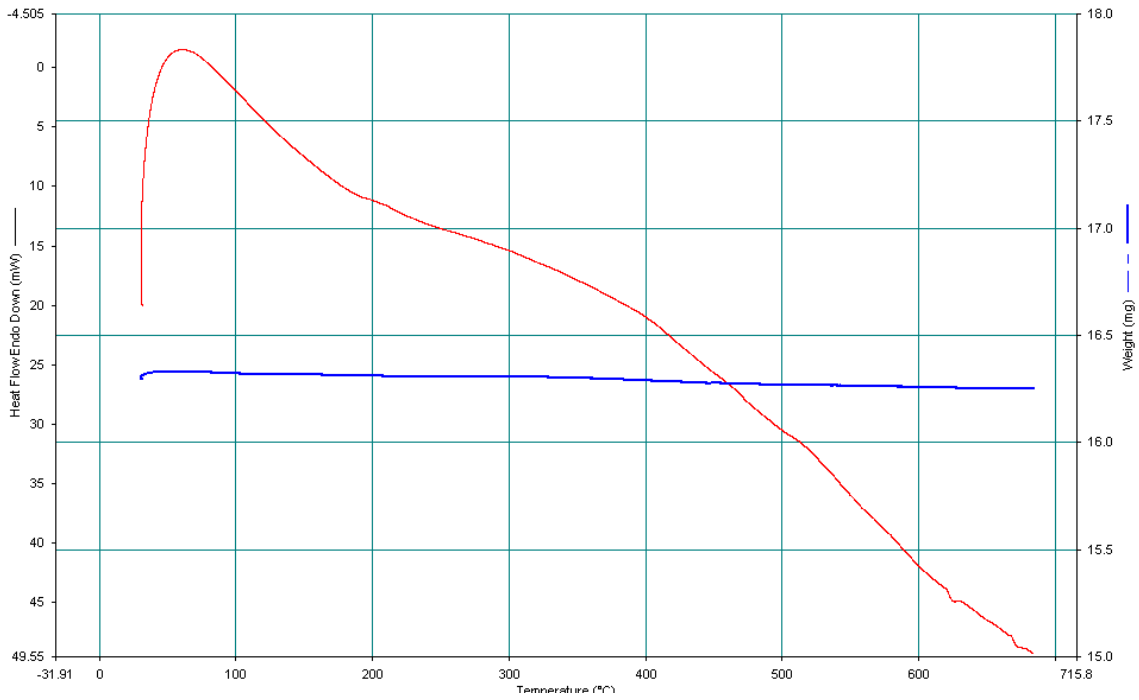


Figura 4.38 Termograma correspondiente del ZrO_2 obtenido por la técnica de Poliol, de la muestra Z2

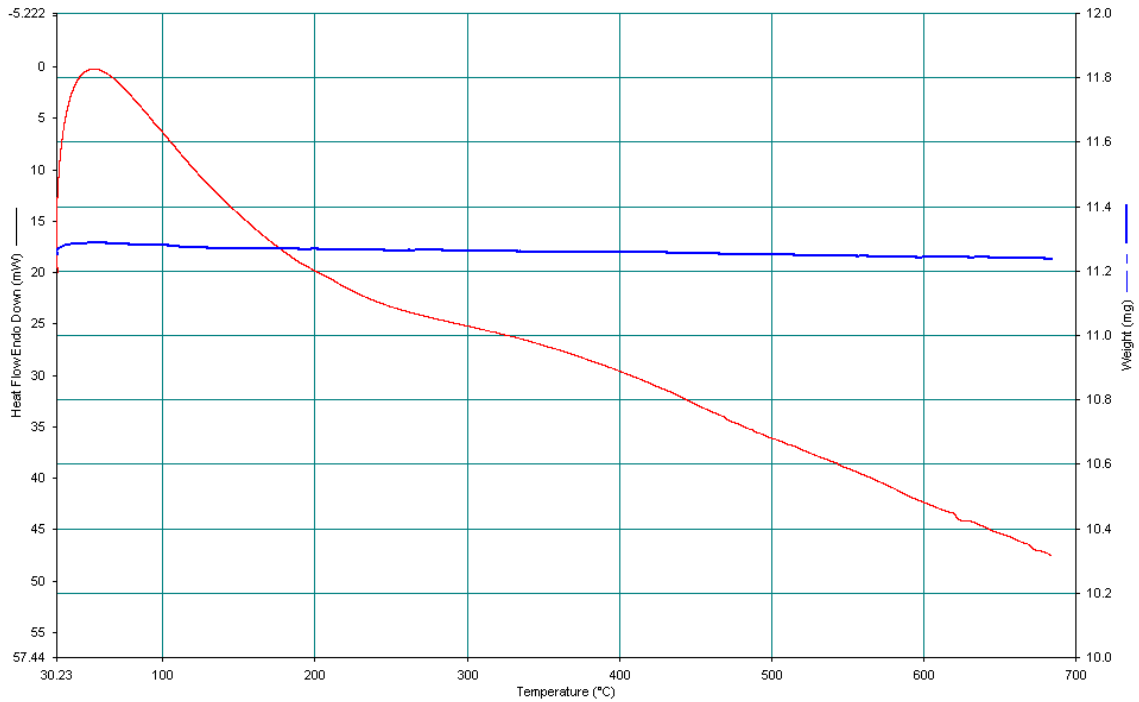


Figura 4.39 Termograma correspondiente del ZrO_2 obtenido por la técnica de Poliol, de la muestra Z3

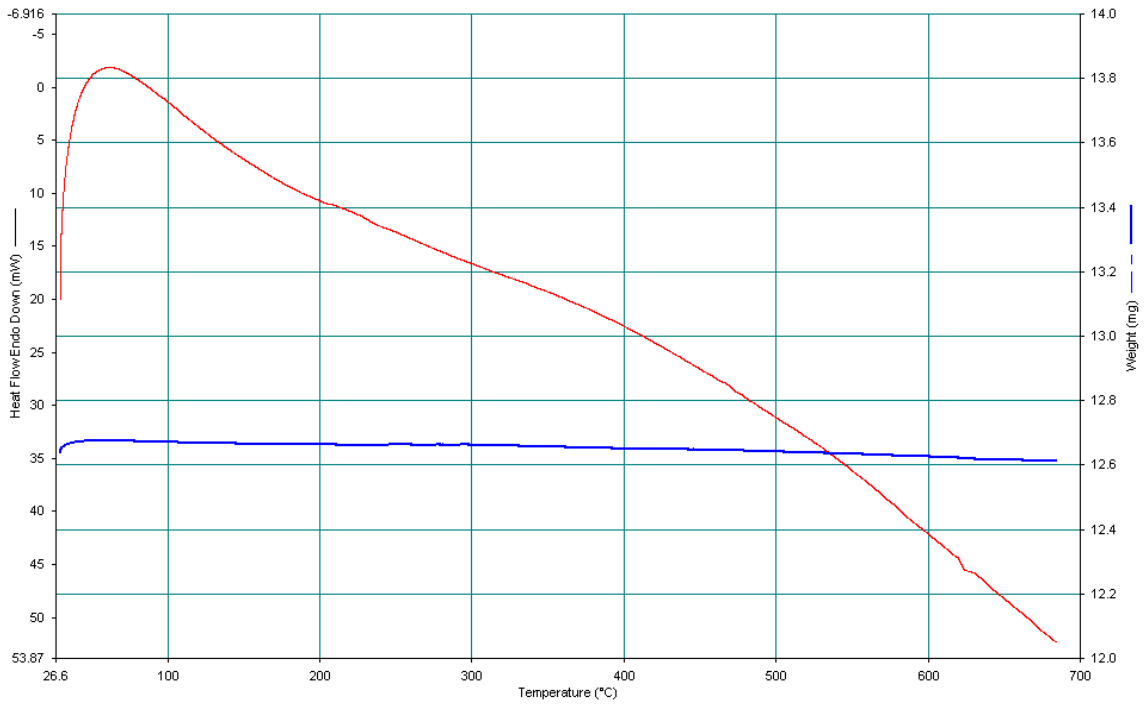


Figura 4.40 Termograma correspondiente del ZrO_2 obtenido por la técnica de Poliol, de la muestra Z4

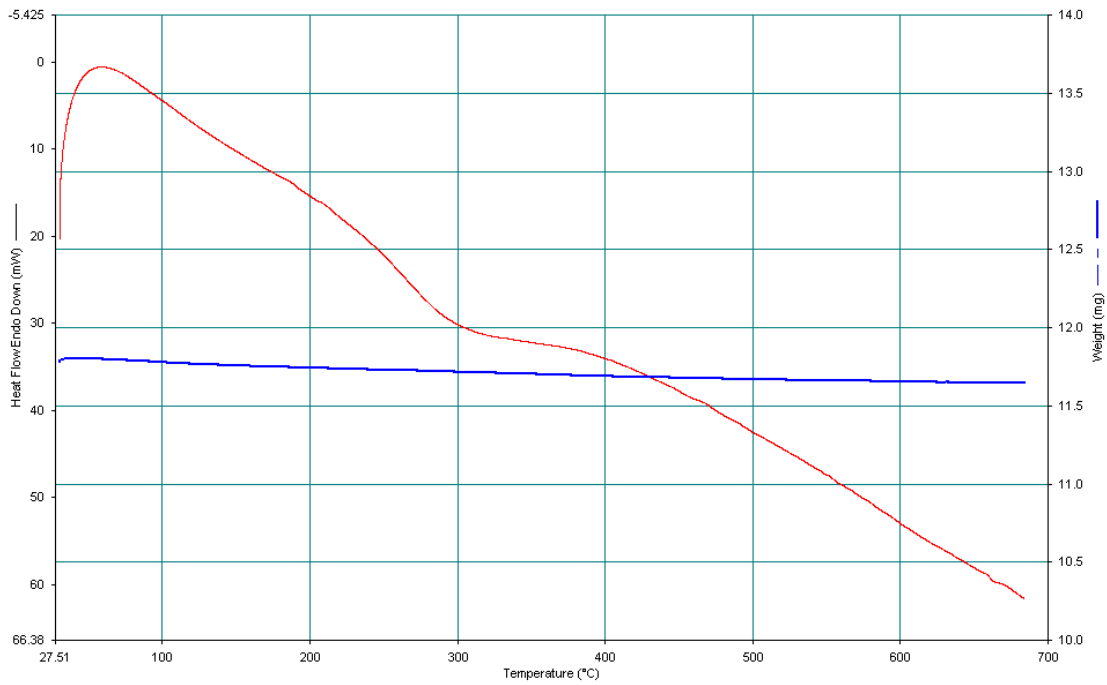


Figura 4. 41 Termograma correspondiente del ZrO_2 obtenido por la técnica de Poliol, de la muestra Z5

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Se realizaron pruebas para la síntesis de ZrO_2 usando como agente precursor Oxinitrato de circonio (IV) hidratado $[ZrO(NO_3)_2 \cdot XH_2O]$ sin encontrar los resultados esperados en la metodología planteada inicialmente basado en otros trabajos de investigación, se determinó definir diferentes metodologías en las cuales se mantuvieron las cantidades tanto del agente precursor como del poliol usado, variando solo el tiempo de reacción en cada fase ya definida a través de la experimentación y la observación en los cambios de coloración características de la reacción en el método de poliol hasta obtener la síntesis, cumpliendo así con el objetivo de este trabajo. Del mejor precipitado obtenido se tomó su metodología (se consideró como protocolo de preparación), donde al menos se obtuvieron las condiciones más óptimas de precipitado y se propone obtener las siguientes muestras de nanopulvos bajo estudio considerando este protocolo.

Mediante esta metodología propuesta fue posible realizar la síntesis de Oxido de Zirconio y obtener un polvo blanco y fino después de someter un tratamiento térmico a 300 °C, 500°C y 700°C con flujo constante de 3 a 5 LPM de oxígeno. Cabe destacar que aún esta metodología podría mejorarse y obtener un precipitado con mejores propiedades. Es necesario que mientras se dé lugar al proceso de filtración para obtener el precipitado, se haga uso de suficiente alcohol etílico para obtener mejores muestras de ZrO_2 y de mejor calidad, lo que permite que la ZrO_2 sintetizada elimine residuos, presentando al final un precipitado limpio, de mejor apariencia y calidad. Del estudio de DRX, se realizaron los cálculos correspondientes para determinar el tamaño aproximado de grano cristalino, obteniendo valores entre 10 y 14 nm. Se presentó la fase tetragonal en 2θ alrededor de 30°, 50° y 60° teniendo una coincidencia con otros trabajos de investigación donde se presenta en 2θ alrededor de 30° y 50°, coincide también con la coexistencia de las fases cristalinas monoclinica y tetragonal debido a que la máxima temperatura alcanzada durante el tratamiento térmico es de 700°C, mientras que en otros trabajos de

investigación reportados acotan que la fase cúbica es estable hasta los 800°C y por encima de esta temperatura, la fase cúbica coexiste con otra fase.

Las micrografías obtenidas a través del estudio realizado de Microscopía Electrónica de Barrido, se sabe que la superficie consta de un relieve rugoso formado por densos aglomerados semiesféricos y de tamaños nanométricos, hace resaltar que con una concentración de agua desionizada las partículas se encuentran más unidas.

Se determinó la composición de las muestras por rayos X característicos (EDS) obtenidas con variación en las concentraciones de agua des-ionizada donde prevaleció la presencia de Zirconio y gran cantidad de oxígeno, teniendo una pequeña proporción de nitrógeno proveniente del agente precursor que fue el nitrato de Zirconio. Fue posible encontrar una mínima concentración de carbono, proveniente de la cinta de carbono. En los termogramas no se visualiza una relación entre el intercambio de calor con la pérdida de masa respecto al aumento de temperatura, la cantidad de masa de las muestras se mantienen sin cambios durante todo el análisis llegando la temperatura hasta los 700°C indicando que las fases cristalinas del ZrO_2 están completas.

En este trabajo por la forma en cómo se preparó no se observó buena luminiscencia, sin embargo tomando esta metodología como base para trabajos futuros impurificando los nanopulvos o dopándolos con metales de transición o tierras raras, ayudará a obtenerla. De la misma manera se podría incluso mejorar al hacer un buen lavado con etanol y obtener mejores resultados en cuanto a la calidad de precipitado.

5.1 REFERENCIAS

- [1] J. R. Groza and R. J. Dowding, (1996). *NanoStruc. Mater*, pp 749–768.
- [2] R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer and C. Estournes (2008). Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders. Vol. 107(3). pp. 159-169. ISSN 1743-6753.
- [3] W. H. Rhodes, (1981). Agglomerate and Particle Size Effect on Sintering Ytria- Stabilized Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64[1]. pp 19–22.
- [4] H. Vesteghem, A. Lecomte, A. Dauger, (1992). *J. of Non Cryst. Sol.* pp 147-148, ISSN 503-507.
- [5] J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, (1988). Ultrastructure processing of advanced ceramics. pp 429–442.
- [6] M. A. F. González, H. Montiel, R. González and M. V. Ibáñez. (2009) Primeras evidencias de la obtención de materiales nanométricos fe-co sintetizados mediante el método polioliol, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, SI 3, 913-917.
- [7] H. Grisar, V. G. Pol, A. Gedanken and I. Nowik, (2004). Preparation and Characterization of Cu₂SnSe₄ Nanoparticles Using a Microwave-Assisted Polyol Method.
- [8] G.K. Chuah, S. Jaenicke, (1997). The preparation of high surface area zirconia-Influence of precipitating agent and digestion. pp 261-273.
- [9] T. Chraska, A. H. King, and C. C. Berndt. (2000) On the Size-Dependent Phase Transformation in Nanoparticulate Zirconia. *Materiales Science. & Eng. A.* vol. 286, Issue 1, 169-78
10. M. Aguilar-Frutis, M. Garcia, C. Falcony, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1700.
11. J.J. Araiza, M.A. Aguilar-Frutis, C. Falcony, *J. Vac. Sci. Technol. B* 19 (6) 2206 (2001).
- [12] J. Kaspar, P. Fornasiero, and M. Graziani. (1999). Use of CeO₂-Based Oxides in the Three-Way Catalysis, *Catal. Today*, Vol. 50, issue 2, 285-98.
- [13] J. Nawrocki, C. J. Dunlap, P. W. Carr, and J. A. Blackwell. (1994). New Materials for Biotechnology: chromatographic stationary phases based on zirconia, *Biotechnol. Progr.*, 10, 561-573
- [14] J. Nawrocki, M. Rigney, A. McCormick, and P. W. Carr. (1993) “Chemistry of Zirconia and its Use in Chromatography.” *J. Chromatogr. A.*, 657, vol. 657, issue 2, 229-82

- [15] Y. Mizutani, K. Hisada, K. Ukai, H. Sumi, M. Yokoyama, Y. Nakamura, and O. Yamamoto (2006). From rare earth doped zirconia to 1 kW solid oxide fuel cell system. *Journal of alloys and compounds* vol. 408-412.
- [16] Ralph, J.M., Schoeler, A.C. & Krumpelt, M. *Journal of Materials Science* (2001) 36: 1161.
- [17] W. C. Maskell. (2000) "Progress in the Development of Zirconia Gas Sensors," *Solid State Ionics*, 134, 43-50, vol. 134, issue 1-2.
- [18] J. Riegel, H. Neumann, and H. M. Wiedenmann (2002). Exhaust Gas Sensors for Automotive Emission Control, *Solid State Ionics*, 152, 783-800
- [19] Jong-Heun Lee (2003). Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications. *Journal of Materials Science*, 2003, Vol 38, Number 21, Page 4247. issue 21.
- [20] J. Y. Dai, H. C. Ong and R. P. H. Chang (2011). Structural Properties of Ytria-stabilized Zirconia Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition, vol 14 issue 4.
- [21] Y. Li, W. Chi, S. Sampath, A. Goland, and H. Herman (2009) Controlled Plasma-Sprayed Ytria-Stabilized Zirconia Coatings: New Insights from Ultrasmall-Angle X-ray Scattering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 [2] 491–500
- [22] S. Raghavan, W. D. Porter, R. Vaßen, et al., (2004) Ta₂O₅/Nb₂O₅ and Y₂O₃ Co-doped Zirconias for Thermal Barrier Coatings. *Journal of the American Ceramic society*. 87, 431-437
- [23] S. J. Narváez, J. Cabrera, Z. R. Vargas, P. J. Rodríguez, (2007). Obtención de Nanopartículas de ZrO₂ Dopado con Y₂O₃ Utilizando Rutas Químicas. pp 124-134.
- [24] C. D. Gutiérrez, R. Rodríguez, L. Arellano, et al., (2010). Polvos nanométricos de zirconia por síntesis hidrotérmica micro-onda. pp 181-189.
- [25] T. Yamaguchi, (1994). Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support, *Catalysis Today* 20(2). pp 199-217.
- [26] Las nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial ¿Por qué el interés en esos materiales? ¿Qué aplicaciones tienen/ Claudia E. Guetierrez Wing (cgw@nuclear.inin.mx)
- [27] A. Camarillo, A. y J. A. G. Calderón (2011). Nanomateriales: su crecimiento, caracterización estructural y tendencias. *Ide@s CONCYTEG*, 6 (72), pp. 772-787. ISSN: 2007-2716
- [28] J. Aldo and G. Zarbin, (2007). Nanomaterials chemistry. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 6, pp 1469-1479.
- [29] J. A. García, J. A. Maytorena, L. M. de la Garza, et al., (2000). Preguntas y respuestas sobre el mundo nano. <https://www.cnyn.unam.mx/archivos/libro/preguntasmundoNano.pdf>

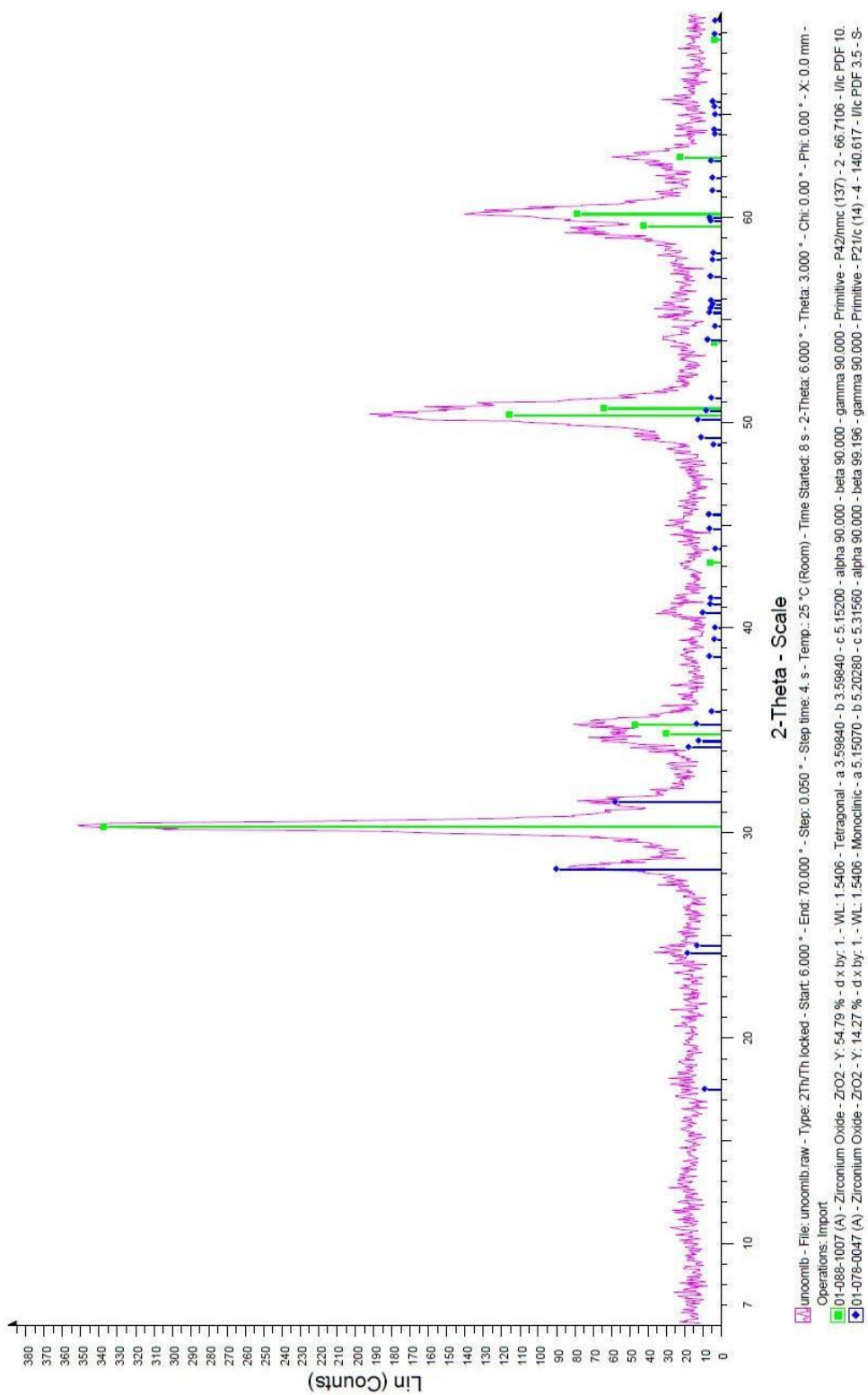
- [30] G. Mendoza y J. L. Rodríguez, (2006). La Nanociencias y la nanotecnología: una revolución en curso. IPICYT, San Luis Potosí, México. 32
- [31] G. Mendoza, J.L. Rodríguez, (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal. <http://www.redalyc.org/html/115/11502906/>
- [32] Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties (2004). Royal Society. UK National Academy of Science and the Royal Academy of Engineering.
- [33] P. C. Poole y F. J. Owens, (2007). Introducción a la Nanotecnología. 128 pp. ISBN: 978-84-291-7971-2
- [34] M.A. Martínez, M.C. González, J.C. Mendoza, R. Carrillo, (2013). Nanopartículas para el control del biodeterioro en monumentos históricos. Mundo nano, Vol. 6, No. 10.
- [35] D. A. Trepiana, (2015). Síntesis de suspensiones de nanopartículas de cobre y quitosano y evaluación de sus propiedades antimicrobianas frente a streptococcus mutans. Tesis profesional.
- [36] J. Nawrocki, M.P. Rigney, A. McCormick, P.W. Carr, (1993). Chemistry of zirconia and its use in chromatography. Journal of Chromatography A, 657 (1993), pp 229-282.
- [37] M. Barrera, M. Chávez, A. M. Soto, et. al., Síntesis de óxido de circonio amorfo con características luminiscentes. Dpto. Quím. y Fís., UAM-Iztapalapa, 09340, México D.F. MXQ400318.
- [38] J. A. Muñoz, (2012). An overview of zirconia ceramics structure, properties and applications. IFUNAM-México. Rev. Col. de Mat. ISSN 2256-1013.
- [39] D. Gutiérrez, R. M. Rodríguez, L. Arellano, et. al., (2010). Polvos nanométricos de zirconia, por síntesis hidrotérmica microonda. Rev. Lat. de Met. y Mat. 30 (2). pp 181-189
- [40] C. Feldman, (2003). Polyol-mediated Synthesis of nanoscale Functionl Materials. Adv. Funct. Matter., 13, No. 2. ISSN 1616-301X
- [41] M. R. Clar, (2014), Aplicación de nanopartículas magnéticas de hierro a la eliminación de mercurio del agua. Tesis Grado de Química, universitat de les Illes Balears.
- [42] N. Soledad, (2014). Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de Zr, V y Ti. Tesis Doctoral (INCAPE).
- [43] K. J. Carroll, J. U. Reveles, D. Michael, et. al, (2011). Preparation of Elemental Cu and Ni Nanoparticles by the Polyol Method: An Experimental and Theoretical Approach. J. Phys. Chem., 115, 2656–2664.
- [44] D. Kim, S. Jeong and J. Moon, (2006). Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection. Nanotechnology 17, pp 4019–4024.

- [45] A. B. Sifontes, L. Melo, et. al. (2010). Preparation of silver nanoparticles in the absence of polymer stabilizers. *Quím. Nova* vol.33 no.6 São Paulo, ISSN 0100-4042.
- [46] E. Mazarío, (2015). Síntesis electroquímica de nanopartículas de ferrita de cobalto, caracterización y aplicaciones biomédicas. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España.
- [47] P. C. Caracciolo, A. G. Abraham, (2015). Poliuretanos biomédicos: síntesis, propiedades, procesamiento y aplicaciones.
- [48] K. Chamé, (2013). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas. Tesis de grado, Centro de investigaciones en óptica, UNAM, León, Gto, México.
- [49] R. Zanella. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *A. M. nano*, Vol.5, No. 1, <https://www.mundonano.unam.mx>
- [50] J. Prado, E. Morán, (2011). Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. *Real Sociedad Española de Química*, An. Quím., 107(2), pp 129–136.
- [51] D. A. Campo, J. E. Rodríguez, (2011). Tetragonal ZrO₂ Obtained by controlled precipitation method. *DYNA*, Vol. 78, Nun. 165, pp 124-233, ISSN: 2346-2183; 0012-7353.
- [52] V. V. Srdic, M. Winterer and H. Hahn, (2000). Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Prepared by Chemical Vapor Synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [4] 729–36.
- [53] V. I. Rosas, N. Guerrero, et. al., (2016). Síntesis de Nanopartículas de Óxido de Zirconio. *Revista Politécnica – Enero 2017*, Vol. 38, No. 2.
- [54] V. H. Guerrero, J. Rivas, N. Rosas, C. Valdivieso. Obtención de nanopartículas de óxidos de cinc y circonio por el método de Pechini. Depto. Mat. Escuela Politecnica Nacional, Quito, Ecuador.
- https://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/images/revista/volumen38/Sintesis_de_Nanoparticulas_de_ZnO_por_el_Metodo_de_Pechini.pdf
- [55] B. T. Meshesha, N. B., Francesc, J. E. Sueiras, (2009). Polyol mediated synthesis & characterization of Cu nanoparticles: Effect of 1-hexadecylamine as stabilizing agent. *Proceedings of the 1st. Wseas International Conference on Nanotechnology*. ISSN: 1790-5117.
- [56] *Journal of materials education*, University of North Texas, vol 23, ISSN: 0738-7989 México, 2001 /Karin Prübner / Klaus Pingel/ la enseñanza de técnicas de caracterización de materiales: un método interdisciplinario para desarrollar software interactivo multimedia para la enseñanza/aprendizaje basado en la red.

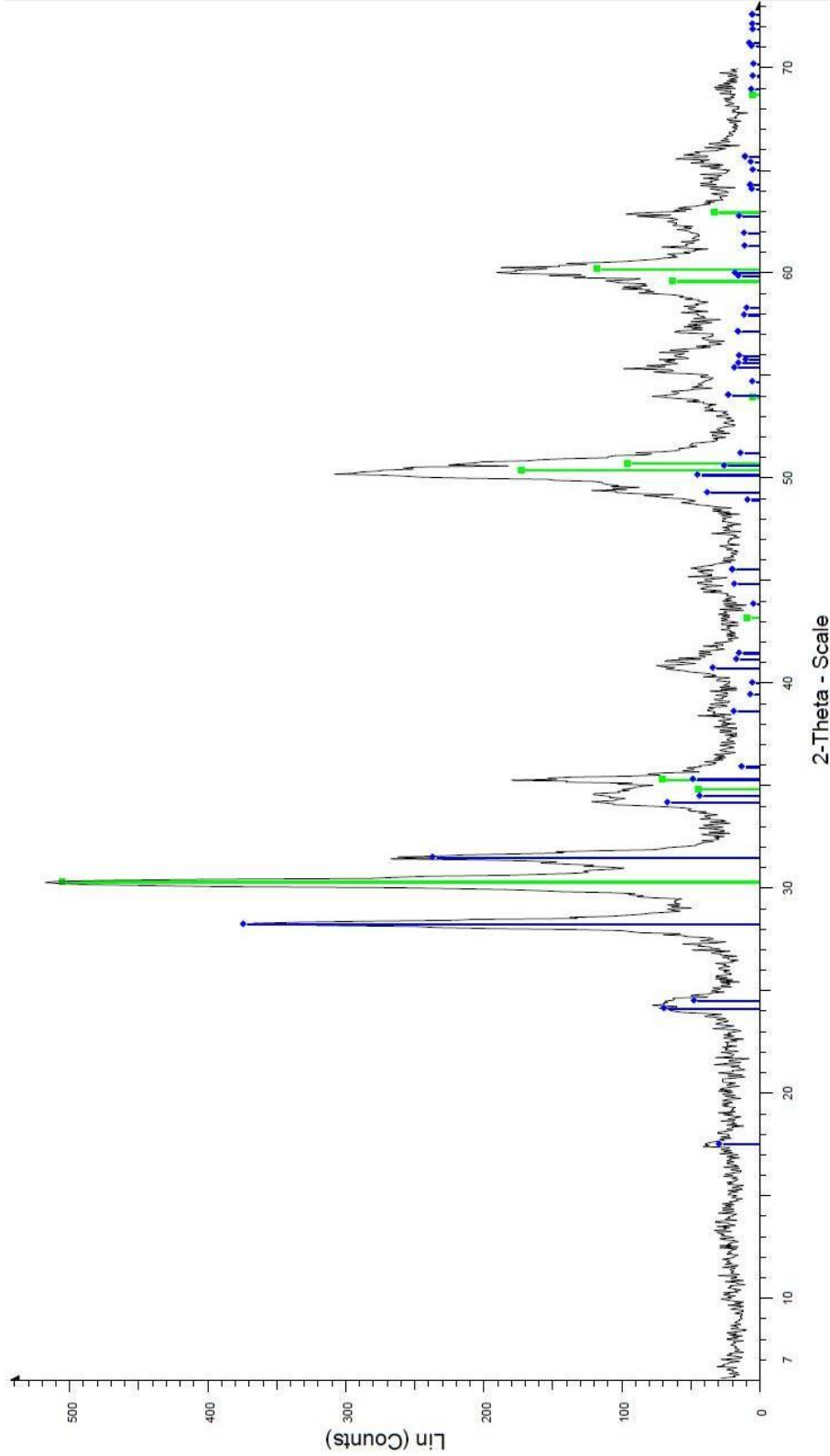
- [57] Difracción de rayos X, aplicaciones a la calidad en construcción, F. Triviño Vazquez, Dr en ciencias químicas I.e.t.c.c. materiales de construccion vol. 24 n° 155, julio, agosto, septiembre de 1974.
- [58] síntesis y caracterización de nanoalambres con composiciones y propiedades microestructurales y magnéticas diseñadas, M.C. Enrique Díaz Barriga Castro, Nuevo León, 2014, tesis para la opción al grado de Dr. En ciencias en Ingeniería Física Industrial.
- [59] Y. A. V. Escalona. (2017). Preparación y caracterización de nanopartículas de óxido de circonio (zro2) por el método de síntesis hidrotermal. UNAM. F.I.
- [60] A. G.Leyva. (2007). Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición. U.N.G.S.M., C.N.E.A., Tesis
- [61] N. S. Gambia. (2014). Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de zr, v y t. INCAPE, UNL Tesis.
- [62] J. Goldstein, D. Nembury, et al. (2003). "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Ed. Springer, 3°ed. , Estados Unidos de América
- [63] M.G. Ovando. (2013). Obtención de nanopartículas de plata por ablación laser soportadas en hilo de sutura de seda. U.A.E.M. Facultad de Química.Tesis.
- [64] MSc. E. M. Cutiño., Dr. M. P. Medina, MSc. G. G. Ortega (2011). Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. Universidad de Oriente, Facultad de Ingeniería Química.
- [65] Y.A.G. Cristancho. (2015). Importancia De Los Ensayos TGA y DSC en el Estudio de las Propiedades Térmicas de Mezclas Asfálticas. UDFGC, Facultad de medio ambiente y recursos naturales.

ANEXO I

Espectro XRD de la muestra Z1 junto a su base de datos

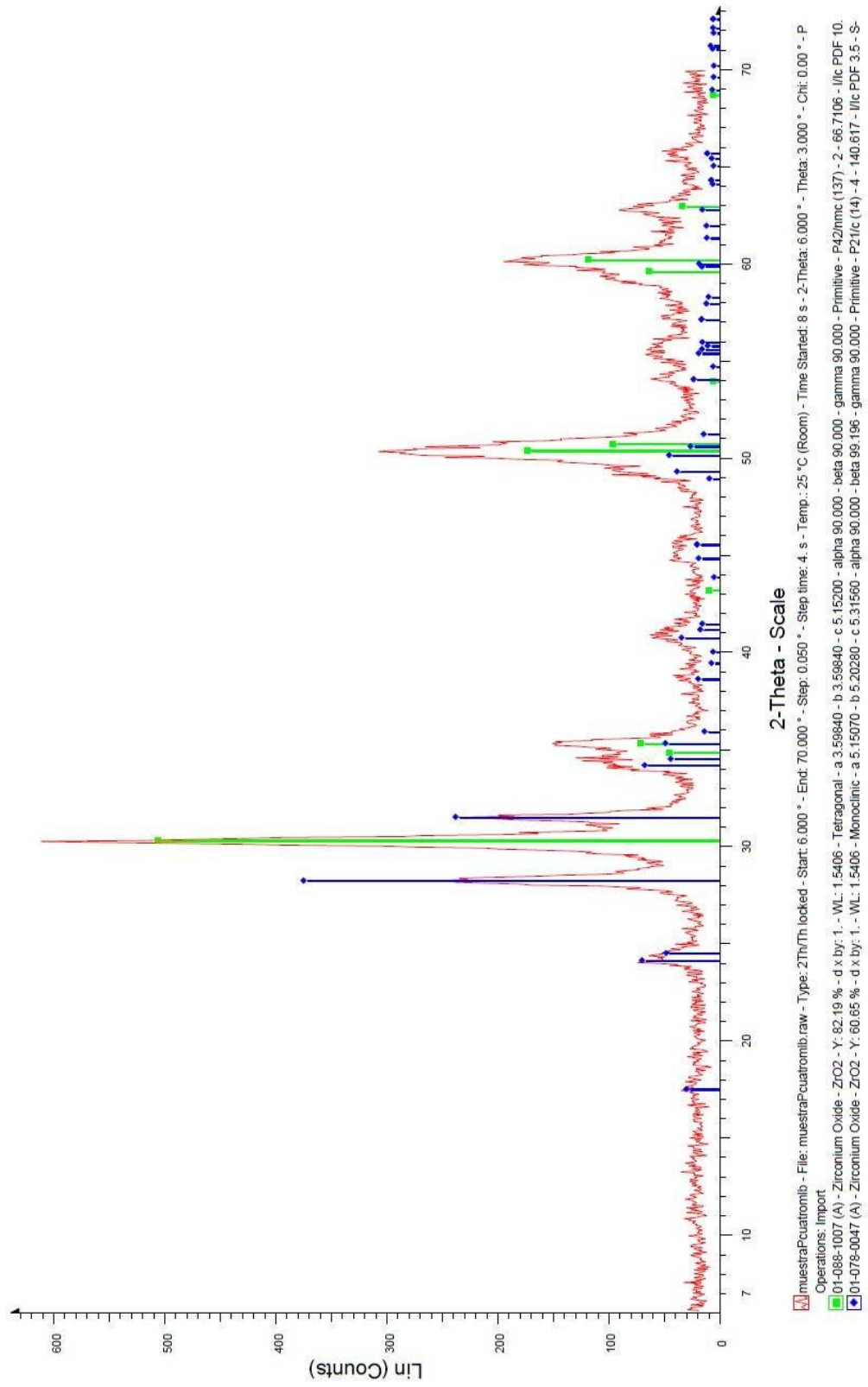


Espectro XRD de la muestra Z2 junto a su base de datos

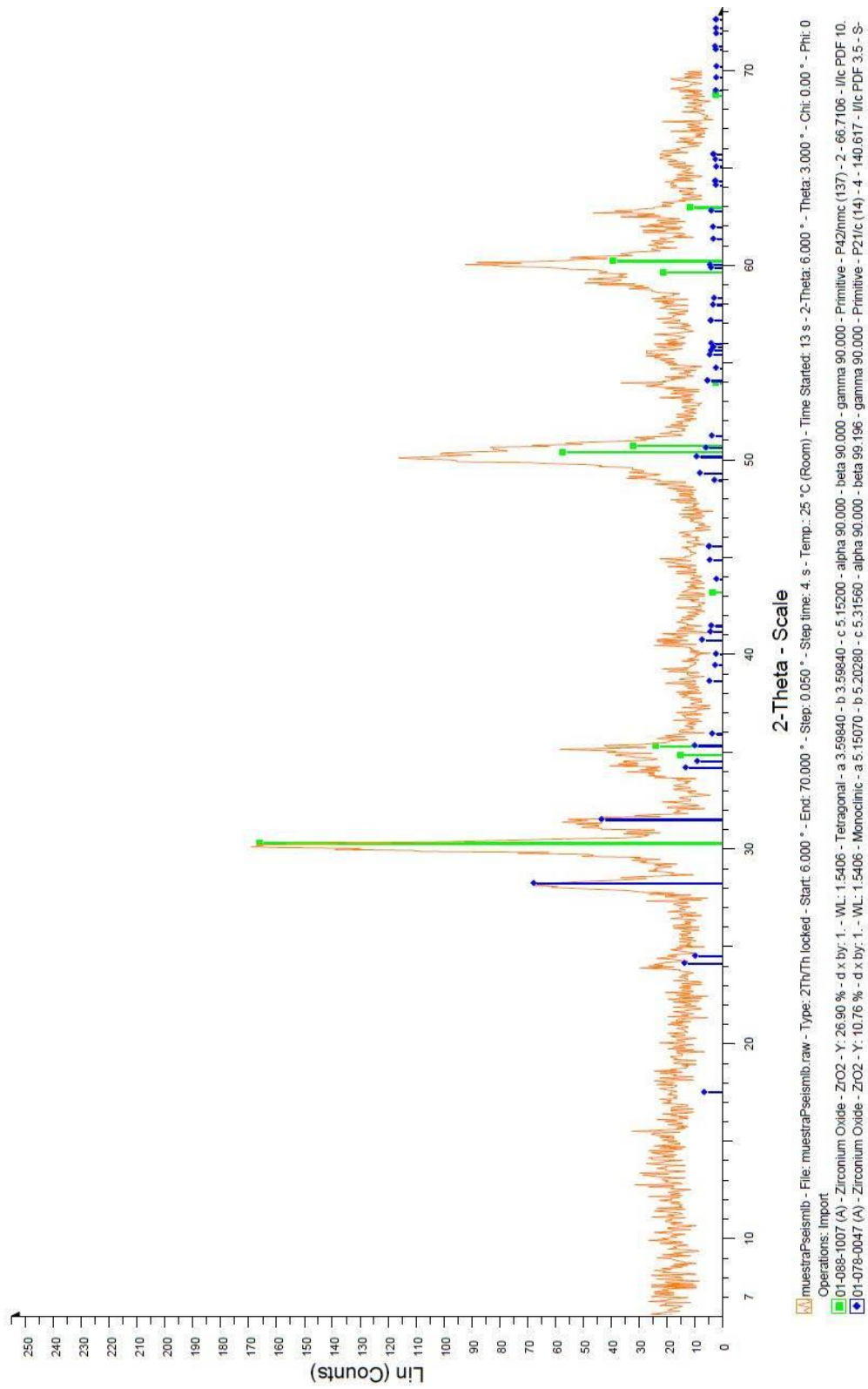


muestradosmb - File: muestradosmb.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 6.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 4. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2-Theta: 6.000 ° - Theta: 3.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 °
Operations: Import
01-098-1007 (A) - Zirconium Oxide - ZrO2 - Y: 82.19 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 3.59840 - b 3.59840 - c 5.15200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P42/mmc (137) - 2 - 66.7106 - I/c PDF 10
01-078-0047 (A) - Zirconium Oxide - ZrO2 - Y: 60.65 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.15070 - b 5.20280 - c 5.31560 - alpha 90.000 - beta 99.196 - gamma 90.000 - Primitive - P21/c (14) - 4 - 140.617 - I/c PDF 3.5 - S-

Espectro XRD de la muestra Z3 junto a su base de datos



Espectro XRD de la muestra Z4 junto a su base de datos



Espectro XRD de la muestra Z5 junto a su base de datos

