



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

**“Síntesis, propiedades y aplicaciones
de nuevos materiales de óxido de circonio”**

Tesis

Que como parte de los requisitos
para obtener el grado de

Doctor en
Ingeniería

Presenta

Efraín Rubio Rosas

Santiago de Querétaro, Qro.
Febrero de 2006

No. Adq. H 70564

No. Título _____

Clas. TS

669.735

R8969

Ej.1



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ingeniería

Síntesis, propiedades y aplicaciones de nuevos materiales de óxido de circonio

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Doctor en Ingeniería

Presenta:

Efraín Rubio Rosas

Dirigido por:

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

SINODALES

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses
Presidente

Dr. Ventura Rodríguez Lugo
Secretario

Dr. Demetrio Mendoza Anaya
Vocal

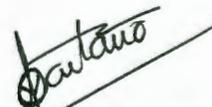
Dr. Jaime Horta Rangel
Vocal

Dr. Carlos López Cajún
Vocal

Dr. Juan Bosco Hernández Zaragoza
Suplente

Dr. Gilberto Herrera Ruíz
Suplente

M. I. Gerardo René Serrano Guitérrez
Director de la Facultad de Ingeniería

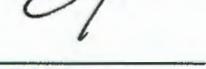

Firma


Firma

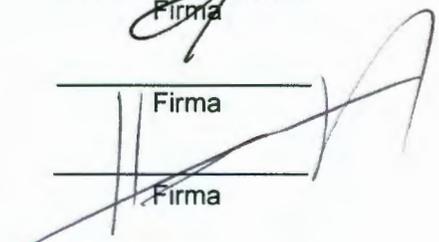

Firma


Firma


Firma


Firma


Firma


Dr. Sergio Quesada Aldana
Director de Investigación y
Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Febrero 2006
México

RESUMEN

En el presente trabajo, carbonato amoniado de circonio es utilizado como un precursor alternativo para la síntesis de circonia sulfatada. Por otra parte, la circonia sulfatada fue también obtenida a través del método sol-gel usando n-propóxido de circonio y H_2SO_4 como precursores. Así, circonia sulfatada obtenida por dos métodos diferentes fue caracterizada y analizada para aplicaciones potenciales en catálisis y dosimetría. Para el caso de dosimetría: La señal termoluminiscente (TL) inducida por radiación gamma, UV y rayos X en circonia sulfatada con fase tetragonal de acuerdo al análisis por difracción de rayos X es reportada. Los resultados experimentales muestran que el pico de brillo termoluminiscente depende de la estructura cristalina y la concentración del sulfato. Las propiedades catalíticas de la circonia sulfatada fue investigada para la reacción de descomposición del 2-propanol, resultando en una elevada conversión a propeno, corroborando de esta forma la elevada acidez del material.

(Palabras clave: Circonia sulfatada, termoluminiscencia, catálisis, deshidratación de alcohol, complejos de circonio, dosimetría)

SUMMARY

In the present work, zirconium ammonium carbonate is utilized as an alternative precursor for sulfated zirconia synthesis. On the other hand, sulfated zirconia was also obtained through a sol-gel method using zirconium n-propoxide and H_2SO_4 as precursors. Thus, sulfated zirconia obtained from two different methods was characterized and analyzed for potential applications in catalysis and dosimetry. In the case of dosimetry: Thermoluminescent (TL) signal induced by gamma, UV and X-ray radiation in zirconia and sulfated zirconia with tetragonal phase accordingly to X-ray diffraction analyses is reported. Experimental results show that the thermoluminescent glow peak depends on both the crystalline structure and sulfate concentration. The catalytic properties of sulfated zirconia were investigated for the reaction of 2-propanol decomposition, resulting in a high conversion to propene, corroborating in this way the high acidity of the material.

(Words keys: Sulfated zirconia, thermoluminescence, catalysis, alcohol dehydration, zirconium complex, dosimetry)

Dedicatoria

A mis padres:

Martha Rosas y Efrén Rubio

***Con respeto y cariño
por el gran apoyo
que siempre me han brindado.***

A mis Hermanos:

Nataly , Ileana y Oscar

***Por la dicha de compartir el camino
de la vida.***

Agradecimientos

Agradezco de manera especial al Dr. Víctor Manuel Castaño.

Por compartir sus conocimientos en las clases de ingeniería de materiales I y II, servicio social, tesis de licenciatura, maestría y doctorado.

Por el ejemplo de honestidad y de trabajo.

Por su amistad y apoyo.

¡Muchas Gracias!

Al Dr. Ventura Rodríguez Lugo.

Por su asesoramiento, apoyo y amistad.

Por la confianza depositada para colaborar en el ININ y el Centro Universitario de Vinculación de la BUAP.

A los Doctores:

Salvador Jiménez García

Y Demetrio Mendoza Anaya

Por su tiempo, asesoramiento, apoyo y amistad.

A la maestra María Eufemia Fernández.

Por su apoyo en los resultados de simulación molecular.

A los sinodales :

Dr. Jaime Horta Rangel, Dr. Carlos López Cajún, Dr. Juan Bosco Hernández Zaragoza y al Dr. Gilberto Herrera Ruíz por su tiempo y sus valiosos comentarios.

A mis compañeros y amigos :

***Bertha M, Rosalba F., Georgina C, Miriam E., Ana Laura, Zoraida, Carmen ,
Valeria, Marco V., José R., René S., Carlos G., Carlos V., Carmelo, Máximo,
Rufino, Mario, Ulises, Domingo y Edgar M.
Por su compañía y amistad.***

A todo el personal del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada .

***A el todo el personal del departamento de ciencia de materiales del ININ:
Por su apoyo y amistad.***

***Al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM
Por darme cobijo desde la licenciatura.***

***Al Centro Universitario de Vinculación de la
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.***

***Al CONACyT
Por el apoyo otorgado como estudiante del doctorado en Ingeniería –UAQ.***

***A la Universidad Autónoma de Querétaro y su facultad de ingeniería por
recibirme y permitir cubrir otra etapa en mi vida académica.***

¡ Muchas Gracias !

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, nos hemos visto invadidos por una serie de nuevos materiales y que no son ya de ciencia-ficción, existen y están firmemente establecidos en nuestro mundo. Algunos ejemplos de estos materiales son el Kevlar, la fibra de carbón, compósitos de carbón, superconductores, nanoestructuras, circonia, etc. La gran mayoría de estos materiales se pueden considerar como materiales cerámicos y que por lo tanto en nuestra mente, acostumbrada al concepto cerámica, sinónimo de frágil y mal conductor, tanto del calor como de la electricidad, no concebimos que estos materiales puedan tener oportunidad de competir en un mundo en el que se necesita no sólo que sean ligeros sino además resistentes al impacto, a la flexión, al choque térmico, etc; Sino que además, algunos de ellos sean capaces de conducir la energía eléctrica sin presentar resistencia al paso de ella (Aldinger, 2001).

Las nuevas cerámicas - alumina, circonia, carburo de silicio, entre otras - son ahora más duras, ligeras y resistentes al calor, al óxido y a la corrosión. Además resultan más baratas, pues la base de su fabricación - arenas, arcillas, etc. - se encuentran de manera abundante en la naturaleza. El secreto de estas nuevas cerámicas reside en los cambios que experimentan durante la cocción: las enormes presiones y altas temperaturas aumentan su densidad, así de esta manera eliminan poros, grietas y defectos internos. Para aumentar este endurecimiento, se modifican las proporciones de sus componentes y se ajustan las condiciones del proceso de fabricación, para integrar las moléculas en una estructura tan homogénea como sea posible. Las moléculas se ordenan mediante aditivos (se dopan), manteniendo las impurezas en una proporción menor a una parte por millón (Reed., 1995).

El resultado puede ser cuchillos y tijeras que mantienen un filo casi diamantino y que pueden durar años sin necesidad de volverlos a afilar, también tazas o recipientes que no se rompen aunque las arrojemos con todas nuestra fuerza contra una pared de ladrillo. Estos nuevos materiales también se están utilizando en la industria automotriz, principalmente en los Estados Unidos y el Japón, y ya está a la vuelta de la esquina el motor de cerámica, en la que una de

sus principales ventajas es la de operar a más altas temperaturas y por lo tanto más eficientes al quemar los combustibles. Asimismo, se están usando en el sistema de escape de los gases (cordierita) para la depuración catalítica de estos; sondas de óxido de circonio para medir la composición de los gases y filtros cerámicos que reducen las emisiones de hollín en los motores diesel.

Otras aplicaciones que se están dando y que tienen un futuro brillante se encuentran en la medicina. Un ejemplo de ello y que compite con cualquier otro material como el Titanio, se da en las prótesis. Hasta ahora el Titanio es uno de los materiales más ampliamente usado en este campo, no sólo por su alta resistencia, sino además por ser ligero y ser casi inerte en el cuerpo humano. Sin embargo, presenta el inconveniente de que debido a la fricción, este tiene una vida útil limitada y eventualmente se tiene que reemplazar. Los materiales cerámicos pueden llegar a imitar a la naturaleza y este tipo de problemas pueden ser olvidados y de esta manera brindar una mejor forma de vida a la gente discapacitada (Aldinger., 2001).

En particular, los materiales a base de óxido de circonio, ya sea por su alta resistencia mecánica, durabilidad química, por sus propiedades conductoras de iones, así como una amplia variedad de aplicaciones en catálisis heterogénea, atraen la atención de diversos investigadores en muy variados campos de la ciencia (Othmer., 1990).

En el área de catálisis por ejemplo; procesos de tratamiento de derivados del petróleo, como la isomerización de parafinas y la alquilación de isobutano con buteno, son utilizados catalizadores líquidos ácidos como HF y H₂SO₄, los problemas ocasionados por su manejo y la corrosión son muy graves. Debido a esto, se busca sustituirlos por nuevos materiales ácidos en fase sólida como la circonia, que ha mostrado ser activa para este tipo de procesos y que al sulfatarla adquiere un carácter de superácido. En otra área totalmente distinta como es la dosimetría, los sólidos cristalinos han representado la fuente principal de dosímetros termoluminiscentes en las últimas décadas. Sin embargo, solo algunos nuevos sistemas, aparte de los convencionales policarbonatos y halogenuros alcalinos, han sido probados exitosamente en el pasado reciente. Una de las limitaciones científicas más importantes en el área desde el punto de la vista de la

ciencia de los materiales, es la falta de desarrollos a nivel molecular, que permitan producir nuevos dosímetros con propiedades controlables (Mendoza-Anaya., 2002). En este sentido la circonia es un material que tiene señal termoluminiscente y que puede ser diseñado para cumplir con diversos propósitos dosimétricos, tal y como se propone en el presente trabajo.

Por lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo, aprovechar materiales económicos de gran disponibilidad como son los carbonatos de zirconio para obtener materiales a base de circonia y circonia sulfatada y darles una potencial aplicación en el área de la dosimetría y catálisis.

El trabajo fue dividido en tres capítulos: el primero incluye una breve revisión sobre las características y propiedades de la circonia, haciendo énfasis en la química en medio acuoso. El capítulo también comprende una introducción a la catálisis y termoluminiscencia.

El capítulo dos contiene la metodología de preparación y caracterización de los materiales de circonia y en el capítulo tres se presentan los resultados y un análisis sobre éstos, para finalizar con las conclusiones del trabajo.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

En el presente capítulo se aborda las características y propiedades de la circonia haciendo énfasis en la química en medio acuoso, así como la síntesis de óxidos por la técnica sol-gel.

El capítulo también comprende una introducción a catálisis y termoluminiscencia.

1.1. Propiedades y características del circonio.

El circonio, cuyo símbolo es Zr, fue descubierto en 1789 por el químico alemán Martin Heinrich Klaproth y aislado en 1824 por el químico sueco Jöns Jakob Berzelius, es un elemento metálico de transición de número atómico 40, ocupa el lugar 18 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre, tiene un punto de fusión de 1,852 °C, un punto de ebullición de 4,377 °C y su masa atómica es 91,22 gr/mol. (Cotton.,1998)

En estado puro, el circonio existe en dos formas: la forma cristalina, un metal blando, blanco y dúctil; y la forma amorfa, un polvo negro-azulado. Ambas formas son insolubles en agua, ligeramente solubles en alcohol y completamente solubles en ácido fluorhídrico. El metal arde en el aire a 500 °C.

El circonio se usa en la fabricación de acero, porcelana, ciertas aleaciones no ferrosas y material refractario. Se utiliza también en tubos de vacío para extraer los restos de gases porque combina fácilmente con el oxígeno, el hidrógeno y el nitrógeno a altas temperaturas. El circonio se usa en intercambiadores de calor, carcasas de bombas, válvulas y otros equipos sujetos a la corrosión de los ácidos. Ciertas aleaciones especiales del metal, llamadas zircalloy-2 y zircalloy-4, que contienen un 1,5% de estaño, se usan en los reactores nucleares como material de revestimiento para los elementos de uranio combustible, y como material estructural. El circonio es especialmente aconsejable en los reactores nucleares, debido a su baja sección eficaz de absorción de neutrones, su excelente

resistencia a la corrosión a temperaturas moderadamente altas, su resistencia mecánica, su ductilidad y su facilidad de fabricación.

El circonio nunca se encuentra libre en la naturaleza; existe principalmente como silicato, en el mineral circón (el nombre deriva del árabe zargun que significa color dorado), y como óxido, en el mineral badeleyita. Las menas de circonio contienen también el elemento hafnio, un metal con propiedades similares a las del circonio. Australia es el mayor productor de circonio del mundo, con más del 70% de la producción mundial.

Entre los compuestos que forma el circonio se encuentran los hidruros, carburos, nitruros, boruros, fosfuros, calcogenuros, silicatos, halogenuros, nitratos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, alcóxidos, carboxilatos, amidas, organometálicos, óxidos, etc. (Othmer., 1990)

1.2. Características e importancia del dióxido de circonio (ZrO_2).

El dióxido de circonio, también conocido como circonia (ZrO_2) es el óxido más importante del circonio, resistente a los ácidos y bases, tiene un elevado índice de refracción, óptimas propiedades mecánicas y de fusión (2700 °C).

Dentro de las múltiples aplicaciones de la circonia se encuentran:

El uso como piedra preciosa en la imitación del diamante en el caso de cristales de tamaño apreciable, en formación de crisoles con una elevada resistencia a la temperatura, en el recubrimiento de hornos metalúrgicos, en la industria del vidrio y de la cerámica como material refractario (lo que supone una gran parte del circonio consumido), sensor químico, membranas, pilas de combustible (por su elevada conductividad iónica), *soporte catalítico o catalizador*, guías de onda, etc.

Como nanopartícula, la circonia tiene un gran campo de aplicación en el refuerzo de cerámicos, metales y polímeros, en la composición de recubrimientos, pinturas, textiles, sensores de oxígeno etc. (Limaye et al.,2002).

La circonia presenta tres estructuras cristalinas bien definidas, tal y como se puede observar en la figura 1.1: Monoclónica, estable a temperaturas menores de 1100°C, tetragonal, estable entre 1100 y 2300°C y cúbica, estable a temperaturas superiores a 2300 °C; dos estructuras metaestables (tetragonal y monoclónica) se pueden obtener a una temperatura menor a 600°C, dependiendo del método de síntesis. (Ayrál, et al., 1990)

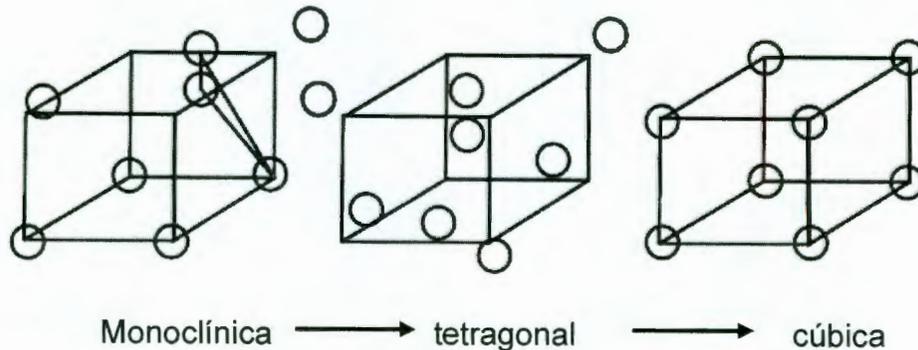


Figura 1.1 Cambios de fase cristalina en circonia

La transformación de monoclinica a tetragonal tiene una gran importancia debido a que está asociada con un gran cambio volumétrico (3-5 %), lo que provoca que un cerámico a base de circonia se agriete al ocurrir esta transformación. Sin embargo, la expansión volumétrica de la transformación puede utilizarse en forma ventajosa para aumentar la dureza y resistencia de algunos cerámicos, de tal forma que estos pueden sustituir a ciertos aceros en herramientas de corte (Garvie, et al., 1975).

1.3. Química del ión zirconio.

El circonio presenta una valencia normal de 4, y no presenta química redox bajo condiciones normales. Los compuestos de circonio exhiben comúnmente números de coordinación de 6,7 y 8. La química acuosa del circonio es caracterizada por un alto grado de hidrólisis, la formación de especies poliméricas, y una multitud de iones complejos que pueden ser formados.

El ión Zr^{4+} es relativamente grande, está altamente cargado y es esférico, sin capas parcialmente llenas que le puedan dar preferencia estereoquímicas. Por tanto, no es sorprendente que los compuestos de circonio (IV) presenten números de coordinación altos y gran variedad de poliedros de coordinación. Por ejemplo, el fosfato de circonio, $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ tiene una singular estructura cristalina en la que hay capas de iones de que están dispuestas en sándwich entre capas de iones HPO_4^{2-} , de tal modo que cada Zr^{4+} constituye un conjunto octaédrico casi perfecto de átomos de oxígeno. Entre estas láminas de sándwich se encuentran capas de grupos P-OH y moléculas de agua. Este material sirve como intercambiador de cationes, ya que los iones del hidrógeno P-OH son sustituibles, no sólo en medios acuosos, sino en sales fundidas, y también presentan propiedades catalíticas los materiales que contienen cationes de metales de transición sustituyendo al H (Livaje, et al., 1998).

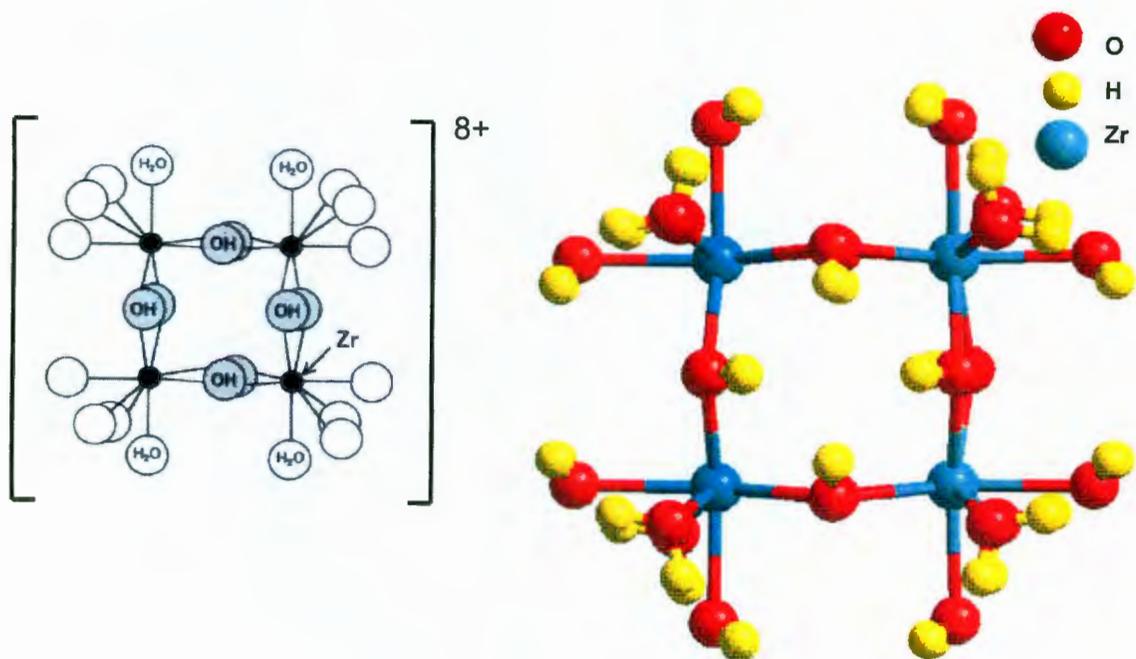
Con ligandos de oxígeno, prevalecen los altos números de coordinación y una variedad estereoquímica. Así, el $M_6^I[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6] \cdot nH_2O$ ($M^I = K$ ó NH_4), contienen unidades binucleares con puentes OH, en las que cada átomo de Zr tiene coordinación dodecaédrica.

La química acuosa del circonio es extensa por su tendencia a la hidrólisis que no llega a ser total. No se tiene indicación positiva de la existencia del Zr^{4+} o ZrO^{2+} , bajo ninguna condición en solución acuosa. Parece dominar alguna forma polimérica del ZrO^{2+} (el "ion circonilo").

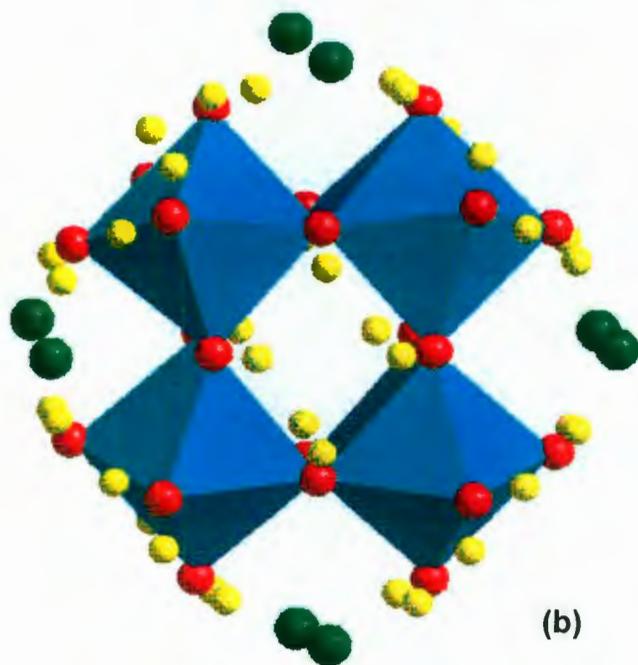
La sal más importante de "circonilo", es el $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, que cristaliza de soluciones diluidas de ácido clorhídrico y que contiene el ion $[Zr_4(OH)_8 \cdot (H_2O)_{16}]^{8+}$.

En este ion, los átomos de Zr están dentro de un cuadrado distorsionado (ver figura 1.2), unidos por pares de puentes hidroxilo, y además enlazados a

cuatro moléculas de agua, de manera que el átomo de Zr está coordinado por ocho átomos de oxígeno dentro de una distribución dodecaédrica distorsionada.



(a)



(b)

Figura 1.2

a)IÓN circonilo.

b) Estructura del Oxiclورو de circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$).

1. 4. Proceso Sol-Gel.

El interés por el proceso sol-gel para la formación de cerámicos y materiales vítreos, inicio a mediados del siglo XIX con la observación de la hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS) bajo condiciones ácidas, dando como resultado un coloide de sílice, de esta forma monolitos para lentes ópticos o materiales compuestos era posible obtenerlos partiendo de este material. Sin embargo, tiempos de secado mayores a un año eran necesarios para evitar la fractura en el jul, como consecuencia, el interés tecnológico no fue importante.

A partir de los años 50, se reconoció el potencial para lograr una elevada pureza y homogenización química en los hueles coloidales sintetizados por este método, y un gran número de composiciones de óxidos cerámicos (Al, Si; Ti, Zr, etc.), que por otros métodos era imposible obtener, empezaron a surgir. En este primer periodo Stober y colaboradores, encontraron que utilizado amonia como catalizador para la reacción de hidrólisis del TEOS, lograban controlar, tanto la morfología como el tamaño de los polvos, llegando a obtener sílice esférica micrométrica. El tamaño final de la sílice esférica es función de la concentración del agua, amonia, el tipo de alcóxido (metil, etil, pentil, este, etc.) y el alcohol (metil, etil, butil, etc.) de la mezcla usada. La nucleación de partículas en un periodo de tiempo muy corto seguido por el crecimiento sin supersaturación rendía partículas esféricas monodispersas. Matijevic y sus colaboradores emplearon estos conceptos para producir un enorme rango de polvos con morfología tamaño controlado, en los que se incluían óxidos (TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $BaTiO_3$, CeO_2), hidróxidos ($Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$), carbonatos ($Cd(OH)CO_3$, $Ce_2O(CO_3)_2$), sulfuros (CdS , ZnS), y partículas cubiertas (Fe_3O_4 con $Al(OH)_3$ o $Cr(OH)_3$). La hidrólisis controlada de alcóxidos ha permitido obtener de igual forma partículas submicrométricas de óxidos dopados, fibras, cerámicos policristalinos, óxidos mixtos (TiO_2-SiO_2 , ZrO_2-SiO_2), granos abrasivos, recubrimientos y películas (Matijevic , 1984, Matijevic , 1992)

Durante los noventa, el interés por la técnica sol-gel se incremento por la necesidad de obtener monolitos de sílice de una muy baja densidad por secado supercrítico (aerogel). La técnica Sol-Gel ha sido usada en los últimos años para

preparar un amplio rango de materiales. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura. También la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas de multicomponentes. Un progreso considerable ha tenido cabida en la última década en el entendimiento de la química del proceso y de los mecanismos físicos involucrados en las etapas del "sintering" de los geles obtenidos desde los geles precursores. La técnica Sol-Gel ha sido explotada para elaborar nuevas composiciones de cristales, nuevos sistemas cerámicos y compuestos de útiles propiedades. En este apartado damos una breve revisión de las últimas tendencias en la síntesis Sol-Gel de materiales.

En disciplinas tales como la electroquímica, cromatografía y la detección fotométrica existe una búsqueda constante de matrices ideales que puedan soportar moléculas orgánicas y que combinen la versatilidad de fabricación de los polímeros orgánicos con las propiedades ópticas y químicas favorables de la sílice gel. Esta mezcla de propiedades es sobre todo importante en el sensorado fotométrico, donde la transparencia óptica es de vital importancia.

La mayoría de las membranas comúnmente usadas utilizan polímeros orgánicos tales como PVC, PMMA (polimetilmetacrilato), entre otras, las cuales presentan propiedades ópticas favorables.

Avances recientes en la tecnología de cerámicas han hecho posible moldear la sílice y otros óxidos metálicos a temperatura ambiente mediante la técnica sol-gel y además se ha demostrado la posibilidad atrapar compuestos orgánicos en matrices inorgánicas al introducir el compuesto deseado con los precursores del sol-gel. Esta técnica se ha extendido también a compuestos biológicos.

La química de la técnica Sol-Gel para preparar materiales ha sido tratada. Recientes tendencias en el análisis de estructuras derivadas por esta vía han sido descritas. Algunos de los nuevos materiales preparados se han examinados. Estos incluyen cristales Sol-Gel con tintes orgánicos incorporados para aplicaciones en óptica no lineal, en láseres sintonizables, como concentradores solares luminiscentes; fibras aislantes y electroconductoras y superconductores a alta temperatura. La efectividad de la técnica Sol-Gel en la preparación de nanocompuestos de cristal metálico es conocida. Las propiedades ópticas y

eléctricas de estos nanocompuestos han sido descritas y los modelos teóricos para explicar este comportamiento son discutidos. (Brinker, 1989, Uhlmann, 1997)

La tecnología Sol-Gel permite la síntesis de cerámicas homogéneas tanto de grano fino como de grano grueso y ofrece control de pureza química y cristalina. Esta permite también el control del proceso de manufactura a escala micro y macroscópica.

Óxidos multicomponentes pueden ser formados vía proceso Sol-Gel. Los constituyentes individuales son combinados como líquidos, resultando una mezcla a nivel atómico.

El método Sol-Gel permite a partir del gel la preparación de productos en diversas formas físicas tales como polvos ultrafinos, monodispersos y muy reactivos, piezas monolíticas de forma definida (ópticamente limpias), recubrimientos y fibras.

El material final es más homogéneo con respecto a especies químicas obtenidas por procesos en los cuales difusión en estado sólido o fase fundida es necesaria para la formación del compuesto, además de ser más versátil que los demás métodos no convencionales en el procesamiento de cerámicas avanzadas. (Uhlmann, 1997)

1.4.1. Términos y conceptos de sol y gel.

En una dispersión coloidal se llama fase dispersa a la sustancia disuelta que se halla en menor proporción, y medio de dispersión al medio en que se hallan dispersas las partículas. Las suspensiones coloidales más familiares e importantes tienen un líquido como medio de dispersión aunque también puede servir como tal un gas o un sólido, con fase dispersa sólida, líquida o gaseosa.

La dispersión coloidal recibe el nombre genérico de sol. Cuando el medio líquido es el agua, el sistema se denomina hidrosol y si es un alcohol es un alcosol.

Soluciones coloidales o soles contienen ya sea grandes macromoléculas, agregados moleculares o pequeñas partículas y ocupan una posición intermedia entre soluciones verdaderas de especies de bajo peso molecular y vulgares dispersiones. Partículas coloidales se consideran aquellas que tienen al menos

una dimensión en el rango 1-100 nm. La química coloidal forma un vínculo continuo entre la química molecular y el estado sólido.

Algunos soles pierden gradualmente algo de su líquido por evaporación y forman masas gelatinosas que se llaman geles. Los hidrosoles dan lugar a hidrogeles, los alcosoles a alcogeles.

Gel es una forma de materia entre líquido y sólido. Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente. Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. Una transición Sol-Gel es observada cuando la viscosidad se incrementa notoriamente sobre lo normal. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce también como gel, tal como el gel de sílice; este residuo sólido es a su vez conocido con el nombre de xerogel. Los geles pueden dividirse en dos clases; los que se separan como precipitados gelatinosos de un exceso de medio líquido de dispersión (por ejemplo, óxidos hidratados de metales, tales como hierro y aluminio), y geles del tipo de la gelatina que absorben un exceso de líquido y forman jaleas (Brinker, 1989).

Las dispersiones coloidales se dividen también en dos grandes clases según la afinidad relativa entre la fase dispersa y el medio de dispersión. Si la afinidad es pequeña se dice que la fase dispersa es liófila. Las sustancias liófilas se designan como coloides reversibles pues son precipitadas fácilmente por los electrolitos y una vez secas no pueden dispersarse de nuevo. Si la afinidad entre la fase dispersa y el medio de dispersión es muy marcada se dice que la fase dispersa es liófila. Los coloides liófilos son reversibles puesto que pueden separarse del medio de dispersión y secarse, y el material seco cuando se mezcla con el medio de dispersión regenera de nuevo el sistema coloidal. Ejemplos de soles liófilos son las dispersiones coloidales de metales, tales como platino, oro y plata, los sulfuros coloidales, como el sulfuro arsenioso y el sulfuro cúprico y los haluros de plata. Ejemplos de soles liófilos son las disoluciones de almidón, jabón, gomas y proteínas. Debe tenerse presente que estas características opuestas no son absolutas, pues muchos soles, tales como los óxidos hidratados (sol de óxido

férrico, etc.) se sitúan en un grupo intermedio que presentan algunas propiedades de cada uno de los tipos.

El método Sol-Gel es un método donde uno o varios elementos son usados en la forma de sol y/o gel con el fin de obtener un sólido homogéneo, principalmente policristalino o amorfo. El desarrollo de Sol-Gel ha sido enfocado hacia la obtención de óxidos (Sánchez, 1990).

1.4.2. Método de Condensación y método de hidrólisis-policondensación de alcóxidos para la formación de sol y gel.

Este proceso depende de la habilidad de uno o muchos componentes actuando como un formador (matriz) del gel. En el caso de composiciones bien definidas, en las cuales las impurezas son cuidadosamente controladas, existen dos métodos para la obtención de formadores de gel (Brinker, 1989).

i) El primero consiste en el uso de materia prima en forma de partículas coloidales, por ejemplo, el caso de las arcillas (coloides naturales). Un método similar es la hidratación/precipitación de especies inorgánicas en solución acuosa para sintetizar óxidos coloidales. Esta reacción es bien conocida en el caso del ácido silícico, pero otros compuestos tales como ácido vanádico y fosfatos, presentan las mismas propiedades.

Este método de preparación de coloides conocido como "*Método de Condensación*" se basa en el crecimiento de agregados mediante agrupación de partículas de tamaño iónico o molecular hasta alcanzar la magnitud coloidal. Debe evitarse, sin embargo, un crecimiento demasiado rápido puesto que podría originarse coagulación y no formarse el coloide. Durante la formación de coloides por el método de condensación debe producirse un estado de sobresaturación para lo cual hay que evitar cualquier precipitación de sustancia. El tamaño y el número de partículas coloidales formadas dependen del grado de sobresaturación, del número de núcleos presentes sobre los que puede tener lugar la condensación y de la velocidad con que el soluto emigre a los núcleos. Si al principio hay núcleos o gérmenes de condensación, las partículas coloidales suelen ser de dimensiones uniformes, pero si los núcleos se forman durante el proceso de condensación, el

tamaño de las partículas es variable. Así pues, el resultado depende de las condiciones que determinan y rigen el proceso, y la condensación puede producir un precipitado (suspensión grosera) o una disolución coloidal. Si se evapora líquido a partir de la disolución se obtiene un gel.

La formación del sol y gel en este caso están relacionados con el carácter ácido del esqueleto molecular, o más ampliamente, con el potencial Zeta o potencial electrocinético (diferencia de potencial en capa difusa formada alrededor de la partícula coloidal por iones de carga opuesta), el cual representa interacciones electrostáticas entre partículas y que regula la floculación (agrupación de partículas y su separación del líquido como precipitado) y gelación.

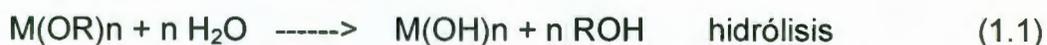
El pH influye sobre la solubilidad y estabilidad del sol. Para estos materiales, la transición Sol-Gel puede ser reversible bajo ciertas condiciones de concentraciones y pH.

En resumen, en este caso, el gel es formado por interacción de cargas entre las partículas.

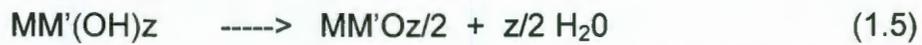
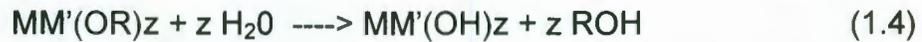
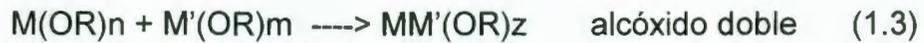
ii) El segundo método esta basado en la hidrólisis - policondensación de alcóxidos.

Alcóxido es un compuesto de fórmula $M(OR)_n$, donde M es el catión y OR es un radical proveniente de un alcohol, por ejemplo, el radical etoxi: OCH_2CH_3 proviene del alcohol etílico y n da el número de oxidación del catión M metálico o no metálico. La hidrólisis del alcóxido o mezcla de varios alcóxidos, usualmente se efectúa en una solución de alcohol o hexano lo que permite generar una estructura polimérica.

Un mecanismo simple de la hidrólisis - policondensación es la que se presenta en la siguiente reacción (1.1 y 1.2):



En el caso de tener dos alcóxidos, se puede formar un producto intermedio el cual corresponde a un alcóxido doble antes de llevarse a cabo la hidrólisis (reacción 1.3). Este alcóxido doble se forma ya que es más estable que los alcóxidos por separado. Al ser más estable, resulta más lenta la reacción y por lo tanto, controla la etapa de hidrólisis (reacción 1.4 y 1.5).



La reacción de hidrólisis - condensación entre los alcóxidos lleva a una solución homogénea, excepto si ocurre una policondensación preferencial de uno de ellos.

La reacción de hidrólisis - condensación de alcóxidos ($M(OR)_n$, $M'(OR)_n$, $M''(OR')_n$, etc.) permite, en el estado líquido, en escala molecular, una distribución homogénea de los varios elementos (M , M' , M'' , etc.), permitiendo así una distribución estequiométrica homogénea final.

Las condiciones del proceso de gelificación influyen sobre la estructura, el volumen de poro y el tamaño de poro de gel. Por lo tanto estas propiedades dependen de factores como la razón agua/alcóxido, concentración y naturaleza química de los alcóxidos.

Se pueden distinguir dos posibilidades o caminos, dependiendo de la razón agua/alcóxido y el tiempo de hidrólisis,

i- Una hidrólisis lenta involucrando una razón agua/alcóxido baja (poca agua, razón <1 molar). Este proceso lleva, pasando por un polímero gel, a muestras monolíticas y es estudiado extensamente para formar composiciones vítreas (glass-forming compositions) y óxidos mixtos estequiométricos.

ii- Una hidrólisis rápida con gran exceso de agua (razón $\gg 1$) lleva a la precipitación de polvos (povos de gel), los cuales pueden ser densificados bajo presión a temperatura ambiente.

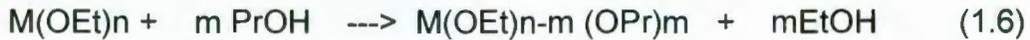
Para la obtención de un óxido mixto estequiométrico policristalino es necesario una polimerización lenta de una solución de alcóxido con trazas de agua disuelta en alcohol (hidrólisis debe efectuarse lentamente).

En resumen, en este caso, el gel es formado por una reacción de dos etapas: una de hidrólisis y una ulterior de policondensación.

En general los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando metanol, etanol,

propanol o (ciclo) hexano como un solvente mutuo para los diferentes líquidos inmiscibles (1-20 mol de solvente por mol de alcóxido).

Si la cadena (radical) del alcohol usado como solvente (por ejemplo, PrOH (propanol)) es diferente a la del alcóxido (por ejemplo, M(OEt)_n (etanol)), ocurre una transesterificación que modifica la hidrólisis – policondensación (reacción 1.6):



En el método hidrólisis - policondensación de alcóxidos para la formación de gel, la transición Sol-Gel no es reversible. (Brinker, 1989, Uhlmann, 1997)

En forma de resumen el proceso sol gel se puede observar en la figura 1.3.

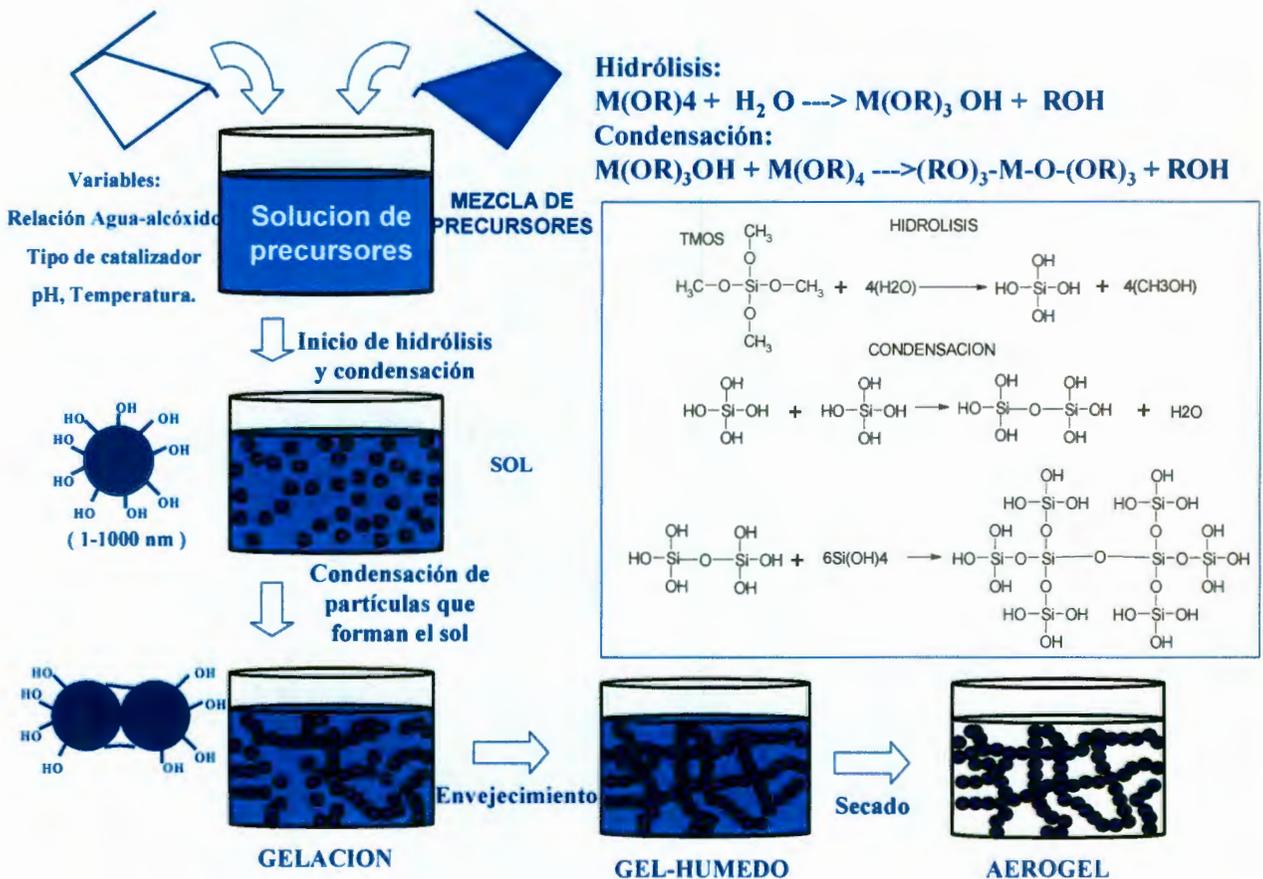


Figura 1.3. Proceso sol-gel.

1.5. Catálisis y circonia sulfatada.

En la segunda mitad de este siglo XX se han realizado avances muy importantes en la ciencia y la tecnología. Sin embargo, la fuerza primaria que ha permitido tal desarrollo ha sido el petróleo. Este ha sido la fuente natural no renovable básica (y continua siéndolo) para la obtención de energía en el mundo. Han debido resolverse gran número de problemas científicos técnicos en la industria del petróleo, a lo largo de casi cincuenta años, para llegar a obtener la amplia gama de productos derivados del petróleo de los cuales gozamos actualmente: combustibles, fibras sintéticas, aceites, detergentes, plásticos, productos químicos, etc., incluyendo la producción de alimentos. Esta revolución pacífica alrededor del petróleo (ya que han existido un gran número de otras) ha sido posible en un noventa por ciento gracias a la utilización de los catalizadores. Estas sustancias han permitido obtener procesos energéticos y financieramente más económicos, o nuevos productos de mayor pureza y rendimiento. Es por este motivo que la fórmula de tales sustancias se mantiene celosamente en secreto y solo pueden ser adquiridas a precios muy elevados. No es un secreto que las compañías más grandes del mundo sean las petroleras y que entre ellas se destacan las que venden tecnología de explotación y refinación. Si bien los catalizadores han tenido su principal aplicación en la transformación del petróleo, su campo de acción es muy extenso abarcando hasta los enzimáticos (Hino et al., 1980, Hino et al., 1979). En general cuando una reacción se lleva a cabo muy lentamente puede ser acelerada por el uso adecuado de algún catalizador. La solución al enigma de cual es el catalizador mas adecuado, en que forma y bajo que condiciones debe operar en una reacción dada, es materia de conocimientos que durante mucho tiempo estuvieron basados en el empirismo y que solo recientemente ha sido reconocido como ciencia: la catálisis. Esta rama del quehacer científico destinada a la comprensión del *modus operandi* de los catalizadores requiere de la aplicación de varias disciplinas entre las que destacan la cinética química, la física de superficies, la físico química, la ingeniería química, la química orgánica, la física del estado sólido y la ciencia de materiales, entre otras. De ésta forma el fenómeno catalítico es una muestra clara de la unión

fundamental que debe existir entre la investigación científica e investigación tecnológica para beneficio de la humanidad (Yamaguchi et al., 1990).

A partir de los años 1939-1940 con la guerra vino la explotación masiva de los recursos petroleros. Fundamentalmente el crecimiento de esta industria en esos años estuvo ligado al desarrollo de un catalizador, el catalizador de desintegración. Este proceso produce la ruptura de moléculas pesadas del petróleo en moléculas o fracciones más ligeras para su uso en gasolina principalmente. Este catalizador ha sido mejorado a través del tiempo en varias ocasiones. En la actualidad se considera que de los procesos de transformación del petróleo el 90% son catalíticos. Hasta la fecha el desarrollo y mejoramiento tecnológicos del petróleo ha ido más rápido que la comprensión de los numerosos fenómenos que están involucrados en ellos. Esto hace que en algunos aspectos se considere que la catálisis es una disciplina tecnológica y empírica, más que de investigación científica. Sin embargo, a mediados de los años setenta el estudio de los fenómenos catalíticos ha crecido muy fuertemente de manera que se puede considerar en la actualidad una rama de la ciencia.

Entre los procesos catalíticos más importantes por su volumen de aplicación en este momento se pueden citar (Yamaguchi et al., 1986):

- * La síntesis de amoníaco.
- * La síntesis de ácido sulfúrico, de la cual se decía hasta hace unos años que su producción era un índice del grado de desarrollo industrial en un país.
- * La hidrogenación de aceites y grasas vegetales para consumo humano.
- * La desintegración catalítica que aumenta el rendimiento del petróleo en productos ligeros.
- * La reformación de gasolina en productos para uso en automóviles.
- * Los convertidores catalíticos en los escapes de automóvil para disminuir la contaminación atmosférica.
- * Los procesos de hidrotratamiento (por ejemplo la hidrodeshulfuración) para disminuir impurezas del petróleo.

En el sentido más amplio del término, la catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquido o

gaseosa. En la catálisis homogénea se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. Sin embargo uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que los de los procesos heterogéneos convencionales.

Con base en esta inconveniencia se han intentado diseñar “catalizadores homogéneos soportados”, en los cuales se desea inmovilizar el complejo metálico activo sobre un soporte como sílice, alúmina o carbón. Sin embargo en muchos casos esto no es posible, ya que en la entidad catalítica activa no es el complejo inicialmente introducido a la reacción, sino una especie derivada de él. La catálisis homogénea en solución (fase líquida) ha sido objeto de numerosos estudios y dentro de ella la catálisis ácido-base fue de los primeros fenómenos catalíticos observados por los investigadores como Ostwald, Arrhenius, Brönsted, Euler, etc. La constatación de que la presencia de un ácido aceleraba u orientaba ciertas reacciones químicas fue el inicio para una serie de investigaciones realizadas a fines del siglo pasado e inicios de éstos, que se tradujeron en una serie de aplicaciones industriales como la esterificación, la saponificación, la hidrólisis, la halogenación, la condensación, etc (Chen et al., 1993).

Como se mencionó anteriormente los problemas de separación de los catalizadores líquidos aunado a los problemas de la corrosión de los reactores, hacen que se prefiera trabajar a través de la catálisis heterogénea. En la actualidad el 90 % de los procesos catalíticos se lleva por catálisis heterogénea. De esta manera los ácidos sólidos cobraron gran relevancia.

Los ácidos sólidos han sido ampliamente estudiados y usados como catalizadores en la industria química, particularmente en el campo del petróleo. Se han encontrado diversos tipos de sólidos ácidos, sus propiedades ácidas, sus acciones catalíticas, y la estructura de los sitios ácidos han sido estudiada por más de treinta años, Entre el gran número de ácidos sólidos, con gran área superficial y con una fuerza ácida de aproximadamente $H_o = -8.2$, son los óxidos binarios de $SiO_2-Al_2O_3$, TiO_2-ZrO_2 , SiO_2-TiO_2 , y SiO_2-ZrO_2 , en particular, $SiO_2-Al_2O_3$ tiene sitios en su superficie de gran acidez y esto se ha aprovechado para catalizar diversas reacciones orgánicas. La elevada acidez de este material ha sido determinada y

resulta ser de aproximadamente $H_o = -12$, un valor en rango de la superacidez (Chen et al., 1993).

Gilliespie define a un superácido, a cualquier ácido que tenga una fuerza ácida mayor a la del H_2SO_4 al 100%, esto es $H_o = -12$. Los superácidos se han venido desarrollando desde los años sesenta, cuando los estudios de Olah se enfocaron en los carbocationes y en el estudio de la elevada acidez en sistemas no acuosos. La preparación y uso de sólidos de gran acidez, como son los superácidos, es una área de investigación de gran actividad para aplicaciones como la isomerización, craking, hidrocraking, deshidratación, alquilación, conversión de metanol a gasolina, etc. Así las ventajas que ofrecen los sólidos catalizadores han hecho que se empiece a reemplazar los ácidos líquidos por ácidos sólidos como catalizadores en la industria química, brindando una fácil separación, regeneración y reutilización del catalizador, además, el uso de este tipo de catalizadores tienen la ventaja de evitar la corrosión de los reactores, y la del problema ambiental por la eliminación de los catalizadores usados (Hino et al., 1980).

Los materiales catalíticos pueden ser descritos en forma de dos componentes elementales (Hino et al., 1979): la fase activa y el soporte.

La fase activa, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química un conjunto de ellas, sin embargo se caracteriza por que ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere un soporte para soportarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte debe presentar un área superficial por gramo elevada. Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas.

Dentro de la gran cantidad de materiales cerámicos que pueden sintetizarse, y que pueden cumplir con los requisitos anteriores, se encuentra la circonia (Kustov et al., 1994, Ward et al., 1994, Yaluris et al., 1996).

La circonia (ZrO_2) presenta tres estructuras cristalinas. Monoclínica, estable a temperaturas menores de 1373 K, tetragonal, estable entre 1373 y 2173 K y cúbica, estable a temperaturas superiores a 2173 K; dos estructuras metaestables (tetragonal y monoclínica) han sido obtenidas a baja temperatura. La superficie de este óxido posee propiedades ácidas, básicas, reductoras y oxidantes. El agregado de SO_4^{2-} al ZrO_2 promueve su acidez transformándolo en superácido y le confiere propiedades catalíticas para reacciones tales como isomerización de alcanos. No hay una única interpretación respecto de las características del sitio activo del sistema SO_4^{2-} - ZrO_2 .

La circonia sulfatada fue reportada por primera vez como un catalizador activo para la isomerización a baja temperatura de n-butano por Hino en 1979 (Livage et al., 1992). Las revisiones de la gran variedad de reacciones que la circonia sulfatada puede catalizar han sido reportadas por Yamaguchi en 1990. Las propiedades ácidas y catalíticas de la circonia sulfatada dependen de un número grande de variables, entre la que se encuentra el procedimiento de sulfatación, el contenido de sulfato, la concentración del agente de sulfatante, y la temperatura de la activación del catalizador (Arata y Hino, 1990).

Aunque se acepta que la presencia de las especies sulfatadas con enlaces covalentes ($S=O$) en la superficie de óxido es necesaria para obtener una superacidez (Arata y Hino, 1990), la naturaleza exacta de los sitios activos permanece siendo una pregunta abierta. Se ha sugerido (Yamaguchi., 1986) que los centros superácidos son sitios de Lewis que se asocian con el catión metálico. La fuerza ácida de este sitio se incrementa por un efecto electrónico de inducción de $S = O$ en el complejo de azufre, como se muestra en la figura 1.4.

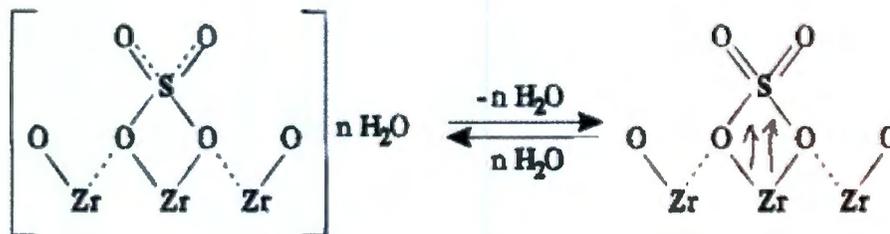


Figura 1.4. Efecto electrónico de inducción de S = O en el complejo de azufre de la circonia sulfatada (Yamaguchi., 1986).

Otros investigadores, Arata y Hino, en 1990, Chen en 1993 y Hino y Arata, en 1980, sugieren que tanto los sitios de Lewis como los sitios de Bronsted generados a partir agua adsorbida son responsables de la actividad catalítica, tal y como se puede observar en la figura 1.5.

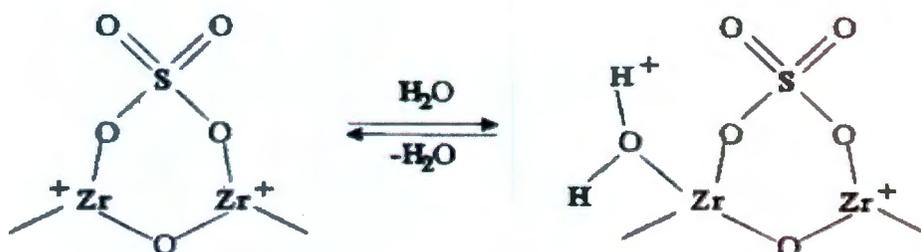


Figura 1.5. Sitios de Lewis y de Bronsted en circonia sulfatada (Chen, 1993).

Los sitios de Bronsted son fácilmente intercambiados en sitios de Lewis por la evacuación a una temperatura mayor de 150 °C. La existencia de tanto de sitios ácidos de Bronsted como de Lewis en el catalizador sulfatado han sido confirmados por espectroscopia infrarroja usando piridina adsorbida como una prueba molecular (Kustov., 1994 ; Ward, 1994).

Yaluris (1996) sugiere que los sitios Bronsted sobre la circonia sulfatada son los responsable de la actividad normal y los sitios de Lewis pueden jugar un papel en la generación del exceso de actividad en la isomerización del n-butano.

1.6. Naturaleza de la radiación.

El termino "radiación" significa básicamente transferencia de energía de una fuente a otra. La radiación es un proceso de transmisión de energía que se propaga en forma de ondas electromagnéticas o partículas como los fotones o bajo la forma de partículas subatómicas a través del espacio o de algún medio. Las ondas y las partículas tienen muchas características comunes; no obstante, la radiación suele producirse predominantemente en una de las dos formas (Rickards, 1986).

i). Radiación mecánica. Corresponde a ondas que sólo se transmiten a través de la materia, como las ondas de sonido.

ii). Radiación electromagnética. Es independiente la materia para su propagación; sin embargo, la velocidad, intensidad dirección de su flujo de energía se ven influidos por la presencia de materia. Esta radiación abarca una gran variedad de energías.

Dependiendo de los efectos de la radiación sobre la materia se le conoce como Radiación no ionizante y radiación ionizante.

a) Radiación no ionizante. La frecuencia de radiación de las redes de tendidos eléctricos, radares, canales o redes de comunicación y hornos de microondas, es no ionizante. Durante mucho tiempo se ha creído que este tipo de radiación era perjudicial sólo en cantidad elevada, y que producía quemaduras, cataratas, esterilidad temporal, etc. Con la proliferación de este tipo de mecanismos, comienzan a ser materia de investigación científica las posibles consecuencias de una exposición prolongada a pequeñas cantidades de radiaciones no ionizantes, Aunque se han observado algunas consecuencias biológicas poco importantes, se desconoce por el momento que repercusión tienen sobre la salud.

b) Radiación ionizante. La radiación ionizante puede ser de naturaleza electromagnética y posee energía suficiente que puede provocar reacciones en los átomos sobre los que incide y se manifiesta en forma de rayos X, rayos gamma, y otros por mencionar algunos; también se puede manifestar en forma corpuscular. Las radiaciones ionizantes son aquellas con energía, longitud de onda y frecuencia

tales que al interactuar con un medio le transfieren energía suficiente para desligar a un electrón de su átomo. En el instante en el que el electrón sale desprendido (es separado) del átomo al que pertenecía, se produce un proceso que se llama *ionización*. La ionización es, por lo tanto, la formación de un par de iones, el negativo (el electrón libre) y el positivo (el átomo sin uno de sus electrones.) Dependiendo de su naturaleza, la radiación ionizante puede ser dividida como sigue:

- i. Rayos X y rayos gamma.
- ii. Partículas cargadas como los electrones, partículas alfa, rayos cósmicos (átomos o partículas subatómicas relativistas) que interactúan con el medio.

La radiación ionizante puede ser de naturaleza electromagnética con energía suficiente que puede provocar cambios en los átomos sobre los que incide, se denomina radiación ionizante por tener suficiente energía para tal efecto, por ejemplo: rayos X, rayos gamma. También puede ser de forma corpuscular. La radiación ionizante tiene propiedades penetrantes (ver figura 1.4), importantes en el estudio y utilización de materiales radioactivos (Rickards, 1990).

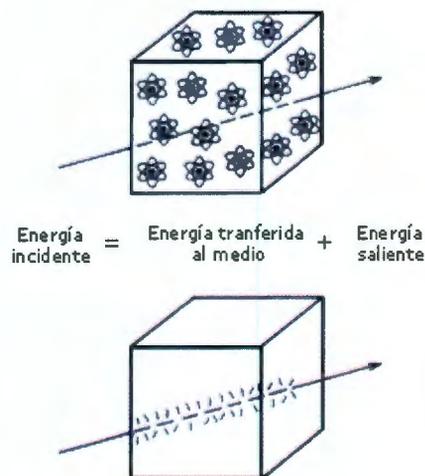


Figura 1.4. Energía incidente = Energía transferida al medio + Energía saliente. Interacción de la radiación ionizante con la materia. Los átomos del medio irradiado reciben parte de la energía transportada por la radiación.

1.6.1. Radiación ultravioleta

Al comienzo del siglo XIX, Johannes Rittes descubrió que el Sol, además de luz visible, emite una radiación “invisible” de longitud de onda más corta que el azul y el violeta. A la energía electromagnética emitida a longitudes de onda menores que la correspondiente a la visible por el ojo humano, pero mayor que la que caracteriza a los rayos X, esto es, entre 100 y 450 nm se le conoce como radiación ultravioleta. Comúnmente proviene del sol o de lámparas de descarga gaseosa.

La radiación ultravioleta es tan energética, que su absorción por parte de átomos y moléculas produce rupturas de uniones y formación de iones (reacciones fotoquímicas), además de excitación electrónica. Los rayos ultravioleta, como los infrarrojos se propagan en línea recta, con una velocidad igual a la de la luz, en el vacío y en todos los medios homogéneos y también se reflejan, refractan y difractan.

Los científicos han dividido la parte ultravioleta del espectro en tres regiones distinguidas por la “longitud de onda” que se relaciona a la energía (Brandan, 1986).

1. Ultravioleta cercano (NUV). Onda larga ultravioleta o luz negra. A longitudes de onda que van desde 360 hasta 450 nm. Es el más cercano a la región visible del espectro electromagnético. Llamados también Rayos ultravioleta A (UVA). Son la continuación de la radiación visible. Atraviesan la mayor parte de los vidrios comunes. Pueden ser emitidos por cualquier fuente de la luz ultravioleta. Al ser de baja frecuencia y baja energía son los menos peligrosos para la salud. Es la responsable del bronceado de la piel.
2. Lejano Ultravioleta (FUV). Se encuentra entre las regiones ultravioletas cercanas y extremas. Es el menos investigado de las tres regiones. Llamados también Rayos ultravioleta B (UVB), tienen una frecuencia de 290 a 320 nm. Llega a la Tierra muy atenuada por la capa de ozono. Es llamada también UV biológica, representa sólo el 5 % de la UV y el 0.25 % de toda la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra. Son absorbidos por el

vidrio. Llega a la Tierra muy atenuada por la capa de ozono. Es una radiación muy peligrosa para la vida de exposiciones prolongadas de la piel y los ojos (cáncer de piel, melanoma, catarata, debilitamiento del sistema inmunológico).

3. Extremo Ultravioleta (EUV) lejano o de vacío. Radiación de longitud de onda entre 150 y 290 nm. El más cercano a los Rayos X y más energético de los tres tipos. Llamados también Rayos ultravioleta C (UVC). Los más peligrosos para la salud, afortunadamente es absorbida totalmente las capas altas de la atmósfera y estratosfera, y prácticamente no llegan a la superficie terrestre por la existencia de la capa de ozono. En la actualidad, la disminución del espesor de la misma, permite la llegada de un mayor porcentaje de este tipo de radiaciones a la superficie terrestre, especialmente en algunas latitudes próximas a los polos.

La radiación ultravioleta es la fracción más energética del espectro solar que alcanza la superficie de la tierra, específicamente el UV-B, el UV-C, rayos X y otros componentes del espectro solar con más energía se ven absorbidos en su mayor parte por la capa de ozono, el oxígeno y otros gases en las capas altas de la atmósfera y por la magnetosfera.

Las fuentes de radiación ultravioleta pueden ser naturales (el sol) artificiales (hospitales, industrias, cosmética, etc.).

1.7. Radioactividad

Este fenómeno, descubierto por Henri Becquerel y estudiado por Pierre y Marie Curie, es uno de los mecanismos con que cuenta la naturaleza para producir radiación. *La radiactividad es la emisión espontánea de energía que producen algunos núcleos atómicos.* Los núcleos que pueden emitir radiación de manera espontánea se llaman radiactivos o inestables. Debido a que la energía se conserva, un núcleo debe tener un exceso de energía en su interior antes de poder emitirla. Es esta energía "sobrante" la que el núcleo comunica a partículas

energéticas en el caso de emisión de partículas alfa y beta, o a radiación electromagnética, si se emiten rayos gamma. Cuando un núcleo radiactivo emite radiación se dice que ocurrió un decaimiento radiactivo o que el núcleo "decaió". Después del decaimiento, el núcleo inicial se ha transformado en otro diferente (Brandan,1986).

En la figura 1.5 se muestra de manera grafica el poder de penetración de la radiación alfa, beta y gama.

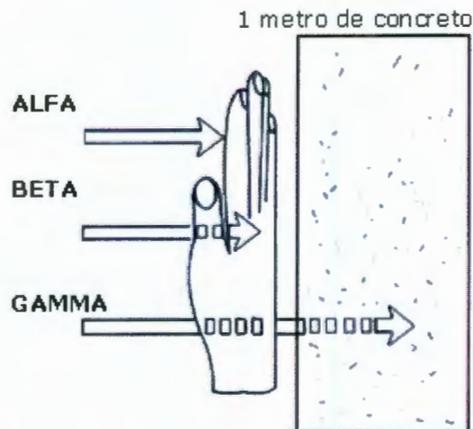


Figura 1. 5. Poder de penetración de los diferentes tipos de radiación.

Cada núcleo radiactivo se tarda un tiempo característico en decaer. Este tiempo se llama vida media. Si en un instante se tiene una cantidad N de núcleos radiactivos, después de transcurrido un tiempo igual a la vida media solamente quedará la mitad de los núcleos originales, es decir $N/2$. La otra mitad decayó emitiendo radiación. Los $N/2$ núcleos que quedan se tardarán otra vida media en reducirse a la mitad, es decir que después de dos vidas medias queda la cuarta parte de la cantidad original y así sucesivamente, hasta que todos los núcleos hayan decaído. Hay núcleos como el uranio que tienen vidas medias del orden de miles de millones de años (comparables con la edad de nuestro Sistema Solar) y, por otro lado, existen núcleos como el berilio-8 que tienen vidas medias menores que una millonésima de millonésima de millonésima de segundo.

Debido a su tamaño tan minúsculo (una fila de doscientos mil millones de núcleos de oxígeno mediría apenas un milímetro) no es posible observar al núcleo

mientras decae, ni menos aún contar cuántos núcleos radiactivos quedan en una muestra. En cambio, es relativamente fácil contar cuántas partículas alfa, beta, o rayos gamma se emiten. El número de partículas o rayos emitidos en cada segundo por una cantidad de material radiactivo se llama actividad de la muestra y depende tanto del número de núcleos radiactivos que quedan como de la vida media. La unidad para medir actividad ha sido tradicionalmente el Curie. Un Curie es igual a 37 mil millones de decaimientos por segundo, una cantidad bastante alta comparada con cualquier situación normal. Por lo general en un laboratorio se trabaja con muestras cuya actividad es de micro o milicuries, es decir millonésimas o milésimas de Curie.

A medida que pasa el tiempo van quedando menos núcleos radiactivos en una muestra, de modo que la actividad disminuye. La figura 1.6 muestra una gráfica de la variación de la cantidad de núcleos radiactivos de cobalto-60 y de su actividad a medida que transcurre el tiempo desde su formación (este núcleo radiactivo se produce rutinariamente en un reactor). Hemos supuesto que al inicio había un gramo de cobalto-60 que, aunque pudiera pensarse que es una masa pequeña, posee una actividad muy elevada (más de 1000 Curies), tal como se aprecia en la figura. La vida media del cobalto-60 es aproximadamente de 5 años, y al decaer se transforma en el núcleo de níquel-60 (Brandan, 1986).

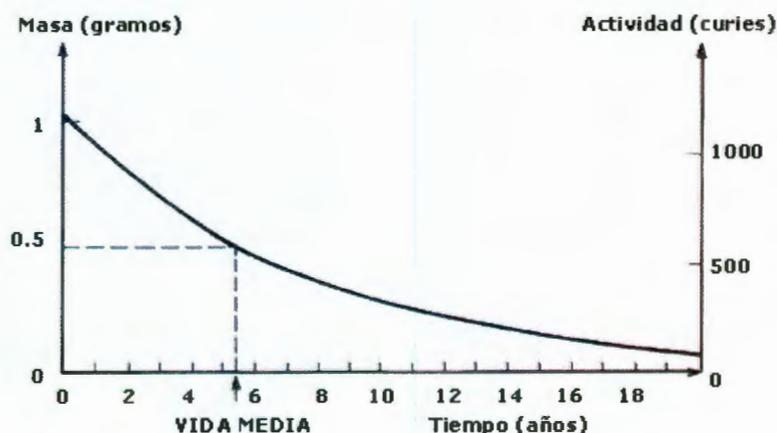


Figura 1.6. Disminución de la masa de un gramo de cobalto-60 a medida que transcurre el tiempo. En la escala del lado derecho se puede leer la variación de la actividad de la muestra.

1.7.1. Aceleradores y tubos de rayos X.

A menudo sucede que la energía de la radiación emitida por los núcleos radiactivos no es suficientemente alta para algún uso particular, por lo cual es necesario acelerarlos. Las máquinas que, usando combinaciones de campos eléctricos y magnéticos, aumentan la velocidad de las partículas para así incrementar su energía cinética se llaman aceleradores y fueron originalmente diseñados y construidos (desde los años 30) para realizar experimentos de física nuclear básica. Hoy en día los aceleradores de vanguardia en la investigación miden varios kilómetros de largo y entregan a los núcleos energías que son un millón de veces mayores que aquéllas de los decaimientos radiactivos.

Existe un tipo de acelerador muy sencillo y relativamente poco costoso que es el más usado en el mundo. Cualquier hospital o clínica tiene al menos uno: el tubo de rayos X. Este equipo acelera electrones dentro de un tubo de vidrio al vacío, usando una diferencia de voltaje de cientos de miles de volts para hacerlos chocar contra un trozo de material pesado (tungsteno o cobre montado sobre tungsteno) en su interior. Como consecuencia de la colisión la energía de los electrones se transforma en radiación electromagnética que sale del tubo. Esta radiación son los rayos X descubiertos por Roentgen. Después de salir del tubo los rayos X continúan viajando en línea recta por el aire hasta encontrar algún obstáculo ante el cual los rayos X pueden resultar desviados, reflejados o absorbidos. Tal como se explica en un capítulo posterior, las imágenes radiográficas (radiografías) conocidas por todos se producen aprovechando las propiedades de absorción que presentan diferentes componentes de nuestro cuerpo ante los rayos X.

El linac es un tipo de acelerador construido originalmente para estudiar problemas de física nuclear y que en la actualidad se usa en hospitales. Acelera electrones a altas energías (los electrones viajan prácticamente a la velocidad de la luz en su interior) y se utilizan, ya sea directamente en el exterior del linac para irradiar al paciente con electrones o bien, después de chocar contra un blanco interior y producir radiación electromagnética de alta energía. Ambas modalidades constituyen hoy técnicas de radioterapia de uso cada vez más extendido.

Fuentes radiactivas y aceleradores (incluidos los tubos de rayos X) son las herramientas de que disponemos para obtener radiación para usos en medicina. No es posible utilizar las fuentes naturales (que serán descritas en el próximo capítulo) pues, por un lado, son demasiado débiles, y por otro, imposibles de controlar a voluntad. Es útil recordar que una fuente radiactiva siempre emite radiación (no se puede apagar), mientras que el tubo de rayos X u otro acelerador sólo la emiten mientras están conectados. (Brandan,1986; Atam, 1956).

1.7.2. Dosis

En general, la radiación penetra cierta distancia del medio y le entrega parte, o incluso toda su energía inicial. Cuando el medio irradiado es un sistema vivo, el efecto que una cantidad cualquiera de radiación produzca dependerá principalmente de la cantidad de energía que la radiación deposite en el organismo irradiado.

La dosis absorbida mide la energía depositada en cada gramo de materia irradiada. La unidad más conocida es el rad y corresponde a 100 ergs depositados en un gramo de materia. La cantidad de energía contenida en 100 ergs es sumamente pequeña dentro de la escala de nuestra vida cotidiana. Por ejemplo, si medimos la energía calorífica que le llega del Sol a un cuadrado de un centímetro de lado sobre nuestra piel, la energía recibida cada segundo es diez mil veces mayor que la energía de 100 ergs. Esta comparación indica que la energía que se deposita en un gramo de materia al ser irradiada con una dosis de un rad es muy pequeña. Sin embargo, dentro de una escala molecular o celular, la dosis de un rad puede tener consecuencias importantes.

Para evaluar de modo intuitivo si una dosis puede causar un efecto grande o pequeño es útil saber que, en un extremo, si una persona se expone de cuerpo entero a una irradiación de 600 rads, es probable que muera, mientras que en el otro extremo, todos los seres humanos recibimos cada año unas dos décimas de rad (0.2 rad) que provienen de la radiación natural que existe en nuestro planeta (Brandan,1986; Atam, 1956). Esto se ilustra esquemáticamente en la figura 1.7.

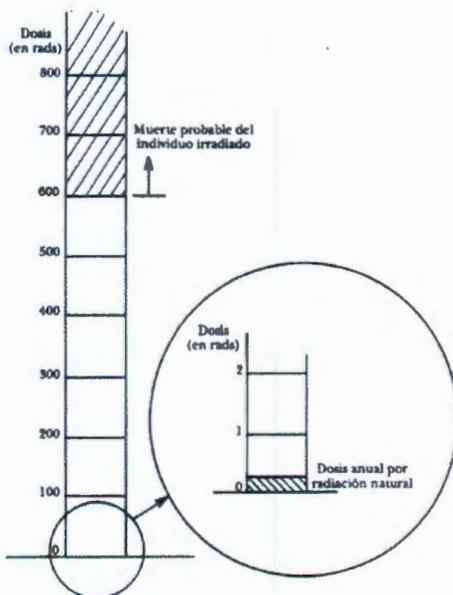


Figura 1.7. Escala de dosis. Valores inferiores a un rad se consideran como dosis bajas. Dosis de cientos de rads se consideran altas.

Debido precisamente a que es mucho más común recibir dosis inferiores a un rad que dosis superiores, el milirad (una milésima de rad) es una unidad de uso corriente. Existe una nueva unidad para medir dosis absorbida: el Gray, igual a 100 rads. Debido al uso ya tan generalizado del rad, en vez de medir en Grays se ha seguido midiendo en rads, sólo que ahora se les llama "centiGrays". En este libro usaremos rads. La dosis absorbida se mide con instrumentos llamados dosímetros.

El estudio de los efectos biológicos de la radiación se inició (y aún continúa) irradiando cultivos celulares con diferentes tipos de radiación. Al contar cuántas células del cultivo habían sido capaces de sobrevivir a la irradiación, fue evidente que iguales dosis de radiación diferente no producían los mismos efectos biológicos. Un rad de rayos X no causa el mismo efecto biológico que un rad de partículas alfa. Como las diferentes eficiencias biológicas son difíciles de determinar pues dependen del tipo de radiación, de su energía, y del efecto biológico en consideración, se han definido factores de efectividad biológica para cada tipo de partícula. El equivalente de dosis es la dosis absorbida por el organismo multiplicada por el factor de efectividad biológica apropiado al tipo de partícula que constituye la radiación. La unidad de uso común es el rem (ver figura

1.8). Un rem de rayos X causa el mismo efecto biológico que un rem de partículas alfa o de neutrones. (Brandan,1986; Atam, 1956).

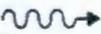
rayos-X y rayos gamma		1 rad= 1 rem
protones		1 rad= 10 rem
Partículas alfa		1 rad= 20 rem

Figura 1.8. Equivalencia entre el rad y el rem para diferentes tipos de radiación.

En el campo de la protección radiológica lo importante son los efectos biológicos que se desea evitar y, por eso, los valores máximos establecidos son límites para el equivalente de dosis y están dados en rems. Se usará milirem (una milésima de rem) en el capítulo próximo, al referirse a los niveles de radiación presentes en la Tierra hoy en día. Para los rayos X y rayos gamma el factor de efectividad biológica vale uno, por lo que para estas radiaciones electromagnéticas, un rem es igual a un rad. Para la radiación de partículas alfa o neutrones, los factores son mayores que uno, y en estos casos, el efecto biológico causado por un rem se logra con dosis absorbidas menores que un rad. (Esto indica que los neutrones y las partículas alfa son más "efectivos" que los rayos X y gamma en causar daño biológico). Existe una nueva unidad equivalente de dosis, el Sievert, igual a 100 rems. Es una unidad tan grande para los usos normales en protección radiológica, que se usa su submúltiplo, el microSievert, una millonésima de Sievert (Brandan,1986; Atam, 1956).

1.8. Termoluminiscencia.

La luminiscencia ha sido estudiada por muchos científicos a través de los años. En un artículo registrado ante la Royal Society el 28 de octubre de 1663, Robert Boyle relata las observaciones que realizó la noche anterior acerca del resplandor de un diamante en la oscuridad. Este fue el primer reporte de la termoluminiscencia (TL), la cual es exhibida por muchos minerales y su intensidad varía en función de la composición de cada uno. La emisión de la luz ocurre esencialmente cuando una sustancia se calienta. Esta emisión de luz representa la energía liberada que ha sido retenida en la red cristalina del mineral, dicha energía es emitida por los electrones que habían sido atrapados en los defectos de la red cristalina por efecto de la radiación. Al calentar el material, por ejemplo, los electrones atrapados en los defectos son excitados y expulsados de las trampas o defectos de la red para después recombinarse con agujeros emitiendo luz.

No fue sino hasta principios de los años 40 en que, con la llegada del tubo fotomultiplicador (TFM), la TL fue considerada como la única herramienta para la identificación de minerales para usos geológicos, siendo por lo tanto el estudio del fenómeno, de interés en Física y Química. Después, a principios de los años 50, este método se usó para dosimetría de la radiación ionizante (Artken, 1985 Azorín, 1990).

1.8.1. Aspectos teóricos de termoluminiscencia.

La luminiscencia se presenta en materiales inorgánicos y orgánicos. En los primeros la luminiscencia se debe principalmente a la formación de electrones libres y agujeros, mientras que en los orgánicos a la formación de radicales libres. En algunos casos se emite luz solamente mientras se mantiene la excitación, fenómeno que se conoce como fluorescencia, con una duración aproximada de 10-8 segundos; y en otros, la luz persiste cuando se elimina la excitación, fenómeno que se conoce como fosforescencia, con una duración mucho mayor. Estos dos fenómenos tienen similitud con el fenómeno de termoluminiscencia (TL); ya que

tienen el mismo origen y solo difieren en la manera en que se libera la energía que les fue impartida.

Los detalles del mecanismo por medio del cual se lleva a cabo el fenómeno de termoluminiscencia (TL) en algún mineral dado no son del todo conocidos, en general se tiene conocimiento de esto solamente para cristales crecidos en el laboratorio con un estricto control en la adición de las impurezas. Esto se debe a que la TL es fuertemente dependiente de la mínima variación del contenido de éstas, así como del historial térmico al que son sometidos los minerales (Artken, 1985; Azorín, 1990; Anaya, 2002).

Los minerales tienen diferente comportamiento ante la radiación, por lo que para el mismo mineral, cada muestra debe ser calibrada individualmente en función de su sensibilidad ya que ésta puede ser influenciada por el contenido real de impurezas de cada muestra. El fenómeno de TL puede ser discutido ampliamente en términos de un modelo simple, el cual se basa en el modelo del cristal iónico como se muestra en la Fig. 1. 9.

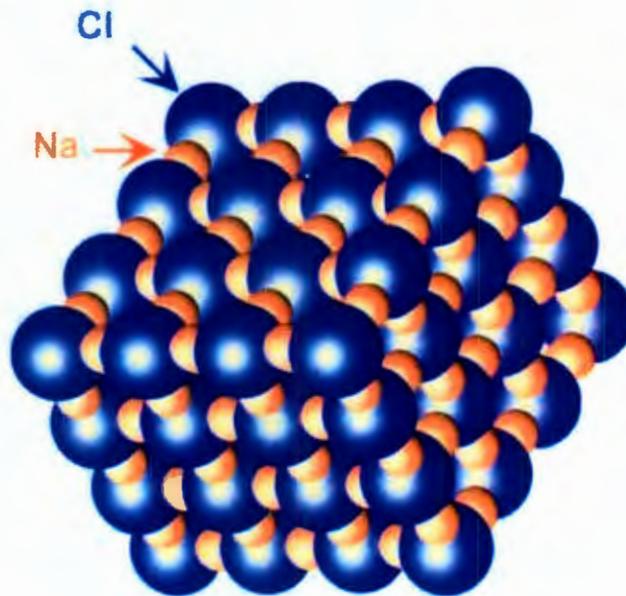


Fig. 1.9. Representación tridimensional de un cristal perfecto.

El fenómeno de TL también se manifiesta en otros materiales tales como sólidos covalentes, vidrios, etc., mientras que en los metales no se presenta. Un cristal iónico, como el carbonato de calcio o el cloruro de sodio por ejemplo, consiste de una red cristalina de iones positivos y negativos. En un sólido cristalino perfecto, los átomos ocupan posiciones ordenadas en una estructura reticular periódica, sin embargo pueden tener defectos en su orden regular causados por impurezas o por efectos de la radiación nuclear. Existen muchos tipos de defectos de los cuales, los más comunes se deben a la ausencia de un ion negativo, llamada vacancia. Esta actúa como una trampa de un electrón debido al déficit local de carga negativa o exceso de carga positiva, atrayendo a un electrón que pase cerca de dicha trampa. Generalmente los electrones que pueden pasar cerca de las trampas y ser atrapados por éstas son aquellos que han sido sacados de su átomo por efectos de la radiación nuclear, este proceso incrementa la señal TL (Azorín, 1985; Azorín, 1990; Anaya, 2002).

Una vez que el electrón se encuentra dentro de la trampa, permanece dentro de ella hasta que es expulsado por la vibración de la red. Cuando se incrementa la temperatura estas vibraciones son muy fuertes y la probabilidad de expulsión se incrementa rápidamente en un intervalo corto de temperatura. Un electrón expulsado puede tener diferentes destinos; puede ser atrapado otra vez y expulsado, puede ser atrapado en diferentes tipos de trampas más profundas de donde difícilmente podrá salir con pequeñas vibraciones de la red, o bien puede combinarse con un ion que haya perdido previamente un electrón. Esta recombinación puede ser de dos formas: radiativa, es decir con emisión de luz o no radiativa. Estos iones o imperfecciones son lo que se conoce como centros luminiscentes y la luz emitida por éstos se conoce como termoluminiscencia. En su mayoría los centros luminiscentes son un tipo particular de defectos causados por impurezas tales como Ag^{2+} , Mn^{2+} o, Mg^{2+} por ejemplo, como se muestra en la Fig. 1.10. Los electrones expulsados tienen la posibilidad de encontrar todo tipo de defectos o centros luminiscentes presentes en el cristal. Normalmente la luz emitida es característica del tipo de impureza, así por ejemplo la plata emite luz azul/violeta, el manganeso emite luz naranja, etc. Sin embargo, cuando las

impurezas forman diferentes arreglos dentro de la red cristalina el color de la luz puede ser modificado (Mendoza-Anaya, 2002; Gonzáles,1995).

Existe un tiempo de vida finito para un electrón que ha sido capturado en una trampa. A temperatura ambiente también existe la posibilidad de escape del electrón (desvanecimiento). La vida puede ser tan pequeña o tan grande como millones de años. En un cristal hay diferentes tipos de trampas cada una con su temperatura característica, las más profundas requerirán de mayor temperatura para ser desocupadas por los electrones. Para las de menor profundidad el tiempo de vida del electrón dentro de la trampa puede ser de solo una hora o menos, con un pico TL por debajo de los 100°C. (Gonzáles,1999;Anaya 2002, Horowitz,1984).

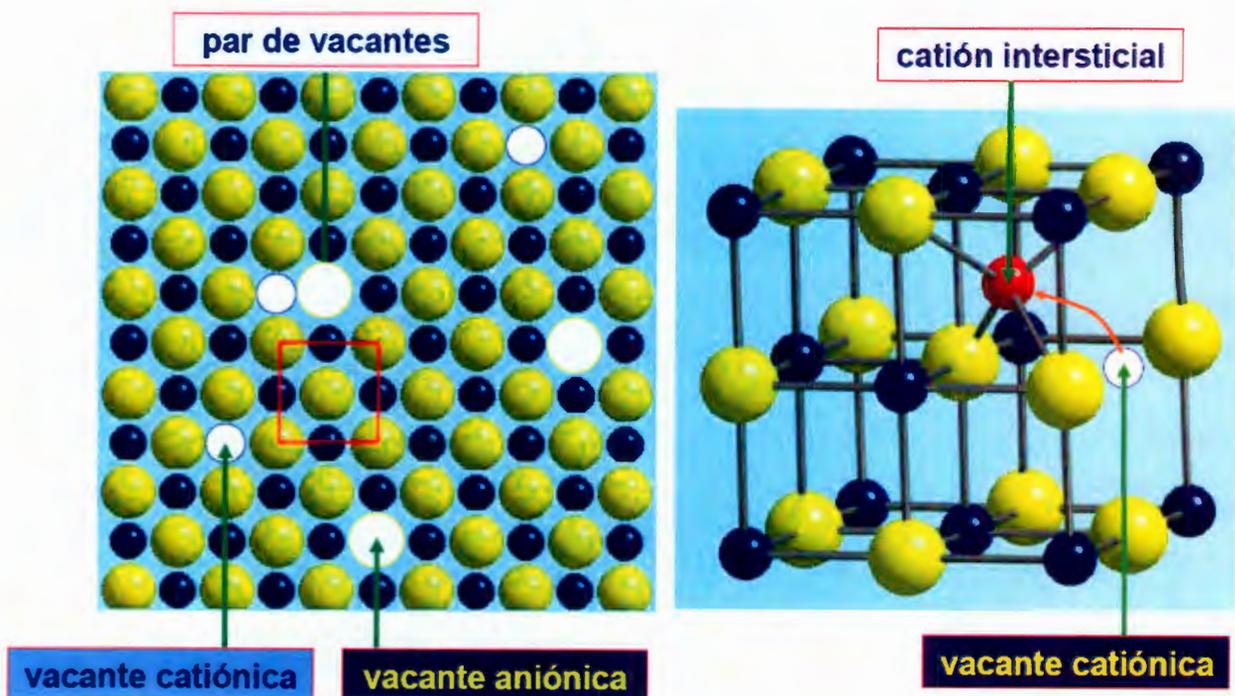


Fig. 1.10. Defectos puntuales en un cristal.

1.8.2 Diagrama de niveles de energía.

A la fecha, no hay teoría que explique completamente el fenómeno de TL. Sin embargo, varios modelos tratan de explicarlo a partir de tres elementos principales: los centros de recombinación, los entes móviles o portadores de carga y las trampas(14). Además se usa el modelo de bandas del sólido respecto a sus estados electrónicos de energía. Se supone que en la banda prohibida existen estados excitados de energía que tienen una vida media relativamente grande (estados metaestables) y que son producidos por los defectos de la red cristalina del material, dichos estados pueden funcionar como trampas o centros de color.

Al interaccionar la radiación nuclear con el sólido, se puede proporcionar la energía suficiente para crear los entes móviles; es decir, los electrones y los agujeros. Los primeros son transferidos de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), mientras que los agujeros quedan en la banda de valencia al ocurrir la transferencia de los electrones, como se muestra en la Fig. 1.11.

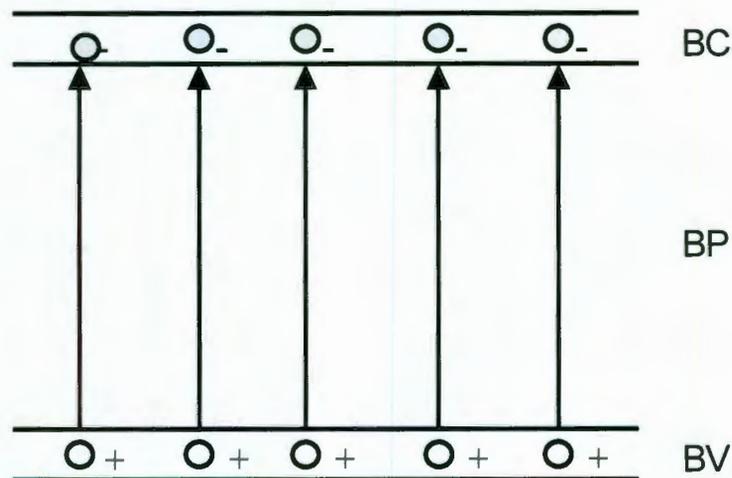
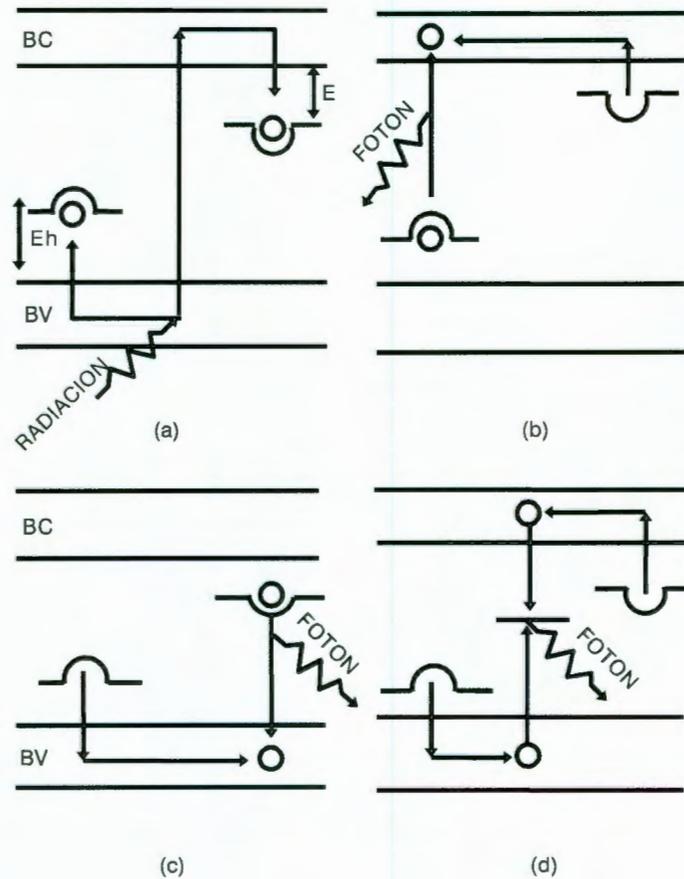


Fig. 1.11. Formación de entes móviles o portadores de carga.

Estos portadores de carga (electrones y agujeros) viajan por el cristal hasta que se recombinan o bien son atrapados en estados metaestables de energía, asociados con los defectos del material, tal como se muestran en la Fig.

1.12.a. Posteriormente, durante el calentamiento del sólido irradiado, los electrones y los agujeros son liberados de sus trampas para viajar por el cristal, hasta que se recombinan emitiendo un fotón de luz visible como se muestra en las Figs. 1.11 b, c y d.



BV banda de valencia, BC banda de conducción

Fig. 1.12. Diagrama de bandas de energía, a) Exposición del cristal a la radiación, b), c) y d) Calentamiento del cristal.

1.8.3. Formación de la curva TL.

El proceso de emisión luminosa durante el calentamiento del cristal implica la desocupación de las trampas en éste, por lo que la probabilidad de desocupación de las trampas a temperaturas bajas es despreciable, ya que los

portadores de carga no tienen la energía cinética suficiente para escapar del pozo de potencial.

Por lo tanto a medida que aumenta la temperatura, la probabilidad de desocupación de las trampas es mayor. Durante cierto intervalo de temperatura, una fracción de los portadores de carga liberados se dirige hacia los centros de recombinación haciendo que disminuya la población de portadores de carga atrapados, por lo que la intensidad de luz emitida alcanza un máximo dando origen a un patrón de luminiscencia en función de la temperatura llamado curva TL.

Es común que un cristal tenga más de un tipo de trampas, por lo que este proceso se repite para cada grupo de ellas, dando lugar a varios puntos de máxima intensidad de emisión luminosa en la curva TL, los cuales se conocen comúnmente como picos TL. En la Fig. 1.13. Se muestran algunas curvas TL del LiF:Mg, Cu, P preparado en el Laboratorio de desarrollo de Dosímetros TL del ININ. Cada pico está caracterizado por la temperatura a la cual se presenta la máxima intensidad de la emisión, por la energía de activación o profundidad de la trampa (E) y por el factor pre exponencial o factor de frecuencia (s). (Mendoza-Anaya, 2002; Gonzáles, 1995; Gonzáles, 1999).

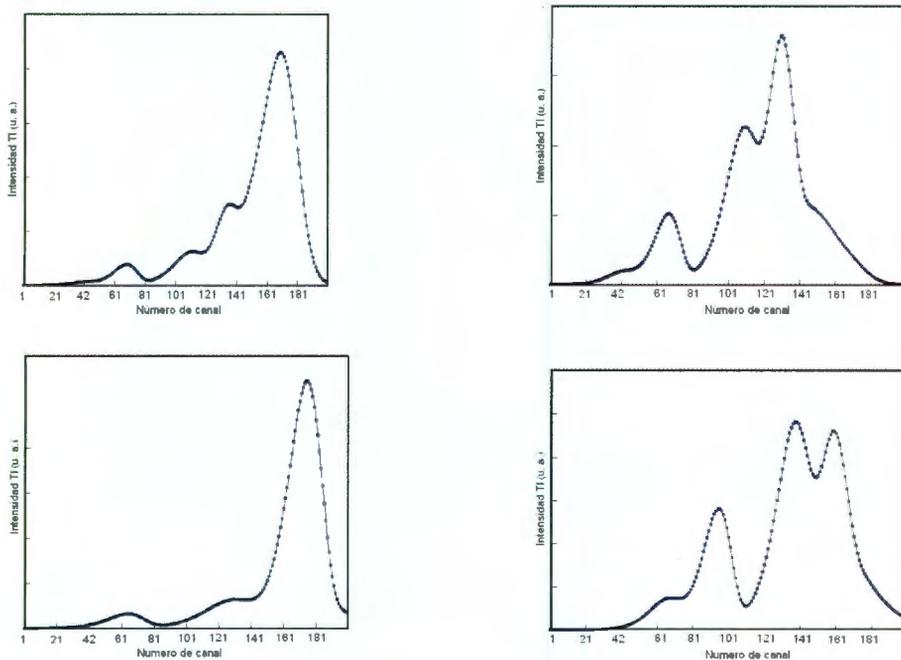


Fig. 1.13. Curvas TL de LiF:Mg, Cu, P tratado a diferentes temperaturas.

1.8.4. Desvanecimiento de la señal TL.

La relación establecida entre las energías de activación o profundidades de las trampas, la estabilidad de las mismas y la temperatura de liberación, involucra consideraciones de carácter vibracional entre los entes móviles y la red cristalina, esto se basa en el hecho de que los minerales una vez excitados no permanecen en tal estado, sino que tienden a perder cierta cantidad de información TL con el transcurso del tiempo, sin que haya necesidad de aplicarles algún tipo de energía. A la información perdida de esta forma se le conoce como desvanecimiento TL (fading), es característico de cada material y está relacionado con el tiempo de vida media de los picos TL.

Una curva TL es normalmente una prolongación continua, aunque en realidad está compuesta de varios picos sobrepuestos. Para un tipo dado de trampas de electrones, la curva TL presenta varios picos que van a depender de la forma en que los electrones fueron atrapados, así por ejemplo, para trampas profundas el grado de vibración térmica de la red cristalina requerida para la liberación de los electrones es mayor que para las trampas poco profundas.

El tiempo de vida de los electrones en trampas profundas es mayor que para los electrones capturados en trampas superficiales. Esto explica la ausencia de picos TL por debajo de 200°C en muestras geológicas y arqueológicas (González, 1995; González, 1999).

1.8.5. TL espuria.

Este tipo de termoluminiscencia se presenta en muestras que no han sido irradiadas con ninguna fuente, una de las posibles causas es la quimioluminiscencia, al ocurrir algunos cambios térmicamente estimulados o algunos cambios de fase, por ejemplo cuando la aragonita pasa a calcita. Otra causa es la llamada tribo-termoluminiscencia, al ocurrir agitación o vibración entre los granos de la muestra. Para suprimir la TL de muestras no irradiadas (TL

espuria), es esencialmente importante realizar las lecturas de las muestras en atmósfera inerte. Esto se logra con un flujo de nitrógeno o argón, con un contenido de impurezas como oxígeno y agua en pocas partes por millón (ppm). La presencia de trazas de aire en la cámara de calentamiento de la muestra puede incrementar fuertemente la señal TL, dicha contribución no corresponderá a la TL verdadera inducida por la radiación. También en condiciones severas de humedad, es conveniente contar con un buen desecante tal como el pentóxido de fósforo.(Gonzáles,1995; Gonzáles,1999).

1.8.6. Respuesta TL en función de la dosis.

La respuesta TL de cualquier mineral que presente este fenómeno, comprende por lo general cuatro regiones: supralineal, lineal, sublineal y de saturación, como se muestra en la Fig. 14. La región lineal es la más importante ya que en ella se realizan las mediciones con la máxima precisión. Esta zona está limitada por los fenómenos generadores de señales espurias mencionadas anteriormente, los cuales alteran las mediciones reales. Para fines prácticos, se recomienda utilizar la región lineal de respuesta TL del material en cuestión.

En la región de supralinealidad, la sensibilidad de muchos materiales TL se incrementa con la dosis pero también se puede observar a bajas dosis, como ocurre en los minerales de las muestras arqueológicas. El origen de este fenómeno aún no está bien determinado y puede ser diferente según el material considerado. Si bien la sensibilidad del material es mayor en la zona de supralinealidad, la precisión de las mediciones es menor a la que se obtiene en la zona lineal. Esto se debe a la necesidad de introducir algún factor de corrección, el cual genera errores suplementarios y que varían considerablemente con la transferencia lineal de energía de la radiación.

La zona de sublinealidad se presenta por la inversión de la sensibilidad, ésta antecede a la zona saturación, donde todas las trampas están ocupadas. En la zona de saturación se presenta coloración de los cristales y ocurre la destrucción

de ciertos elementos de la estructura cristalina por efecto de la radiación. Generalmente los materiales que se han irradiado hasta los niveles de saturación son dañados irreversiblemente en la mayoría de sus propiedades TL (Anaya,2002;Gonzáles,1995; Gonzáles,1999, Azorín 1999).

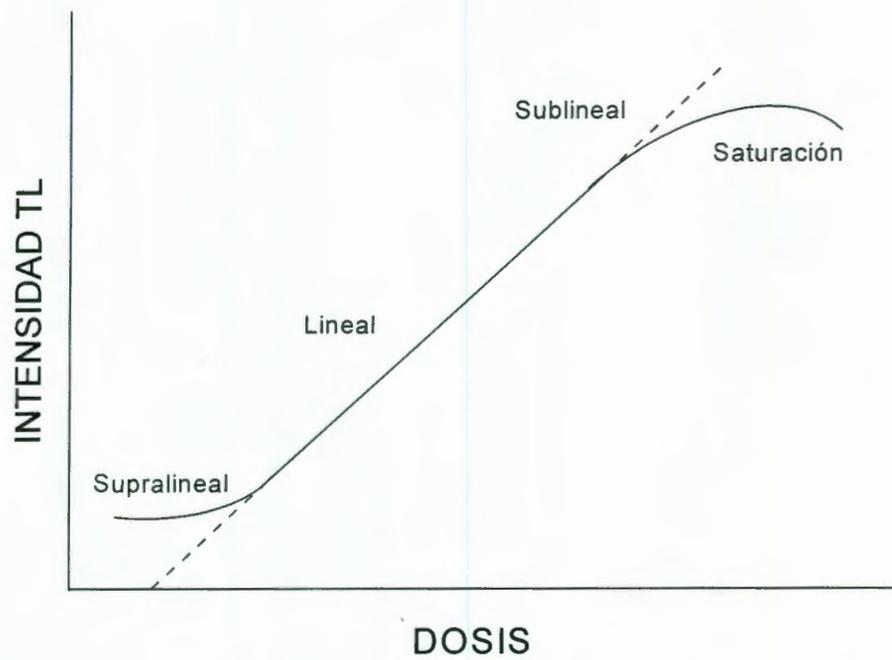


Fig. 1.14. Respuesta TL en función de la dosis.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

Este capítulo presenta los detalles del procedimiento llevado a cabo en el desarrollo de cada una de las etapas de esta investigación, así como la descripción de las técnicas utilizadas en la caracterización.

2.1. Síntesis de circonia y circonia sulfatada a partir de un carbonato amoniado de circonio.

Como precursor de circonia se partió de carbonato de circonio, una pasta blanca, cuyo nombre comercial es carbonato básico de circonio o carbonato de circonio hidratado (Magnesium Electrón Inc.), con 40 % de compuestos de circonio en forma de óxido y 7 % de CO₂.

Se preparó un sol de zirconio de acuerdo a la reacción 2.1:



Se pesaron 616.9 gramos de carbonato de circonio y se colocaron en un matraz esférico de un litro, posteriormente se ajusta el pH a 9.5 con NH₄OH 1.58 M (aproximadamente 1262 ml). La solución se mantiene a reflujo por un periodo de 24 horas a una temperatura de 80 °C, tal y como se describe en el diagrama de flujo de la figura 2.1. Finalmente se obtiene una solución acuosa de carbonato amoniado de circonio – CAC (NH₄)₂Zr(OH)₂(CO₃)₂. El tamaño del sol, se determinó por la técnica de dispersión de luz dinámica en un equipo de la marca Brookhaven instruments, modelo 9000.

Por envejecimiento a temperatura ambiente de la solución de CAC, hay desprendimiento de agua y amonio con el consecuente aumento en la viscosidad, después de una semana se obtiene un sólido transparente constituido básicamente de carbonato de circonio (ver figura 2.2).

El sólido fue analizado térmicamente en un equipo SDT 2960 TA Instruments en el rango de 50 a 1100 °C.

Para obtener la circonia, una serie de muestras del sólido envejecido se calcinaron a una temperatura de 300, 450, 600 y 800°C por 1 h y fueron analizadas por difracción de rayos X.

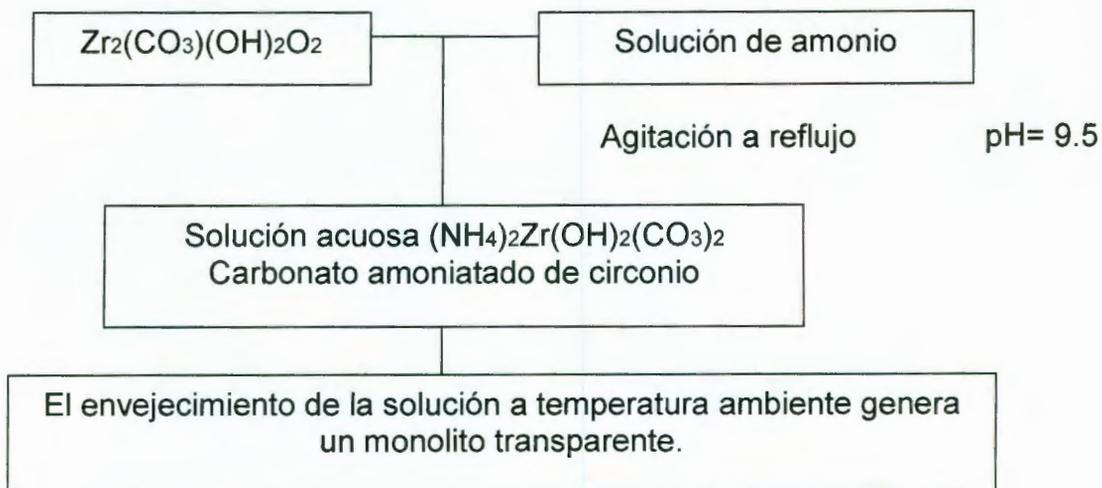


Figura 2.1 Síntesis de carbonato amoniado de circonio.



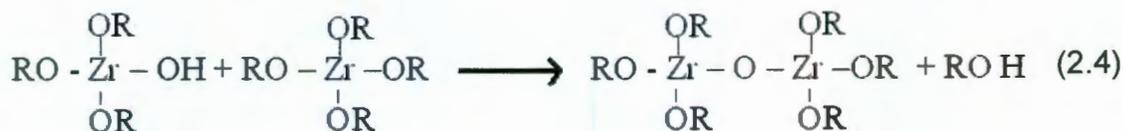
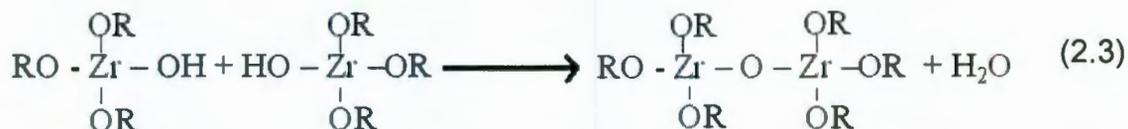
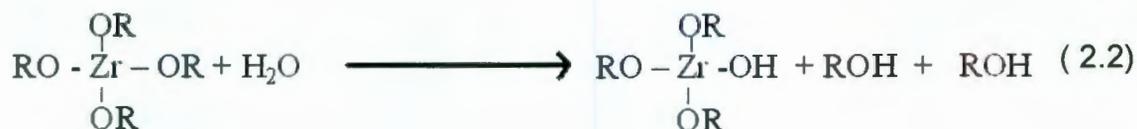
Figura 2.2. Sólido transparente obtenido a partir de carbonato amoniado de circonio después de un mes de curado.

Para obtener circonia sulfatada a partir de CAC, se prepararon tres muestras de 50 ml de solución acuosa con 0.5, 1, 2 ml de ácido sulfúrico respectivamente y se vertieron lentamente en matraces con un contenido de 10 gramos de CAC cada uno. Durante el proceso hay desprendimiento de CO₂. Esta serie de sólidos se filtraron y secaron a una temperatura de 60 °C por 24 horas, etiquetándose como CSC0, CSC1, CSC2 y CSC3 para 0,1, 0.5 y 2 ml de ácido sulfúrico agregados respectivamente. Posteriormente, se calcinaron a una temperatura de 600 °C y analizados por difracción de rayos X.

La concentración de azufre se determinó por medio de espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

2.2. Síntesis de circonia y circonia sulfatada a partir de un alcóxido de circonio.

La literatura hace mención de la formación de geles de circonia, partiendo de un alcóxido de circonio (isopropóxido, n-propóxido, o n-butóxido de circonio), aunque los mejores resultados parten del n-propóxido de circonio (Sánchez., 1990). Generalmente el alcóxido de circonio se acompaña de algún alcohol como solvente, entre los que se pueden mencionar el alcohol etílico, n-butanol, propanol, etc. El alcóxido de circonio se hidroliza y dependiendo de las cualidades que se requieren en el producto final (geles particulados o geles poliméricos), se agrega un ácido (acético, nítrico, etc.), para controlar la velocidad de la hidrólisis (Brinker., 1989, Livaje.,1998). La hidrólisis y condensación del n-propóxido de circonio, puede ser descrita por la siguiente secuencia de reacciones.



En donde R= C₃H₇.

En la ausencia de un ácido que controle la reacción, la hidrólisis (2.2) es más rápida que las reacciones de condensación (2.3 y 2.4) y consecuentemente, existe la agregación molecular de óxidos de circonio hidratados. Sin embargo, bajo condiciones cuidadosamente controladas, es posible formar intermediarios poliméricos (o sol), los cuales experimentan mayor polimerización hasta formar un gel (Brinker., 1989).

En el presente trabajo, la síntesis se llevó a cabo a partir de una solución de propóxido de circonio (Aldrich) y propanol con una relación en volumen de 0.5 a 10 respectivamente, manteniéndola en un matraz de tres bocas a temperatura de reflujo por 24 horas en constante agitación. Posteriormente, se agrega una solución de agua e hidróxido de amonio (relación 1 a 10 en volumen respectivamente) hasta fijar un pH de 9 y se dejó agitar por 2 horas más.

Por medio de este procedimiento el cual se resumen en un diagrama de flujo en la figura 2.3, se obtiene partículas submicrométricas. Las partículas son recuperadas con gran facilidad con ayuda de un filtro de vidrio microporoso y una bomba de vacío. Una vez filtrado el material, es secado en una estufa a una temperatura de 90 °C por 24 horas. Finalmente, una serie de muestras así obtenidas, se calcinaron a una temperatura de 300, 450, 600 y 700°C por 1 h y fueron analizados por difracción de rayos X.

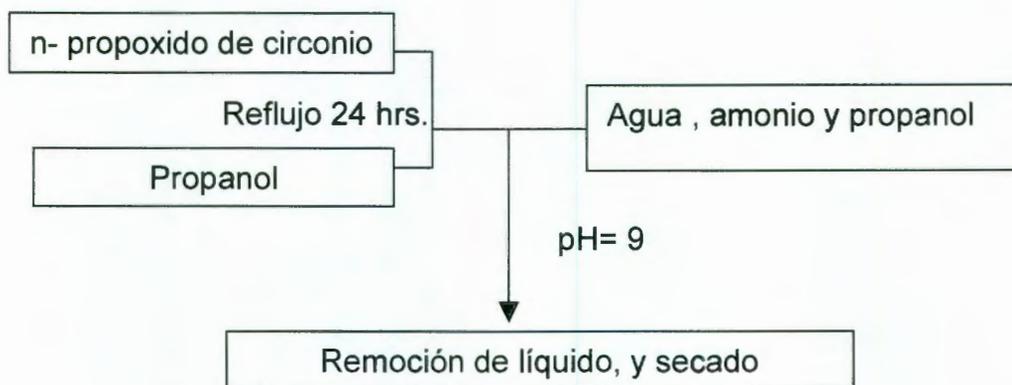


Figura 2.3. Síntesis de circonia a partir de n- propóxido de circonio.

Para sulfatar el polvo de circonia, se llevó a cabo un mojado convencional, en el cual, el polvo de circonia se mantuvo en contacto con una solución diluida de concentración apropiada de ácido sulfúrico para obtener una carga nominal de 2, 1.5 y 1% en peso de azufre para cada catalizador. La muestra se mantuvo en agitación continua a temperatura ambiente, con la finalidad de obtener una máxima distribución en la superficie del soporte. Posteriormente, se le da un tratamiento de 100 °C por 2 horas, para obtener un secado total.

De esta forma se prepararon tres muestras y fueron etiquetados como ZSC1, ZSC2 y ZSC3. Posteriormente, se calcinaron a una temperatura de 500 °C y fueron analizados por difracción de rayos X.

La concentración de azufre se determinó por medio de espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

2.3. Técnicas de caracterización.

2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .

Para analizar la morfología y composición química elemental de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-5900-LV, equipado con una sonda de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), marca Oxford. El análisis elemental se llevó a cabo con un voltaje de aceleración de 20 KV, formándose imágenes con la señal de electrones secundarios y retrodispersos, estando el microscopio en los modos de alto y bajo vacío, en los puntos seleccionados de cada muestra.

Sin mayor preparación, las muestras se montaron en portamuestras cilíndricos de aluminio, fijándolas con cinta de aluminio.

2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .

El análisis por microscopía electrónica de transmisión se llevó a cabo en un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2010. En este caso se depositó una gota diluida con agua de carbonato amoniado de circonio sobre una rejilla de cobre de malla 300.

2.3.3. Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (ATG)

Para observar el comportamiento con respecto a la temperatura del material obtenido por sol-gel y a partir del carbonato amoniado de circonio se utilizó un equipo SDT 2960 TA Instruments con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno.

2.3.4. Espectroscopia infrarroja.

Para determinar la presencia de grupos sulfatos, el material fue diluido con bromuro de potasio y analizado por espectroscopia infrarroja. Mediante el método de polvo se obtuvieron los espectros de infrarrojo en un espectrofotómetro NEXUS 670 FT-IR ESP. Nicolet en Modo de Reflectancia Difusa (DRIFT), con un detector AVATAR Diffuse Reflectance.

2.4 . Caracterización de los catalizadores.

La caracterización de materiales catalíticos es necesaria para correlacionar su comportamiento catalítico con la estructura del sólido. Actualmente se han desarrollado un gran número de técnicas modernas de análisis instrumental que sumadas a las técnicas tradicionales nos ayudan a comprender mejor el comportamiento del fenómeno catalítico. A continuación se detallan algunos conceptos básicos y la metodología de cada técnica para su mejor comprensión.

2.4.1. Área superficial (BET).

La importancia del área superficial en un sólido poroso tiene efecto muy pronunciado sobre la cantidad de gas absorbido, dispersión de la fase activa y por lo tanto en la actividad catalítica.

El cálculo del área superficial puede calcularse utilizando el modelo BET (Brunauer, Emmet y Teller), el cual describe la adsorción física de un gas sobre la superficie de un sólido. Aún cuando se basa en un modelo simple y con posibilidad de críticas, la teoría conduce a una expresión, la ecuación BET, la cual ha probado su éxito en la evaluación de áreas superficiales.

La determinación del área superficial de los sólidos se llevó a cabo en un equipo multitareas RIG-100, utilizando el método de un solo punto.

2.4.2. Actividad catalítica en función de la deshidratación del 2-propanol .

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido. En este caso, el óxido de circonio ó circonia, por si misma exhibe propiedades catalíticas. Sin embargo, y como se mencionó en los antecedentes, la incorporación de iones sulfatos en la superficie de la circonia, promueve un incremento en la actividad catalítica debido a la gran acidez generada por estos iones. Este fenómeno, ha revolucionado la investigación con miras a generar este tipo de catalizadores sólidos e ideas en beneficio de la industria química.

La aportación del presente trabajo en este sentido, radica en proponer un material económico y de fácil manejo a partir de carbonato de circonio para la síntesis de circonia sulfatada, mostrando así, su potencial aplicación en este campo.

En particular, la circonia se usa como catalizador en la síntesis de isobutano o metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno, hidrogenación de butadieno, isomerización de 1-buteno, y en la deshidratación de alcoholes, especialmente para la producción de olefinas a partir de 2-alcoholes.

Por lo anterior y para evaluar la actividad en función de la acidez de la circonia sulfatada, se consideró llevar a cabo una reacción modelo: La deshidratación del 2-propanol. La cuál es sensible a los sitios ácidos y/o básicos.

Dependiendo de la existencia de éstos, los productos pueden ser propeno principalmente y éter di-isopropílico cuando la reacción es catalizada por sitios ácidos como se puede ver en la figura 2.4; en cambio, en presencia de sitios básicos el producto principal es acetona (Chen, et al., 2001).

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio, con una temperatura de activación del catalizador de 400°C y una temperatura de reacción de 200 °C a presión atmosférica, usando N₂ como gas de arrastre a través de un saturador (2-

propanol) a una temperatura de 15 °C, el flujo se mantuvo constante en 2 l/h con una relación N₂/ 2-propanol de 5. El peso del catalizador por prueba fue de 0.1 g.

El análisis de los productos de reacción se realizó por cromatografía de gases en un cromatógrafo Perkin Elmer modelo 8410 acoplado al sistema de reacción.

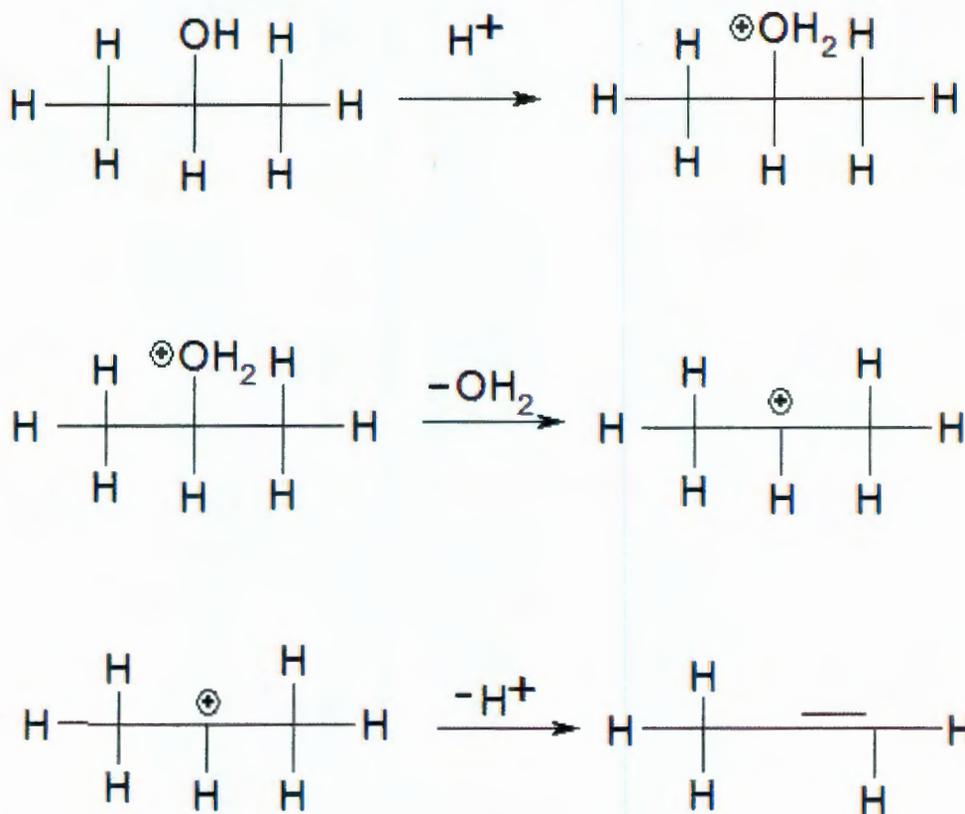


Figura 2.4. Deshidratación del 2-propanol (H_2SO_4 , 180 °C).

2.5. Lectura de la señal termoluminiscente (TL).

La lectura de la señal TL se llevó a cabo mediante un equipo de termoluminiscencia marca HARSHAW, modelo 4000, el cual está conformado por tres componentes principales; un instrumento para calentar al material TL, un instrumento para la detección de la luz emitida por el material TL y un instrumento de registro.

Al igual que en la mayoría de los casos de sistemas de lectores TL, éste se encuentra acoplado a una computadora, por lo tanto cuenta con un software correspondiente para ajustar los parámetros de lectura tales como: etapa de precalentamiento, para la eliminación de picos indeseables; etapa de lectura, intervalo de integración de la señal TL en la región de interés; etapa de borrado (annealing), esta etapa es opcional ya que es más confiable dar el trabajo estándar de borrado correspondiente para cada tipo de material TL, después de cada exposición a la radiación. Algunos otros parámetros de interés son: el tiempo de adquisición de la lectura, la tasa de calentamiento, etc. En este trabajo, las condiciones de operación fueron: precalentamiento a 30 °C, intervalo de integración de la señal TL entre 50 y 300 °C, con una razón de calentamiento constante de 10 °C/s en atmósfera de nitrógeno y tiempo de adquisición de 30 segundos.

i) Preparación de pastillas.

Las muestras de circonia fueron molidas en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de grano homogéneo. Con el polvo obtenido se preparó una mezcla de circonia y teflón en una proporción de 4 partes de teflón por 3 partes de circonia, la mezcla se llevó a cabo en un crisol previamente sometido al contacto de nitrógeno líquido. Con esta mezcla se prepararon pastillas de 5.0 mm de diámetro y aproximadamente 0.1 mm de espesor utilizando una prensa hidráulica marca RIIC y una matriz de acero inoxidable. El teflón se utilizó como material aglutinante para dar mayor consistencia a las pastillas, dado que con la circonia sola se fracturaban fácilmente las pastillas.

ii) Irradiación con UV.

Para excitar las pastillas de circonia con radiación ultravioleta se utilizó una luz UV proveniente de una lámpara operando a 20 W, la cual suministra un haz de luz de longitud de onda centrada en 240 nm.

La irradiación con luz ultravioleta se efectúa en un cuarto oscuro para evitar la caída de la señal TL del material. Los datos obtenidos se procesan en una computadora para generar curvas TL de las muestras a diferentes dosis de irradiación UV.

iii) Irradiación con rayos gamma.

La irradiación se realizó con una fuente de Cobalto-60 (^{60}Co) que decae emitiendo rayos gamma de 1.31 MeV, con una vida media de 5.3 años y con razón de dosis de 0.59 Gy/min. La fuente de ^{60}Co se encuentra en un contenedor de plomo que tiene una apertura en la parte superior, por donde desciende la muestra hasta aproximarse a la fuente iniciándose así la irradiación: El deposito que contiene la fuente se le conoce como Gamacel, diseñado y construido en Canadá e instalado en el ININ. La dosis de la radiación se varió con el tiempo de exposición a la radiación, cubriendo un intervalo de 4.16 a 100 Gy.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por la diversidad de los resultados obtenidos en el presente trabajo y para su mejor entendimiento, se presentan los resultados en el siguiente orden:

- i) Caracterización de circonia y circonia sulfatada obtenida a partir de carbonato amoniado de circonio (CAC).

- ii) Caracterización de circonia y circonia sulfatada obtenida a partir de propóxido de circonio.

- iii) Comportamiento catalítico de la circonia sulfatada en la deshidratación del 2-propanol.

- iv) Caracterización termoluminiscente de circonia sulfatada.

3.1. Características del carbonato amoniado de circonio (CAC).

A partir del procedimiento indicado en la sección 2.1, se obtiene una solución acuosa al 20 % de carbonato amoniado de circonio $((\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2)$, con un pH de 9 y con una viscosidad de 5 cp.

De acuerdo a estudios realizados por la técnica de dispersión de luz dinámica, el tamaño de partícula promedio de esta solución coloidal resultó en 4 nm.

Esta solución es estable a temperatura ambiente, siempre y cuando se mantenga en un envase herméticamente cerrado, de lo contrario, hay desprendimiento de amoníaco y de agua por evaporación. En estas condiciones, y si el envejecimiento se realiza con una evaporación lenta, un monolito transparente se puede llegar a obtener.

Esta solución contiene un complejo de circonio (tetrámero) que polimeriza para formar un complejo polimérico (como se muestra en la figura 3.1), este material puede ser aprovechado para preparar una gran diversidad de nuevos materiales a base de circonia (Afanasiev , 2002).

Incluso es posible utilizarlo para modificar materiales que contengan grupos carboxílicos tal y como se presenta en la figura 3.2 ó grupos hidroxilo como se ilustra en la figura 3.3.

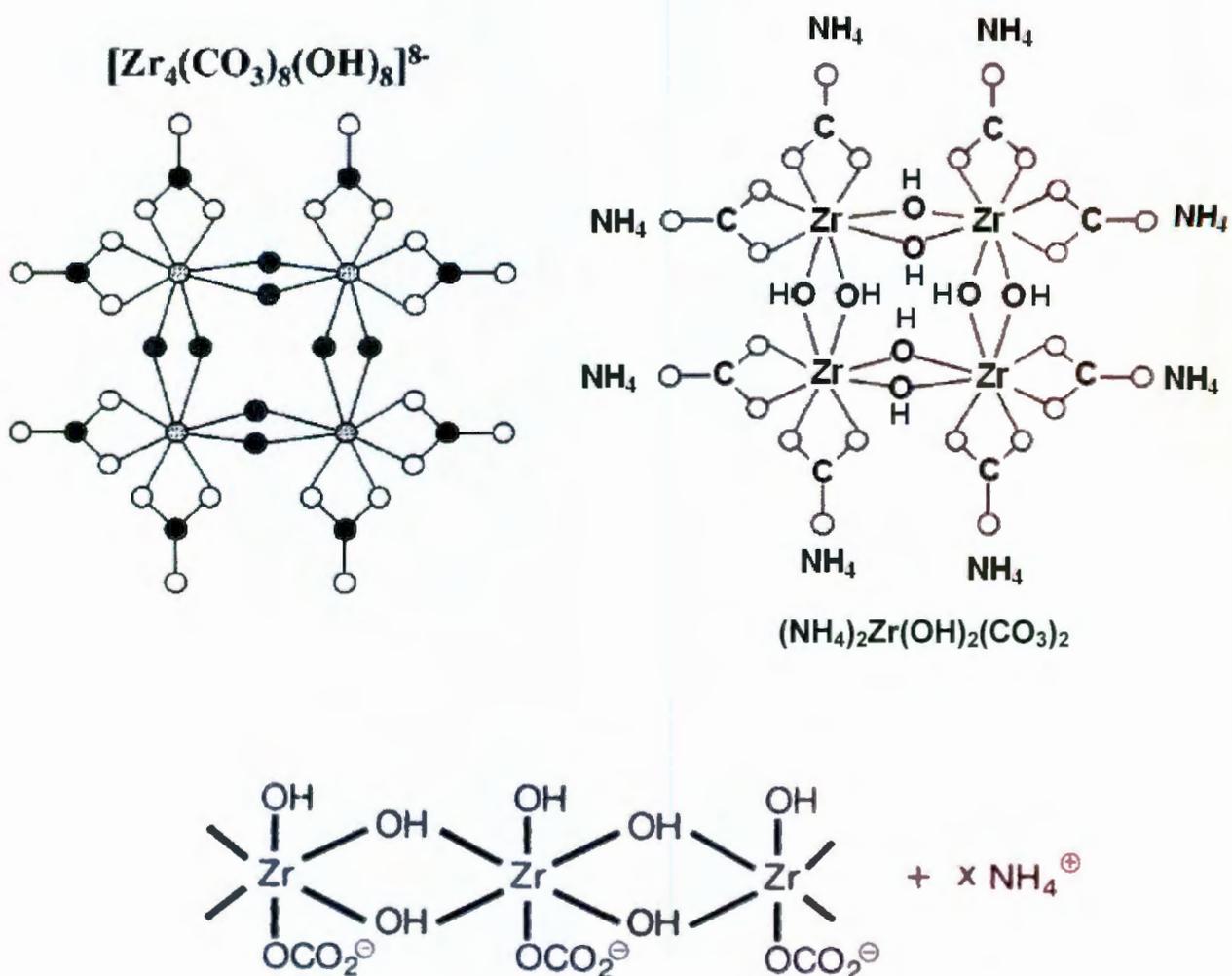


Figura 3.1. Estructuras propuestas del carbonato amoniado de circonio.

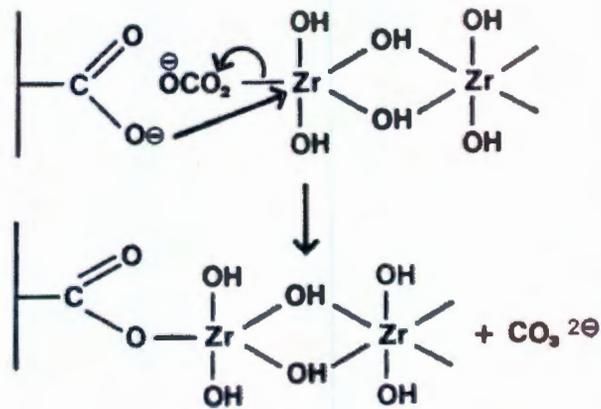


Figura 3.2. Mecanismo de enlace del carbonato amoniado de circonia con grupos carboxílicos (Afanasiev , 2002).

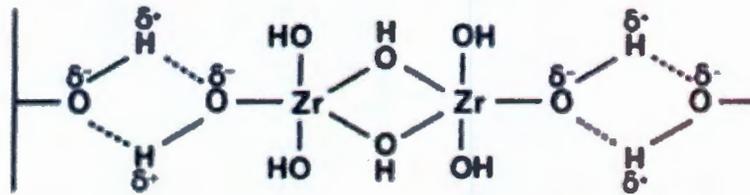


Figura 3.3. Mecanismo de enlace del carbonato amoniado de circonia con grupos hidroxilo (Afanasiev, 2002).

3.1.1. Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (ATG) de circonia obtenida a partir de CAC.

En la figura 3.4 se presenta el resultado del análisis térmico del material sólido obtenido por envejecimiento a temperatura ambiente del CAC.

El análisis térmico gravimétrico (línea en segmentos) nos muestra una curva con un pendiente muy pronunciada en el intervalo de temperatura que va de los 25 a los 200°C, e indica que el material tiene una pérdida de $\approx 25\%$ en peso en atmósfera de aire; en este mismo intervalo, el análisis térmico diferencial (ATD)

muestra dos curvas endotérmicas que se atribuyen a la eliminación de residuos de amonio y agua respectivamente.

En el intervalo de temperatura que va de 200 a 550°C, el ATG nos muestra una curva menos pronunciada que representa una pérdida en peso de $\approx 10\%$ peso y que esta asociada con la deshidroxilación de la muestra.

Después de los 550°C y hasta los 650°C, existe otra pérdida importante en peso de $\approx 10\%$ que se debe a la eliminación CO_2 por la descomposición de carbonato. Este fenómeno esta asociado con un pico exotérmico en la curva ATD a 650°C.

Finalmente, la formación inicial de la fase tetragonal se indica en el ATD como un pico exotérmico a una temperatura de 600 °C.

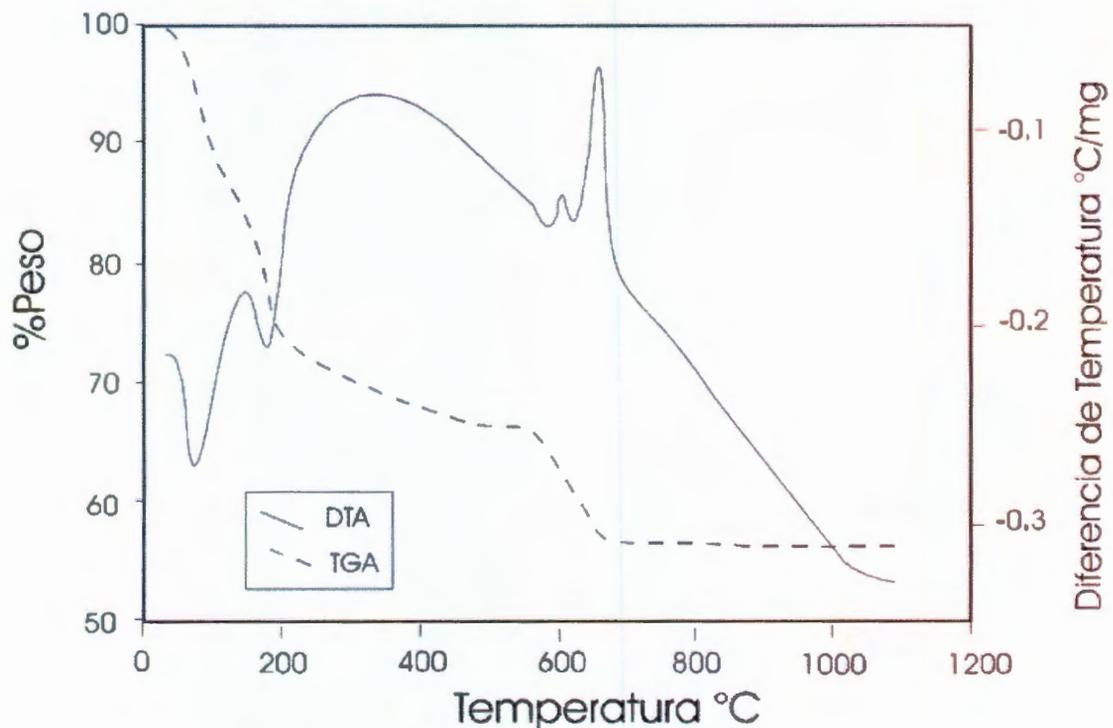


Figura 3.4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (----) del monolito obtenido por envejecimiento del CAC.

3.1.2. Caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET) de circonia y circonia sulfatada obtenida a partir de CAC.

El monolito que se obtiene por envejecimiento de la solución de CAC puede obtenerse con un mínimo de fracturas, como se puede observar en la imagen 3.5. En esta micrografía se observa una fractura lineal sobre la superficie.

Este tipo fractura es resultado de un gran ordenamiento interno del material, tal y como se confirma con las imágenes de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución de la figura 3.3, en estas imágenes muestran partículas cristalinas menores a 10 nm con resolución de red y atómica. A partir del procesamiento de 30 micrografías se determinó la distribución del tamaño de partícula, el resultado se muestra en la grafica de la figura 3.4; el intervalo de mayor incidencia de tamaño de partícula fue de 0 a 10 nm con 50 %.

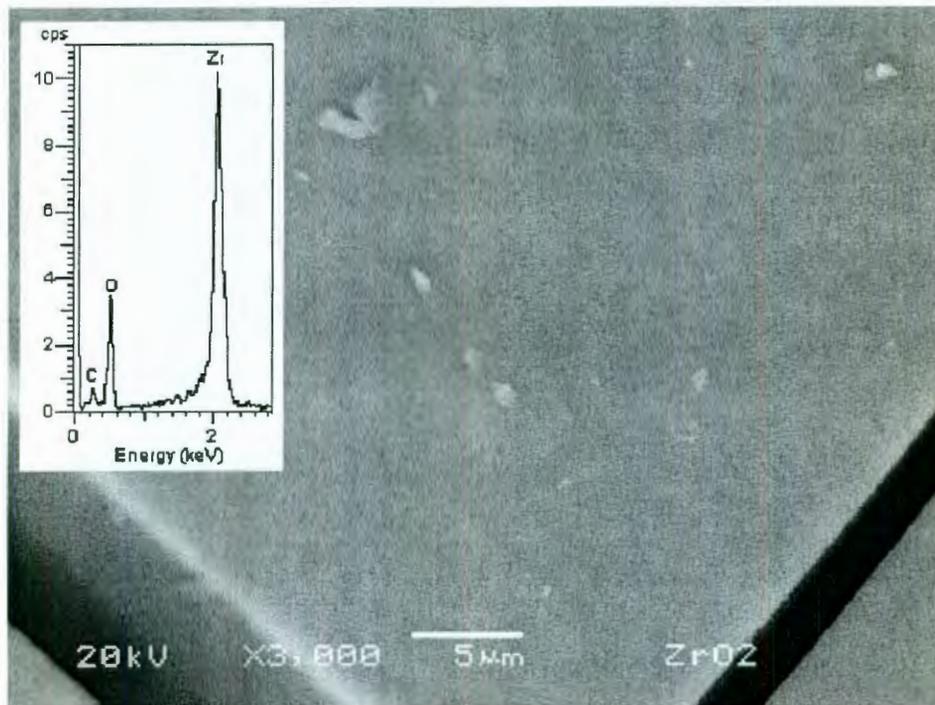


Figura 3.5 Micrografía y espectro EDS, del monolito obtenido por envejecimiento de la solución acuosa del carbonato amoniado de circonio.

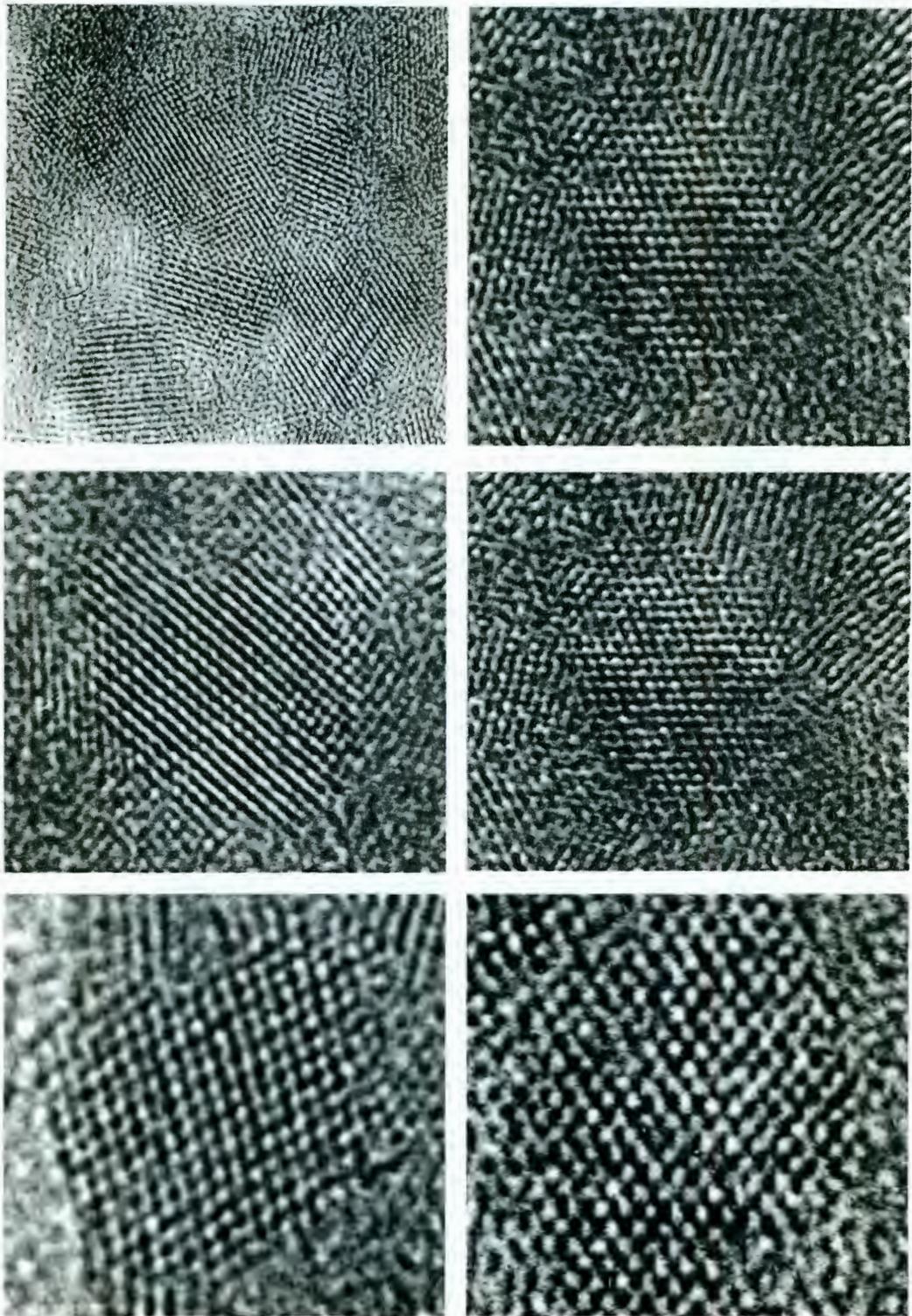


Figura 3.6. Micrografías de MET de alta resolución, de partículas presentes en la solución de carbonato amoniado de circonio.

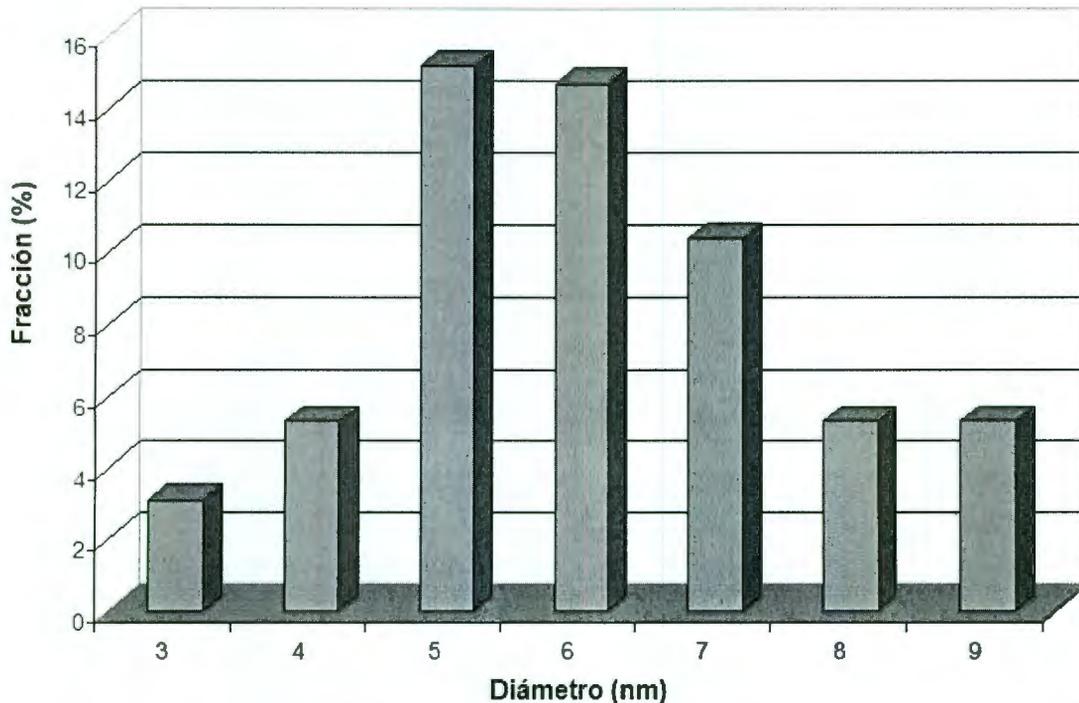


Figura 3.7. Distribución de tamaño de partículas cristalinas presentes en la solución de carbonato amoniado de circonio.

Como se menciona en la sección 2.1, se prepararon y molieron cuatro muestras de circonia sulfatada obtenida a partir de CAC con una concentración diferente de azufre y etiquetadas como CSC0, CSC1, CSC2 y CSC3 respectivamente. El análisis por microscopia electrónica de barrido nos brinda los siguientes resultados.

En la figura 3.8, se presenta un aspecto general correspondiente a la muestra de circonia sin sulfatar, tratada térmicamente a 600 °C y etiquetada como CSC0. En esta imagen es posible apreciar que el material está conformado por partículas micrométricas sin una morfología bien definida, que se unen para formar aglomerados del orden de 5 y hasta 60 micras. El análisis EDS llevado a cabo en cuatro zonas diferentes nos muestra además de circonio y oxígeno, un residuo de carbón de 3 % en peso de la muestra. Este resultado concuerda con el análisis termogravimétrico, que nos indica la presencia de carbón hasta 650 °C y que proviene del carbonato que aún no se ha eliminado como dióxido de carbón.

La serie de micrografías que corresponden la circonia sulfatada con diferente concentración de azufre y etiquetadas como CSC1, CSC2 y CSC3, corresponden a las figuras 3.9, 3.10 y 3.11 respectivamente, en estas imágenes se observan partículas micrométricas sin una morfología bien definida, que se unen para formar aglomerados del orden de 5 y hasta 60 micras. Cabe resaltar que las partículas presentan una morfología similar a la circonia sin sulfatar (figura 3.8).

A partir de estos resultados, podemos concluir que el tratamiento con ácido sulfúrico para sulfatar el material no altera aparentemente y en gran medida la microestructura de la circonia.

La concentración de azufre en el material, se determinó por triplicado en cada muestra por medio de espectroscopia de dispersión de energía.

Con respecto al análisis elemental, las cuatro muestras presentan dos picos de gran intensidad en los espectros EDS, y que corresponden al circonio y oxígeno. A excepción de la muestra CSC0 que no está sulfatada, existe un pico extra que corresponde al azufre. Este pico aumenta su intensidad con la concentración. La cuantificación del azufre se determinó en 1.3, 2.4 y 4 % en peso de azufre en las muestras CSC1, CSC2 y CSC3 respectivamente, tal y como se presenta en el cuadro 3.1.

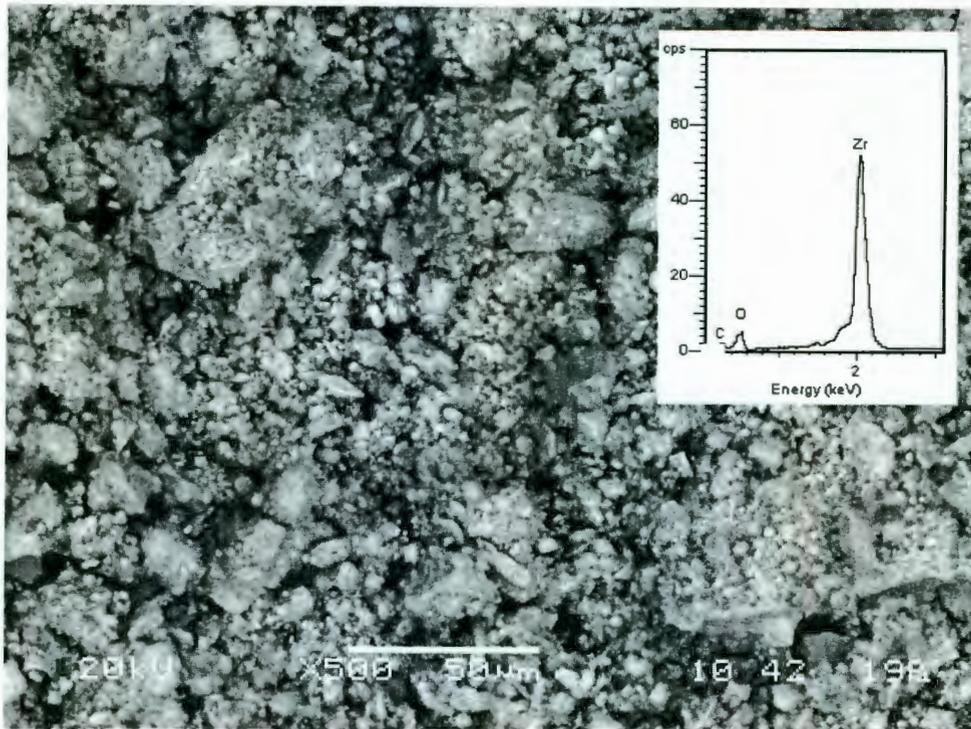


Figura 3.8. Micrografía y espectro EDS, donde se muestra un aspecto general de circonia obtenida a partir de CAC (muestra CSC0).

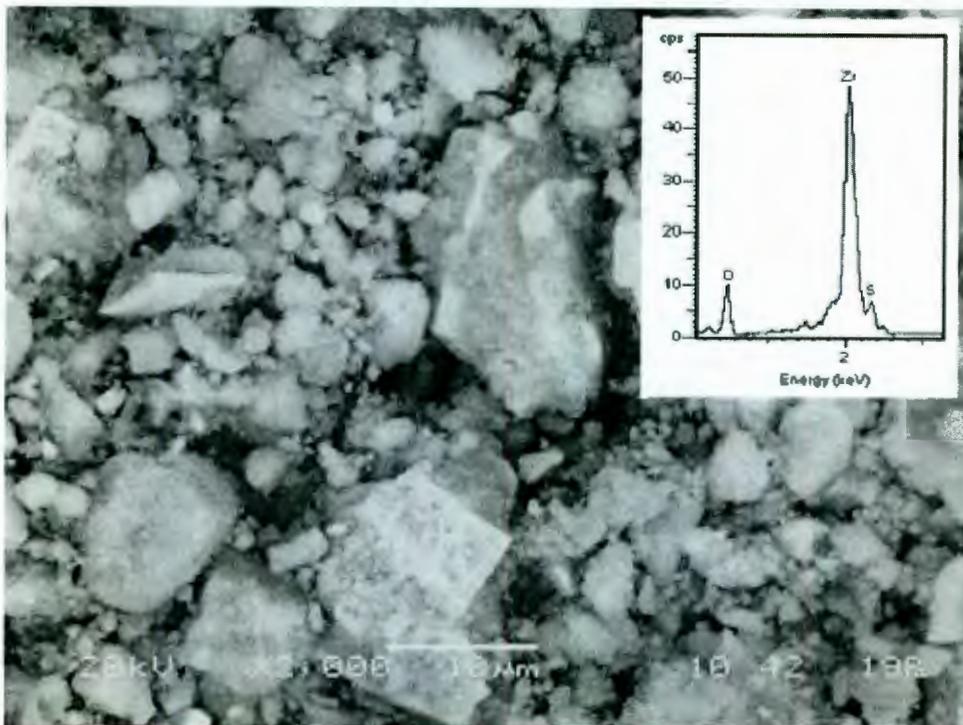


Figura 3.9. Micrografía y espectro EDS, donde se muestra un aspecto general de circonia sulfatada obtenida a partir de CAC (muestra CSC1).

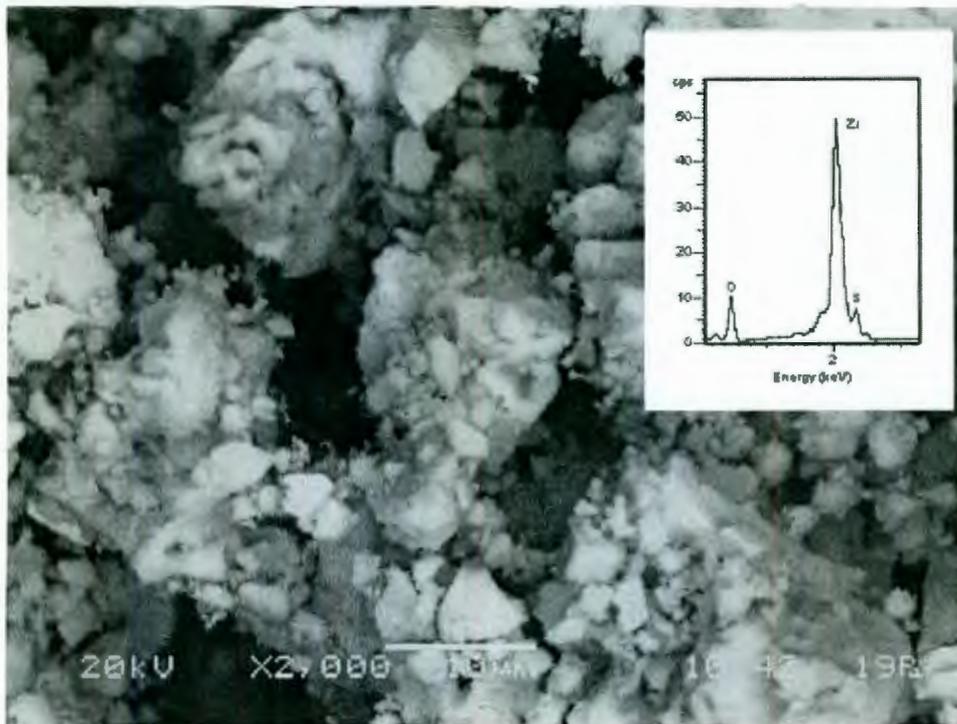


Figura 3.10 Micrografía y espectro EDS, donde se muestra un aspecto general de circonia sulfatada obtenida a partir de CAC (muestra CSC2).

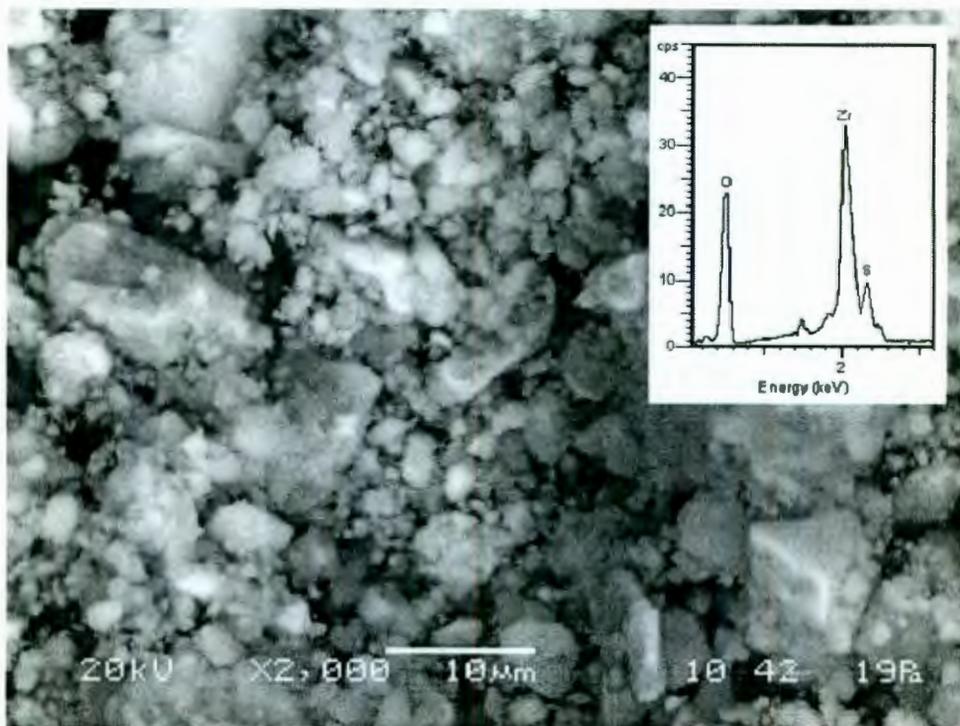


Figura 3.11 Micrografía y espectro EDS, donde se muestra un aspecto general de circonia sulfatada obtenida a partir de CAC (muestra CSC3).

Cuadro 3.1 Análisis elemental por EDS de la circonia sulfatada a partir de CAC*

Muestra	S % Peso
CSCO	0
CSC1	1.3
CSC2	2.4
CSC3	4.0

* Tratamiento térmico de 600 °C por 1 hora.

3.1.3. Caracterización por difracción de rayos X de circonia y circonia sulfatada obtenida a partir de CAC.

Una serie de sólidos obtenidos por envejecimiento de la solución amoniada, fueron tratados térmicamente a 300, 400, 600 y 800°C por 1 h., y analizados por difracción de rayos X, los patrones de difracción de cada una de las muestras, se presentan en la figura 3.12. En esta figura se puede observar la evolución de las fases cristalinas con la temperatura. Con un tratamiento térmico de 300 y 400°C muestra el predominio de un material amorfo, en contraste, el tratamiento térmico a 600 °C evoluciona a una circonia tetragonal y para un tratamiento de 800 °C, se observa la coexistencia de las fases monoclinica y tetragonal. A partir de acuerdo a estos resultados, se determinó que 600 °C , era una temperatura de calcinación adecuada para obtener una fase tetragonal en la circonia sulfatada, de esta forma, después de la calcinación las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X.

En la figura 3.13, se presentan los difractogramas de las muestras de circonia (CSCO) y circonia sulfatada (CSC1, CSC2 y CSC3) respectivamente. Es claro entre las muestras sulfatadas y la circonia sin sulfatar, presentan difractogramas similares, donde se observa la presencia de la fase cristalina tetragonal de la circonia, lo que nos sugiere que el tratamiento con ácido sulfúrico que se llevó a cabo, no generó una nueva fase cristalina. Esta ultima situación podría ser factible si la concentración del ácido sulfúrico fuese mayor, lo que podría incluso producir sulfato de circonia.

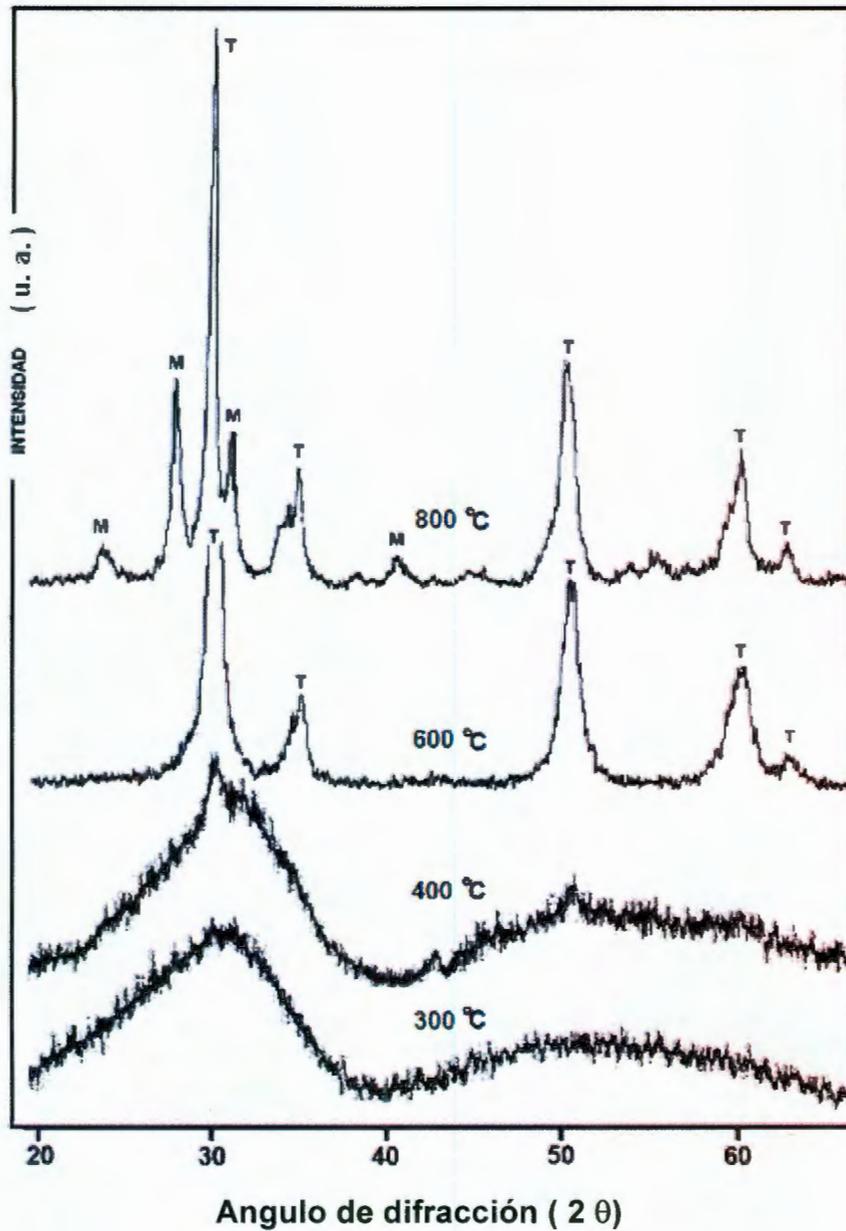


Figura 3.12. Patrones de difracción de rayos X, del oxido de circonio obtenido por envejecimiento de la solución acuosa del carbonato amoniado de circonio, con un tratamiento térmico de 300, 400, 600 y 800 °C respectivamente.

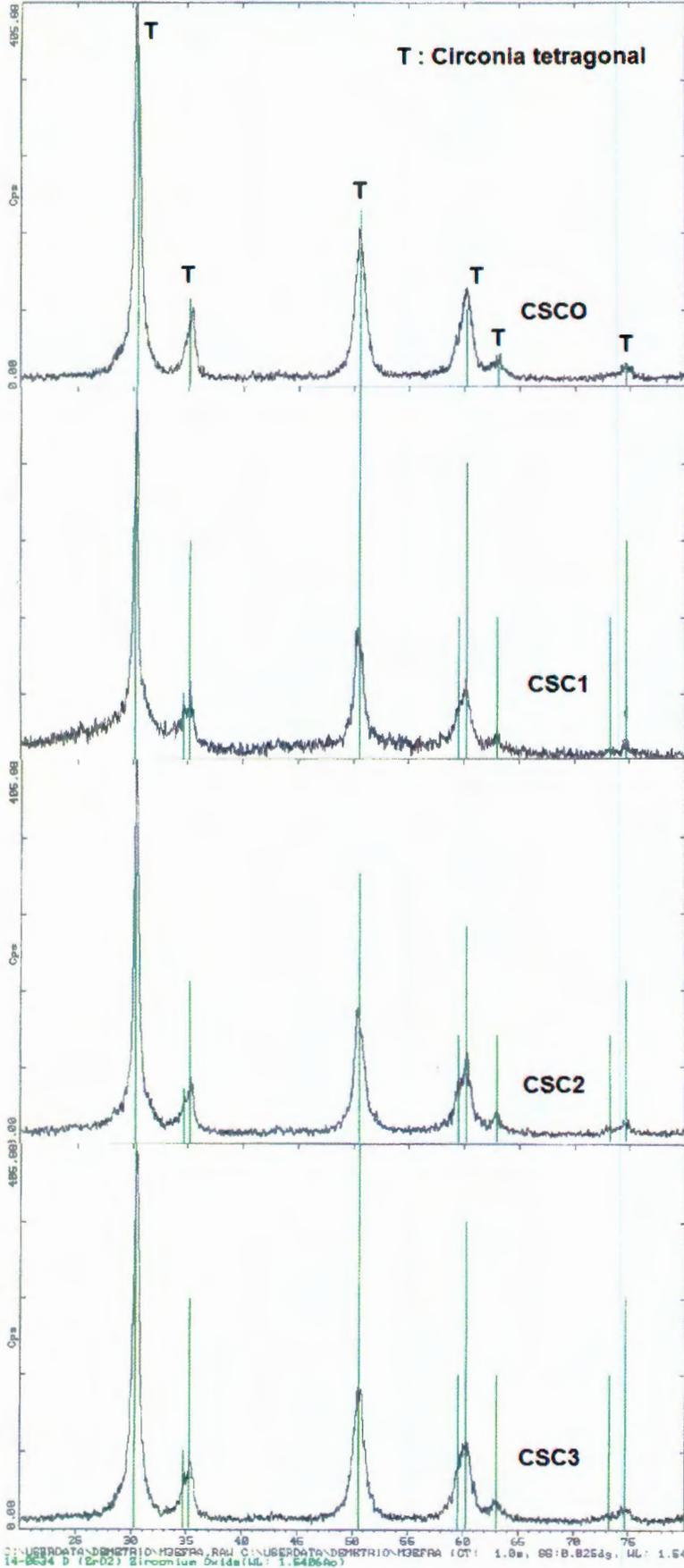


Figura 3.13.

Patrones de difracción de rayos X, de circonia (CSCO) y circonia sulfatada (CSC1, CSC2 y CSC3) obtenido a partir de CAC con un tratamiento térmico de 600 °C por una hora.

3.2. Caracterización de circonia y circonia sulfatada obtenida a partir de propóxido de circonio.

El método sol-gel a partir de alcóxidos metálicos, es una técnica que goza de gran popularidad hoy en día, la calidad y control de sus productos la hacen indispensable para la síntesis de innumerables materiales cerámicos avanzados.

Por tales motivos, se sintetizó circonia a través de esta ruta, y de esta forma, tener un inmejorable punto de comparación entre ésta y la sencilla y económica síntesis de circonia a partir de CAC.

El procedimiento para obtener circonia a partir de propóxido de circonio esta indicado en la sección 2.2, donde se obtiene un polvo muy fino de circonia.

3.2.1. Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (ATG) de circonia obtenida a partir de propóxido de circonio.

En la figura 3.14, se presenta el análisis térmico (ATD/ATG), de la circonia obtenida por reflujo e hidrólisis de n-propóxido de circonio en condiciones alcalinas. El análisis térmico gravimétrico (ATG) muestra una curva con un pendiente muy pronunciada en el intervalo de temperatura que va de los 25 a los 200°C e indica que el material tiene una pérdida de $\approx 25\%$ en peso en atmósfera de nitrógeno; en este mismo intervalo, el análisis térmico diferencial (ATD) muestra una máximo endotérmico que se atribuyen a la eliminación de agua por evaporación.

En el intervalo de temperatura que va de 200 a 600 °C, el ATG muestra una curva menos pronunciada que representa una segunda etapa de pérdida en peso ($\approx 5\%$ peso) y que esta asociada con la deshidroxilación de la muestra, a una temperatura mayor el peso se mantiene constante.

La formación inicial de la fase tetragonal se indica en el ATD como un pico exotérmico a una temperatura de 450 °C.

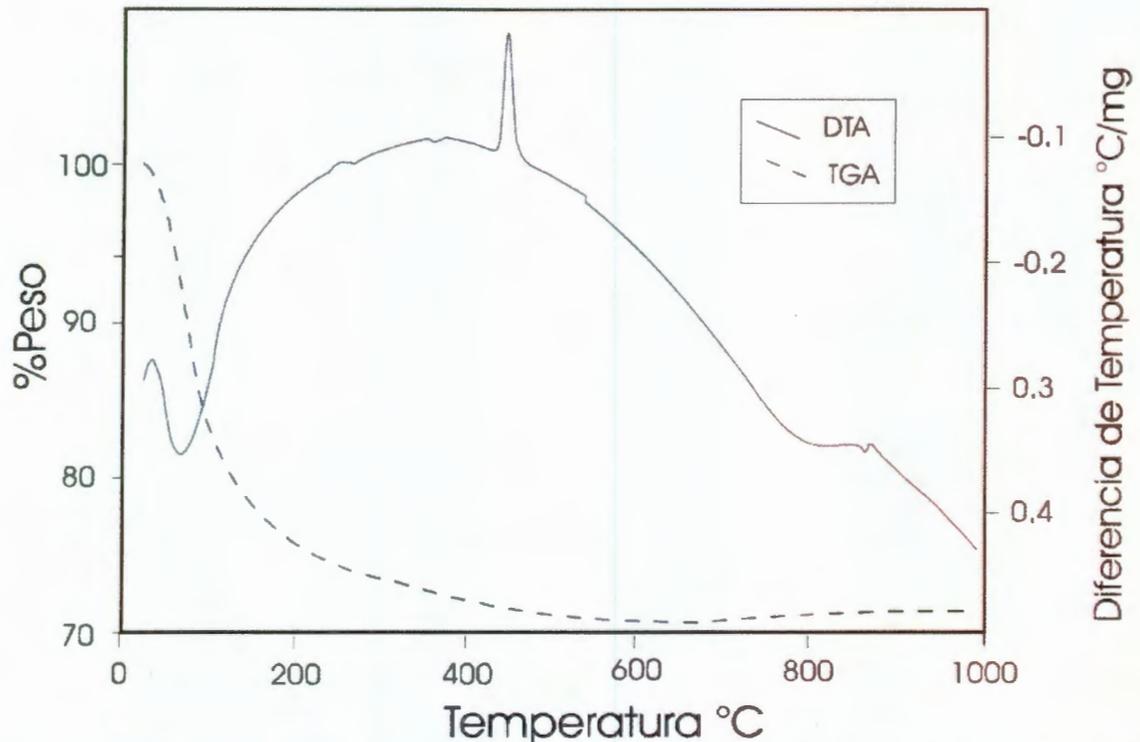


Figura 3.14. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (----) de circonia obtenida a partir de propóxido de circonio.

3.2.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) de circonia y circonia sulfatada obtenida a partir de propóxido de circonio.

Los polvos de circonia y circonia sulfatada que se obtienen por sol-gel, fueron analizados por MEB, las micrografías y espectros EDS, se describen a continuación:

En la figura 3.15 se observa una muestra que corresponde a un polvo de circonia calcinada a una temperatura de 300°C. En estas micrografías, se puede observar partículas submicrométricas inferiores a los 200 nanómetros que se unen conservando su individualidad y forman un aglomerado poroso. La resolución del microscopio, no permite observar con mayor detalle la morfología de estas partículas, sin embargo es notorio que la gran mayoría tiene un tamaño semejante.

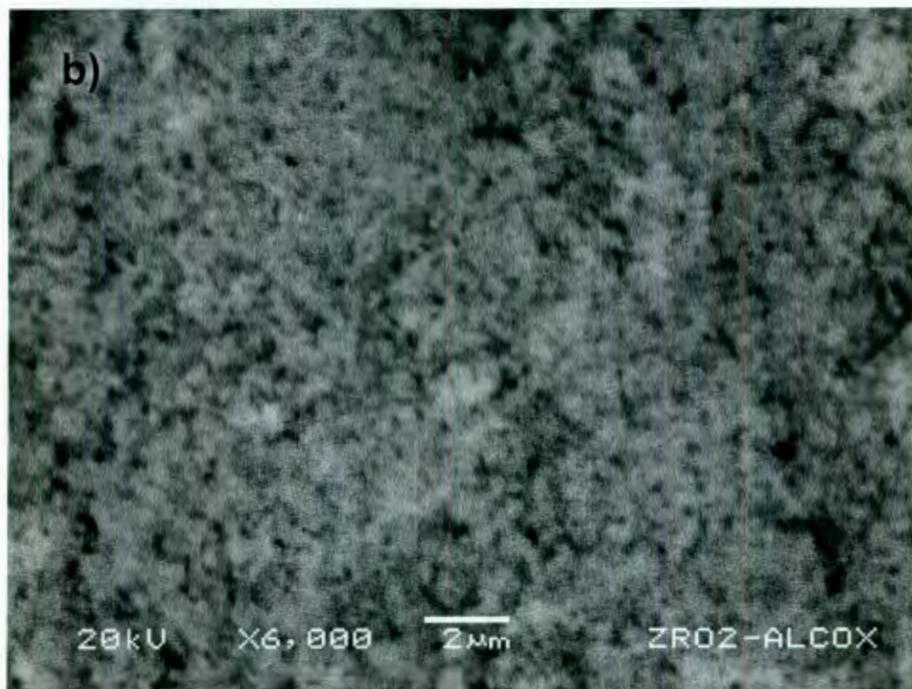
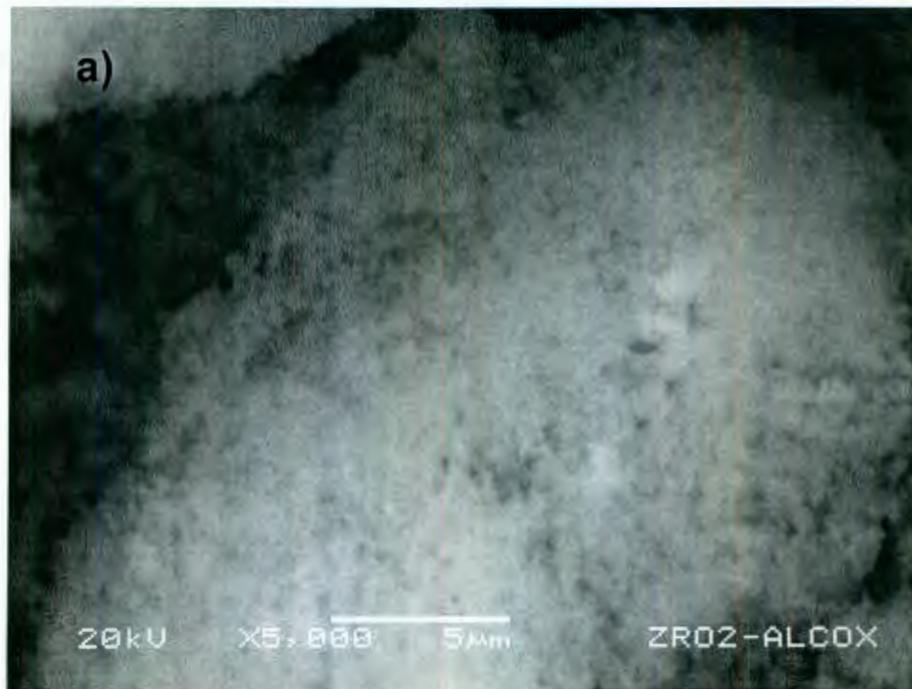


Figura 3.15. Micrografías de circonia obtenida a partir de propóxido de circonio calcinada a una temperatura de 300 °C por 1 hora, con 5,000 y 6,000 aumentos, a y b respectivamente.

En la figura 3.16, se muestra una serie de micrografías donde se muestra un aspecto general del material, y corresponden a circonia calcinada a 450, 500, 600 y 700 °C respectivamente. Las cuatro muestras presentan un aspecto similar y están constituidas por partículas submicrométricas homogéneas que se han unido por sinterización, y que por su tamaño inferior a los 200 nanómetros y la resolución del microscopio no se pueden definir morfológicamente. Comparando el aspecto general de estas muestras con la circonia sin calcinar (figura 3.15), el cambio siendo muy ligero, esta dado en una aglomeración mayor, debido a la sinterización del material.

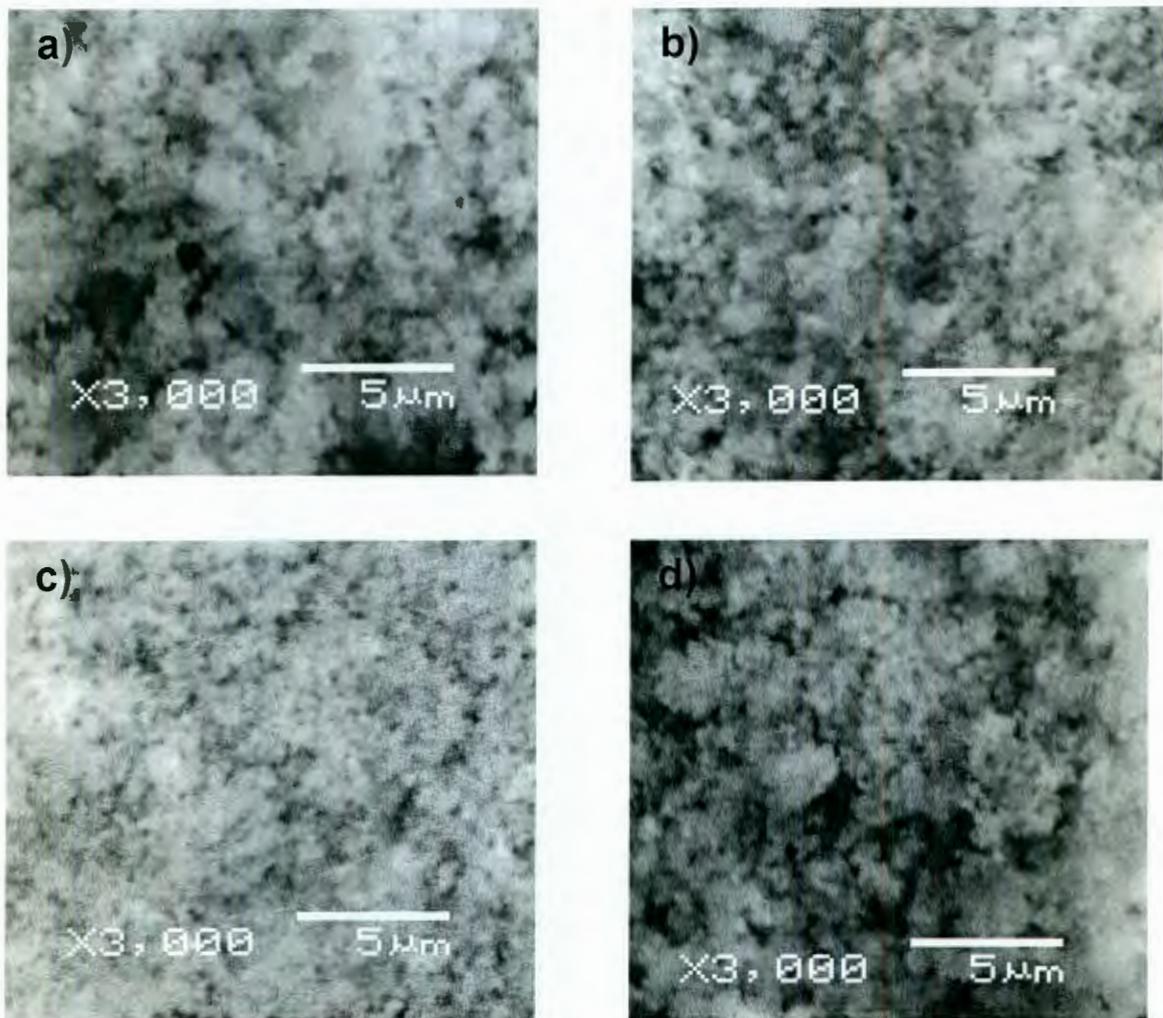


Figura 3.16. Micrografías de circonia obtenida a partir de propóxido de circonio calcinada a una temperatura de a) 450, b) 500, c) 600 y d) 700°C por 1 hora.

La serie de micrografías que corresponden a la circonia sulfatada obtenida a partir de propóxido de circonio con diferente concentración de azufre y etiquetadas como ZSC1, ZSC2 y ZSC3, se presentan en las figuras 3.17, 3.18(a) y 3.18(b) respectivamente, en estas imágenes. En las tres micrografías se puede observar un material que esta constituido por partículas submicrométricas inferiores a la media micra, la mayor parte de las partículas se encuentran dispersas, y en un porcentaje menor forman cúmulos que llegan a ser del orden de 10 micras, cabe hacer mención que este material no sufrió molienda desde su formación, lo que es de suma importancia, ya que presenta mayor dispersión comparado al material sin sulfatar y calcinado a la misma temperatura (figura 3.16). Este resultado prevé un buen contacto entre el catalizador y los reactivos, al tener una mayor área de contacto efectiva. Por otra parte, el análisis elemental por EDS realizado en tres zonas diferentes por muestra, nos proporciona un promedio de 0.4 %, 0.9 y 2 % en peso de azufre para las muestras ZSC1, ZSC2 y ZSC3 respectivamente.

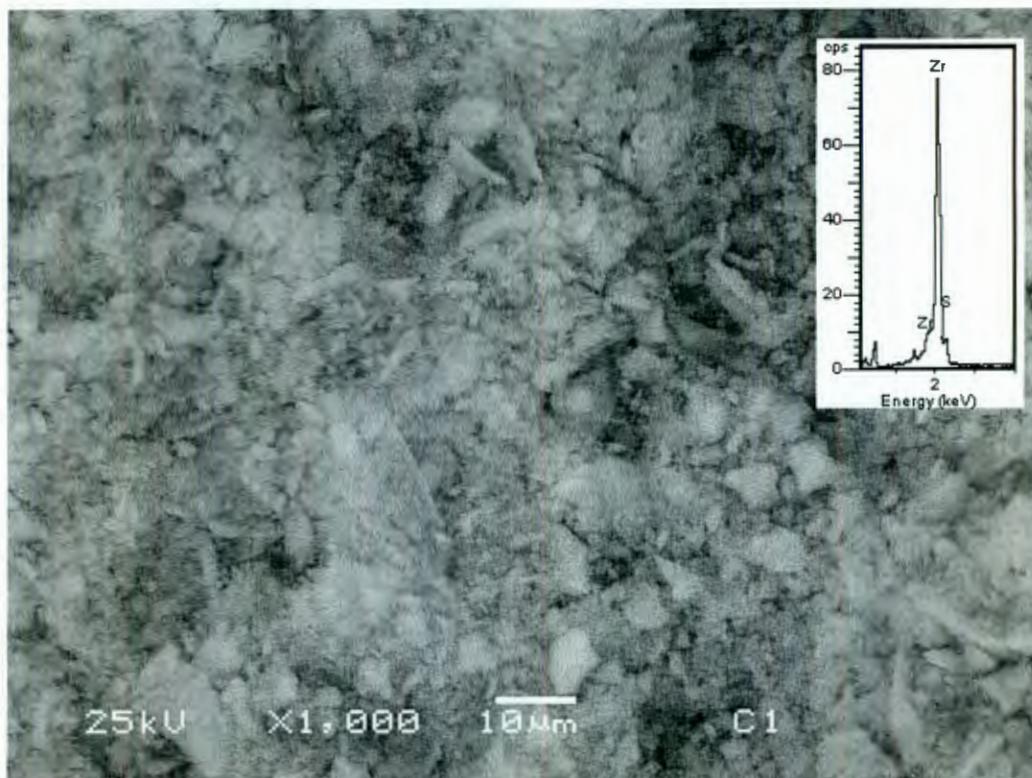


Figura 3.17. Micrografía de circonia sulfatada ZSC1 obtenida a partir de propóxido de circonio calcinada a una temperatura de 500 °C por 1 hora.

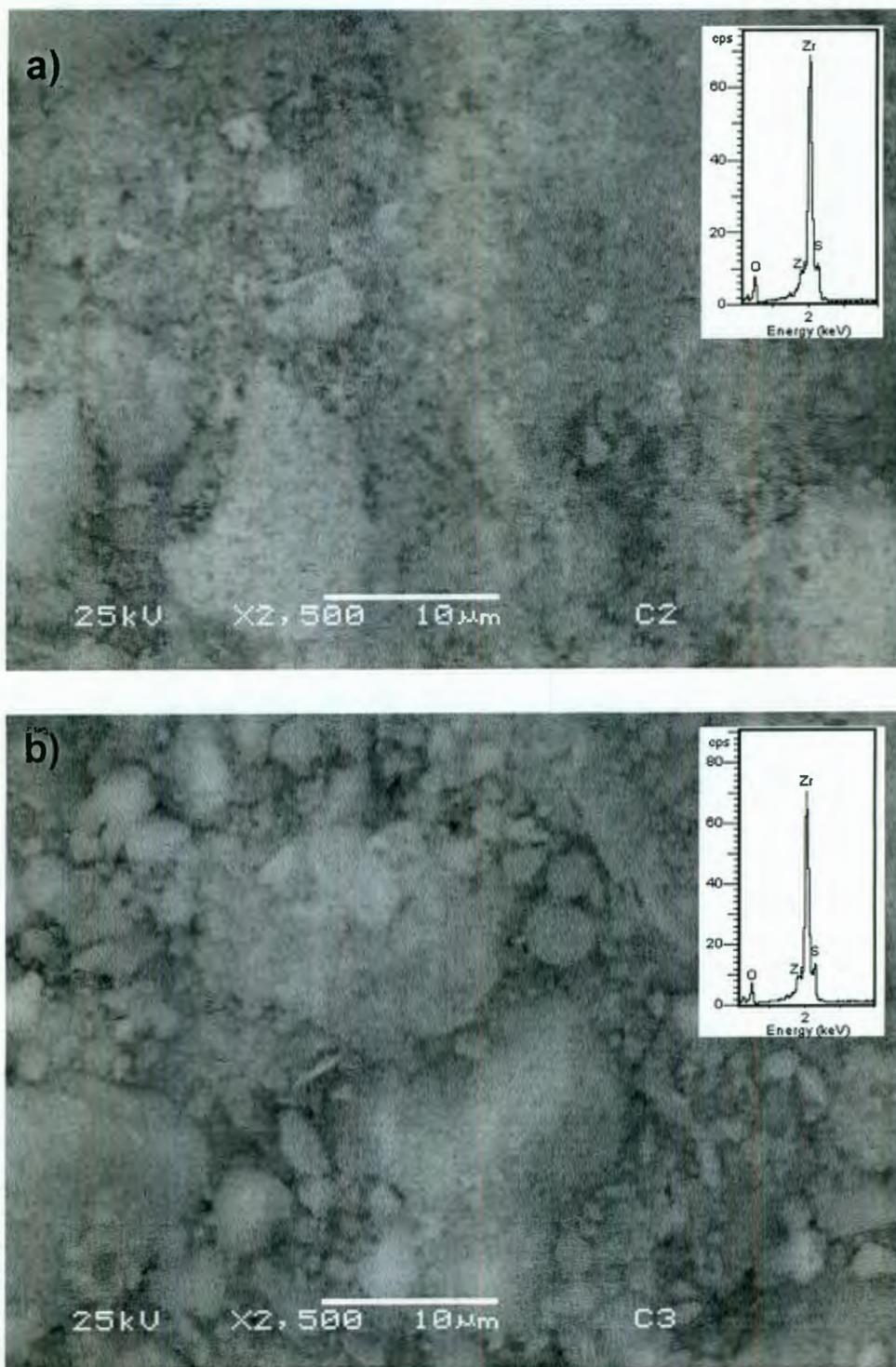


Figura 3.18. Micrografía de circonia sulfatada, a) ZSC2 y, b) ZSC3 obtenidas a partir de propóxido de circonio y calcinadas a una temperatura de 500 °C por 1 hora.

3.2.3. Caracterización por difracción de rayos X de circonia y circonia sulfatada obtenida a partir de propóxido de circonio.

Una serie de polvos de óxido de circonio obtenidos a partir de propóxido de circonio, fueron tratados térmicamente a 300, 450, 500, 600 y 700 °C por 1 hora y analizados por difracción de rayos X, los difractogramas obtenidos se muestran en las figuras 3.19 y 3.20.

En la figura 3.19 se presenta el difractograma que corresponde a la circonia calcinada a 300 °C (ZPO), es evidente la falta de cristalinidad de la circonia al no tener picos bien definidos en el difractograma. Por el contrario, en la figura 3.20, las muestras con tratamiento térmico de 450, 500, 600 y 700 °C por 1 hora respectivamente muestran una gran cristalinidad, En esta figura se puede observar la evolución de las fases cristalinas con la temperatura. Un tratamiento térmico de 300 muestra el predominio de un material amorfo, en contraste, el tratamiento térmico de 450 y 500 °C desarrolla una circonia tetragonal, mientras que un tratamiento a 600 y 700 °C presenta la coexistencia de las fases monoclinica y tetragonal.

En las figura 3.21-23, se presentan los difractogramas para las muestras ZSC1, ZSC2 y ZSC3 respectivamente. Las tres muestras fueron calcinadas a una temperatura de 500 °C y las tres presentan máximos de difracción que corresponden a la circonia tetragonal, siendo esta la única fase identificada en las tres muestras. Sin embargo, a diferencia de la circonia sin sulfatar y calcinada a 500 °C, estos picos de difracción son más anchos, lo que indica un menor grado de cristalinidad. En este sentido, es claro que la sulfatación tiene influencia en la conversión hacia una fase cristalina.

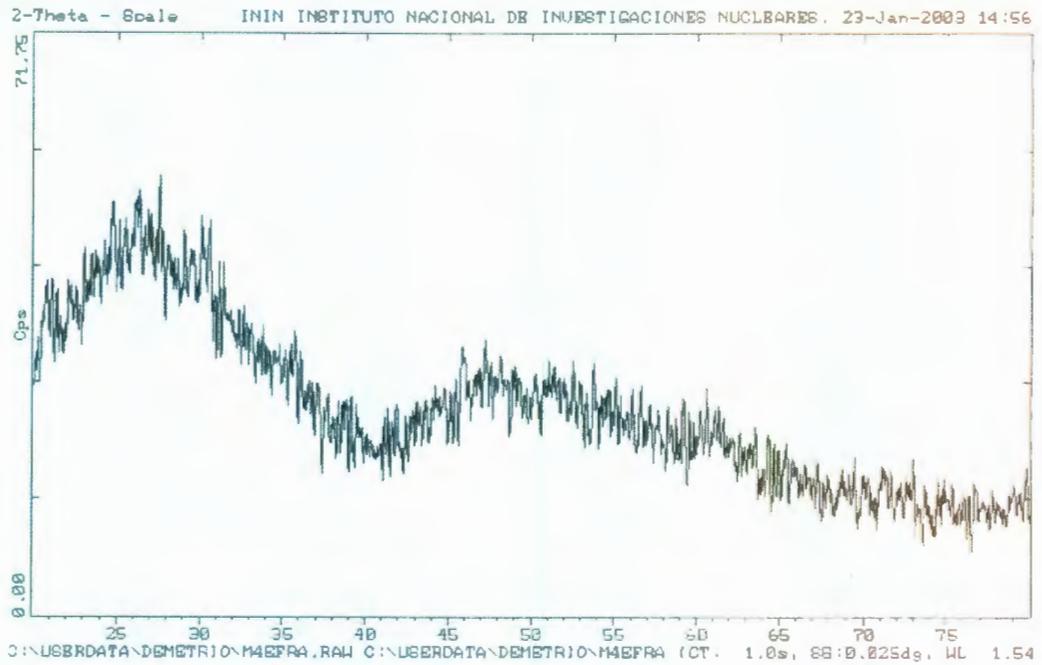


Figura 3.19. Patrón de difracción de rayos X, del óxido de circonio obtenido a partir de propóxido de circonio con un tratamiento térmico de 300 °C.

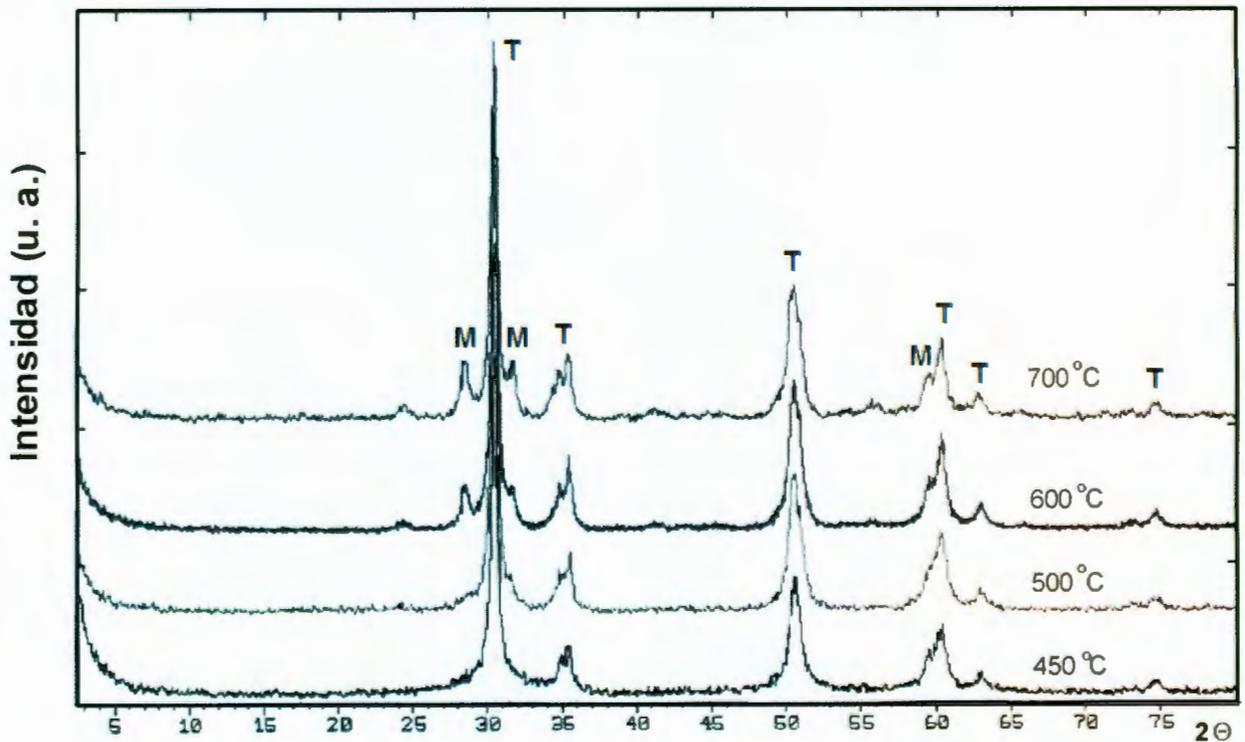


Figura 3.20. Patrones de difracción de rayos X, de circonia obtenida a partir de n-propóxido de circonio, con un tratamiento térmico de 450, 500, 600 y 700 °C respectivamente.

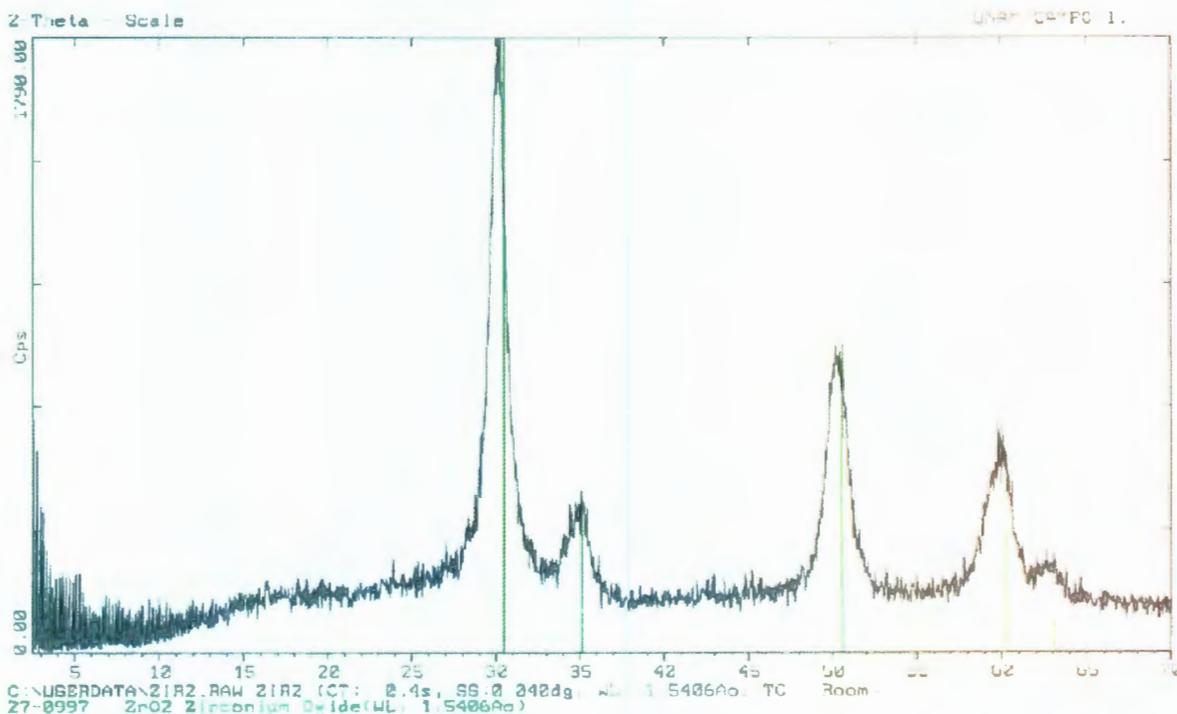


Figura 3.21. Patrón de difracción de rayos X, de circonia sulfatada ZSC1 obtenida a partir de n-propóxido de circonio con un tratamiento térmico de 500 °C por una hora.

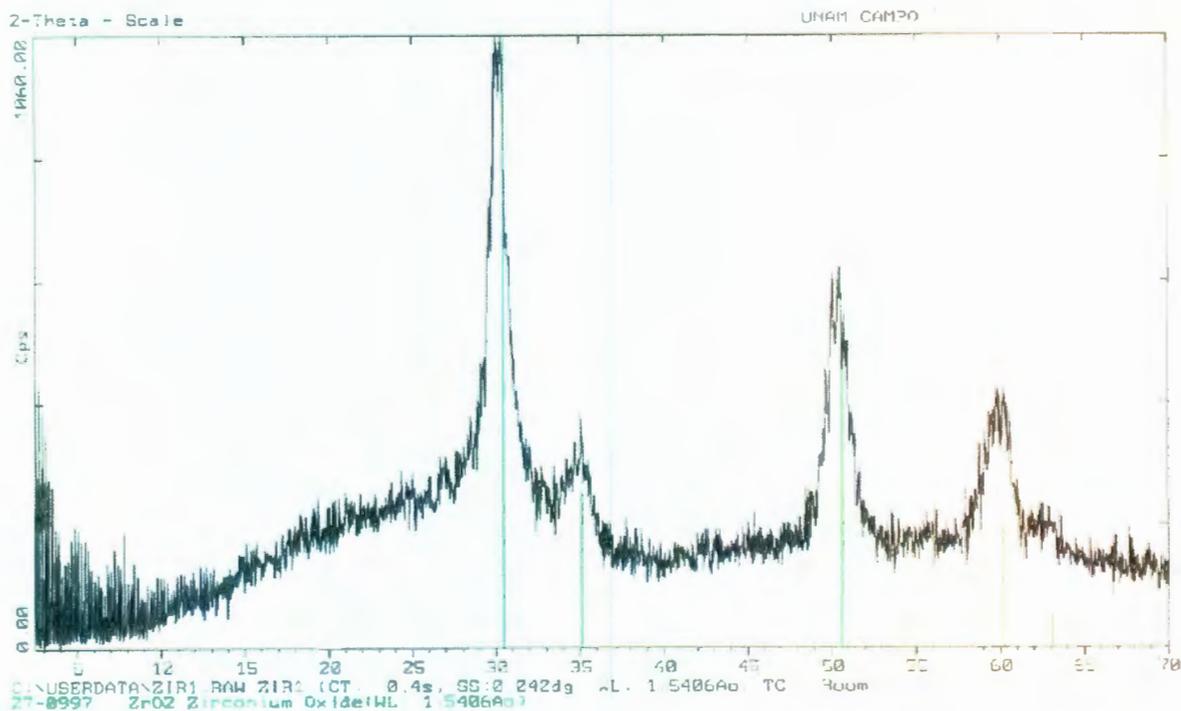


Figura 3.22. Patrón de difracción de rayos X, de circonia sulfatada ZSC2 obtenida a partir de n-propóxido de circonio con un tratamiento térmico de 500 °C por una hora.

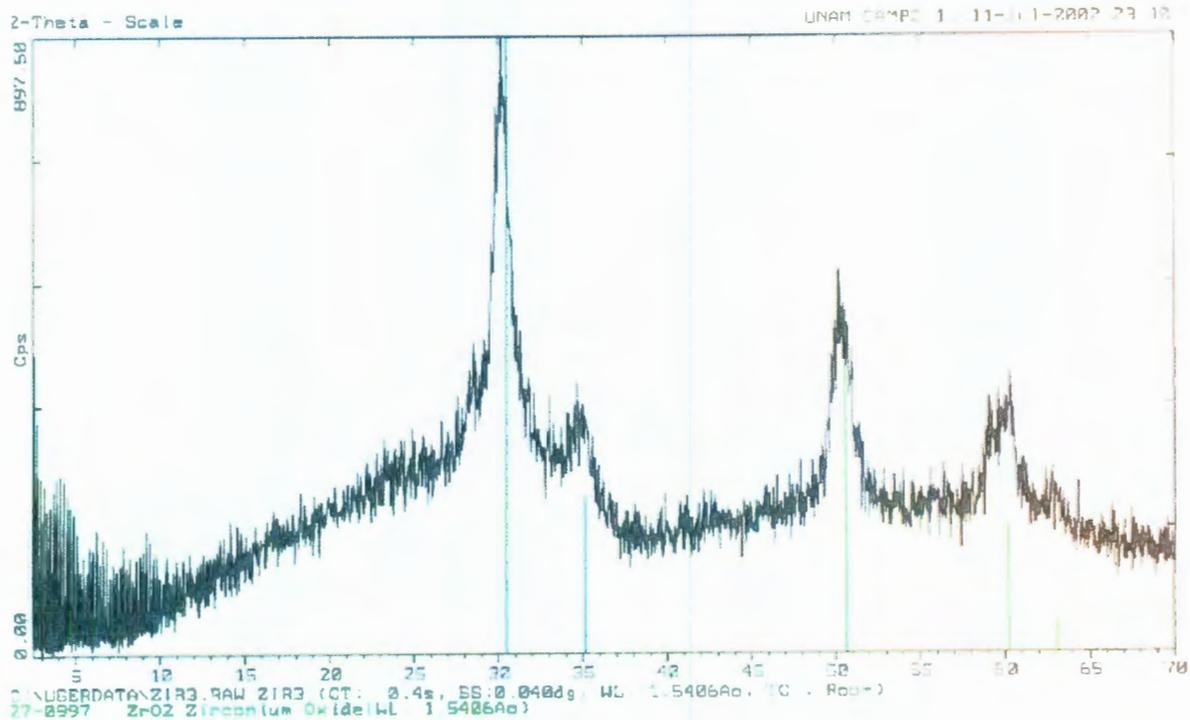


Figura 3.23. Patrón de difracción de rayos X, de circonia sulfatada ZSC3 obtenida a partir de n-propóxido de circonio con un tratamiento térmico de 500 °C por una hora.

3.3. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo

Para asegurar, que las especies de azufre formadas fueran efectivamente sulfatos, se analizaron dos muestras sulfatadas de circonia por espectroscopia de infrarrojo: Circonia sulfatada (ZSC2- 0.9 % S) obtenida a partir de propóxido de circonio y circonia sulfatada (CSC1- 1.3 % S) con CAC como precursor.

En la figura 3.24, se presentan los espectros de infrarrojo y muestran una fuerte absorción en 1639 cm^{-1} debido a una vibración Zr-O característica de una circonia altamente hidratada, también presenta cuatro bandas de absorción en 935 , 1040 , 1145 y 1235 cm^{-1} (Arata., 1990), las cuales son asignadas a sulfato bidentado (S=O).

Este resultado confirma el enlace del ión SO_4^{2-} en la superficie de la circonia. La presencia de un enlace doble entre el azufre y el oxígeno, es necesario para ejercer un efecto inductivo en el ión circonio Zr^{4+} generando una elevada acidez (Yamaguchi, 1986b).

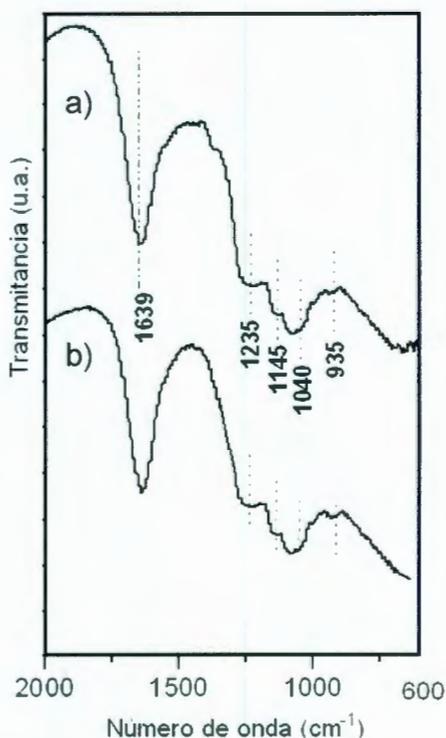


Figura 3.24. Espectros de infrarrojo de las muestras de circonia sulfatada: a) ZSC2 y b) CSC1 respectivamente.

3.4. Área superficial (BET).

Una serie de muestras se seleccionó para su evaluación catalítica, y corresponden a las muestras etiquetadas de la siguiente manera: CSC0, CSC1 y CSC2 para muestras obtenidas a partir de carbonato amoniado de circonio y ZSCO, ZSC2 y ZSC3 para muestras obtenidas a partir de propóxido de circonio. Todas las muestras seleccionadas presentan circonia con fase tetragonal.

El área superficial BET determinada por el método de un solo punto y el contenido de azufre de las muestras seleccionadas se presenta en el cuadro 3.2.

Cuadro 3.2. Propiedades texturales de la circonia sulfatada.

Muestras	Azufre (% Peso)	Área (m ² /g)
CSC0	0	32.5
CSC1	1.3	47.8
CSC2	2.4	52.3
ZSC0	0	86.3
ZSC2	0.9	106.2
ZSC3	2	129.6

A partir del cuadro anterior, es claro que el área superficial de la circonia sulfatada es mayor en comparación a la circonia sin sulfatar, fenómeno que se presenta con mayor claridad en la circonia obtenida a partir de propóxido. Este fenómeno, se atribuye a la incorporación de los iones sulfato en la superficie de la circonia, retrasando así la cristalización y cambio de fase como se determinó por difracción de rayos X.

3.5. Descomposición catalítica de 2-propanol.

Para evaluar la actividad catalítica en función de la acidez de la circonia sulfatada, se consideró llevar a cabo una reacción modelo: La deshidratación del 2-propanol.

En la figura 3.25 y 3.26 se presentan los productos de la descomposición del 2-propanol sobre circonia (ZSCO) y circonia sulfatada (ZSC2) respectivamente. En la figura 3.25 se presenta la evolución en el tiempo de los productos de deshidratación del 2-propanol la cual presenta una conversión del 100 % del 2-propanol y como productos el propeno, agua y trazas de acetona en los primeros 40 minutos. Después de este periodo, la muestra sufre desactivación hasta estabilizarse a los 200 minutos, con una conversión del 2-propanol del 58 %.

En la figura 3.26 se presenta la evolución en el tiempo de los productos de la descomposición del 2-propanol, donde se observa una conversión del 100 % en todo el periodo de prueba, y como productos, el propeno y el agua. En este caso la presencia de acetona no fue detectada.

Claramente se observa el efecto que tiene la incorporación de grupos sulfatos en el material, aumentando la conversión del 2-propanol con una selectividad del 100 % hacia el propeno.

En la figura 3.27 se puede observar que todas las muestras sulfatadas tienen una selectividad del 100 % hacia el propeno en todo tiempo de reacción. En tanto que la circonias sin sulfatar en los primeros 40 minutos de reacción tienen una elevada conversión hacia propeno y que paulatinamente se reduce hasta aparentemente estabilizarse a los 180 minutos de reacción. La conversión a propeno a un tiempo de 200 minutos para la circonia obtenida a partir de propóxido fue de 56% y 58 % para circonia obtenida a partir de CAC. Cabe hacer mención que se detectó la presencia de trazas de acetona como producto, únicamente en las muestras sin sulfatar.

Se puede concluir a partir de estos resultados que las muestras sulfatadas al presentar una conversión total hacia el propeno tienen un carácter netamente ácido, y la ausencia de acetona nos indica que no existen sitios básicos o que de llegar a existir, no tienen la suficiente fuerza para dirigir la reacción hacia

la deshidrogenación del 2-propanol. En cambio las muestras que no están sulfatadas tienen sitios básico que permiten una mínima conversión hacia la acetona llegando a presentar trazas.

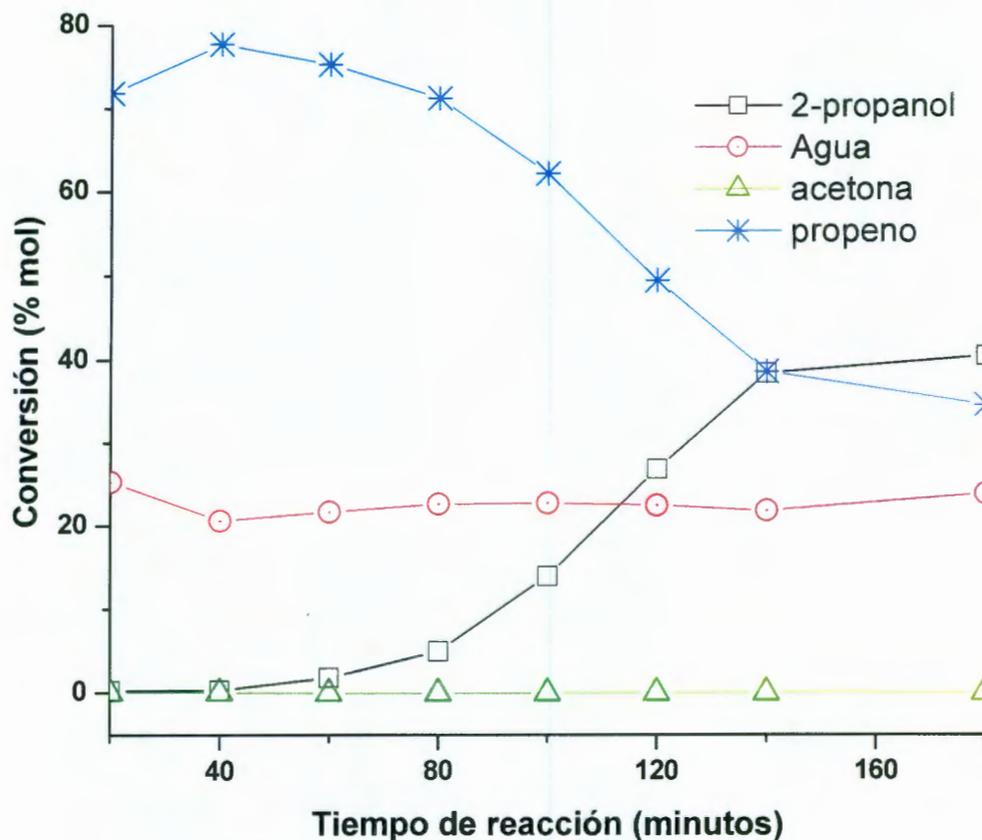


Figura. 3.25. Productos en la descomposición del 2-propanol (% mol) en función del tiempo de reacción sobre la muestra de circonia ZCS0. Condiciones de reacción: T = 200 °C; catalizador = 100mg.

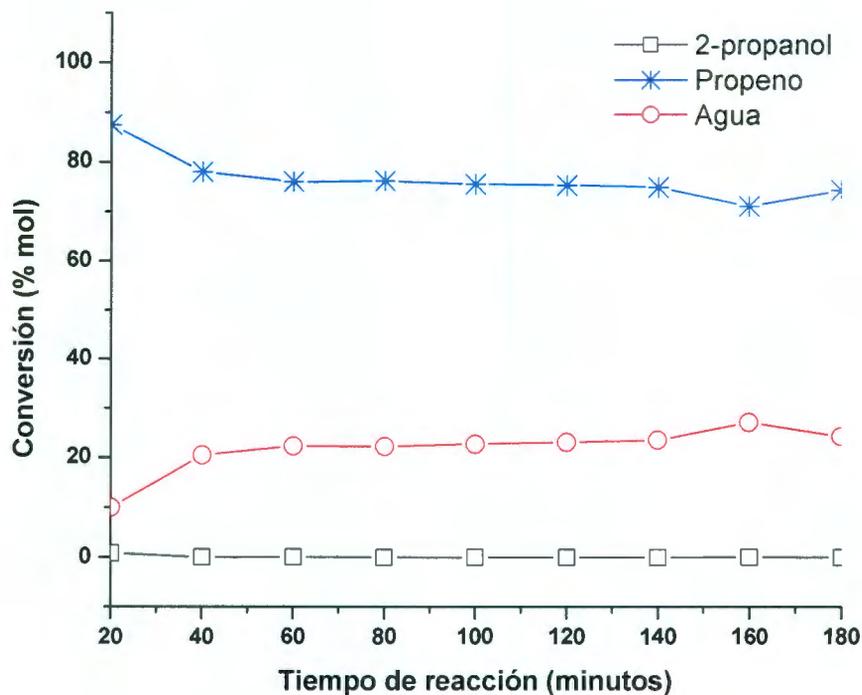


Figura. 3.26. Presencia de productos en la descomposición del 2-propanol (% mol) como una función del tiempo de reacción sobre la muestra de circonia sulfatada ZCS2. Condiciones de reacción: T = 200 °C; catalizador = 100mg.

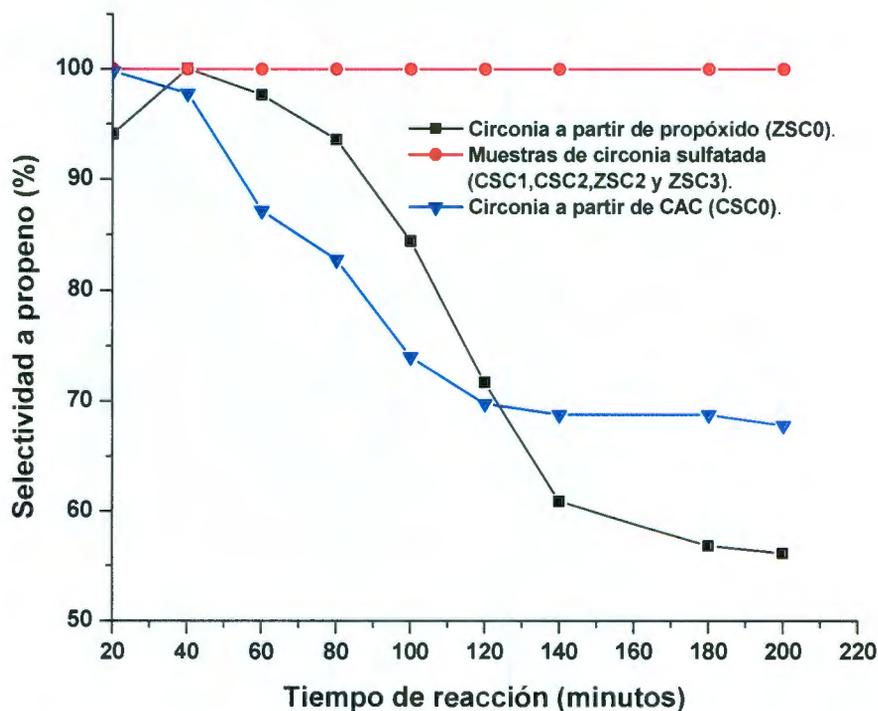


Figura 3.27. Selectividad de la reacción de 2-propanol hacia propeno de las muestras de circonia y circonia sulfatada.

En el cuadro 3.3 se resumen los resultados de la actividad catalítica de la descomposición del 2-propanol.

Comparando la rapidez de deshidratación (r_{propanol}) de todas las muestras, se observa claramente que las muestras sulfatadas son más activas que las muestras sin sulfato, es decir las tasas de reacción son más elevadas.

Al comparar la rapidez de deshidratación entre las muestras obtenidas a partir de propóxido y las muestras obtenidas a partir de CAC; estas últimas presentan una mayor actividad por gramo de catalizador. Sin embargo, la actividad es menor si el resultado se presenta por área superficial, cuya actividad es mayor en el caso de las muestras obtenidas por sol-gel, lo que es evidente, ya que el área superficial de las muestras obtenidas a partir de CAC es menos del 50 % mas baja que las muestras obtenidas a partir de propóxido.

Cuadro 3.3. Propiedades catalíticas de la circonia y circonia sulfatada en la deshidratación de 2-propanol a los 180 minutos de reacción a 200 °C.

Muestra	Azufre (% Peso)	Área (m ² /g)	$r_{\text{propanol}} * 10^{-4}$ (mol/g s)	$r_{\text{propanol}} * 10^{-6}$ (mol/m ² s)	% selectividad a propeno (mol)	% Selectividad a acetona (mol)
CSC0	0	32.5	5.21	1.69	68	0.01
CSC1	1.3	47.8	10.67	5.10	100	0
CSC2	2.4	52.3	12.65	6.61	100	0
ZSC0	0	86.3	4.5	3.88	56	0.002
ZSC2	0.9	106.2	9.72	10.32	100	0
ZSC3	2	129.6	10.34	13.40	100	0

* r_{propanol} : Rapidez de deshidratación del 2-propanol.

3.5. Caracterización termoluminiscente de circonia sulfatada.

Los minerales tienen diferente comportamiento ante la radiación, por lo que para un mismo mineral (en este caso la circonia), cada muestra debe ser calibrada individualmente en función de su sensibilidad, ya que ésta puede ser influenciada por el contenido real de impurezas de cada muestra. En este sentido, los resultados que se presentan a continuación, se centran en observar la influencia que tienen la concentración de los grupos sulfato en la señal termoluminiscente de la circonia tetragonal.

3.5.1. Señal TL en muestras de circonia obtenidas a partir de CAC y expuestas a la radiación UV.

En las figuras 3.28, 3.29 y 3.30 se ilustra el comportamiento TL en función de la exposición, para valores en un rango que va desde 10 a 180 segundos de irradiación UV, en muestras de circonia CSC0 y circonia sulfatada CSC2 y CSC3 con 2.4 y 4 % en peso de azufre respectivamente.

La figura 3.28, presenta los espectros TL generados a partir de la exponer a la luz ultravioleta a las muestras de circonia sin sulfatar. Como se puede observar, el área bajo la curva se incrementa conforme aumenta el tiempo de exposición. Todas las curvas tienen un pico máximo a una temperatura de alrededor de los 85 °C.

Por otra parte, exponer a luz ultravioleta las muestras de circonia sulfatadas generaron un espectro TL, tal y como se puede ver en la figura 3.29 y 3.30 respectivamente, con un pico máximo a una temperatura de alrededor de los 120 °C en los dos casos. Es claro que el pico se recorrió aproximadamente 35 °C comparando con la muestra sin sulfatar y es también notable el aumento en la sensibilidad con respecto al incremento de azufre en la muestra.

En los tres casos, la señal de emisión TL consiste en una curva de crecimiento ensanchada que comienza a incrementarse a partir de una temperatura de 60 °C hasta llegar al pico máximo respectivo. Todos los picos crecen proporcionales con respecto a la dosis de irradiación.

A diferencia de la circonia sin sulfatar, las curvas de la circonia sulfatada presentan bases más amplias, de tal forma que abarcan todo el intervalo observado; indicando así, la presencia de varios niveles de trampas generados por la incorporación del sulfato.

La integral bajo la curva de los espectros generados por las tres muestras, se presentan en la figura 3.33 como una grafica en función de la dosis, y muestra un comportamiento en ascenso lineal para la circonia y la circonia con 2.4 % de azufre, y en el caso de la circonia con 4 % de azufre, la señal se va atenuando y con tendencia a estabilizarse, lo que indica que esta próxima la saturación de la señal, es decir a ocupar todas las trampas.

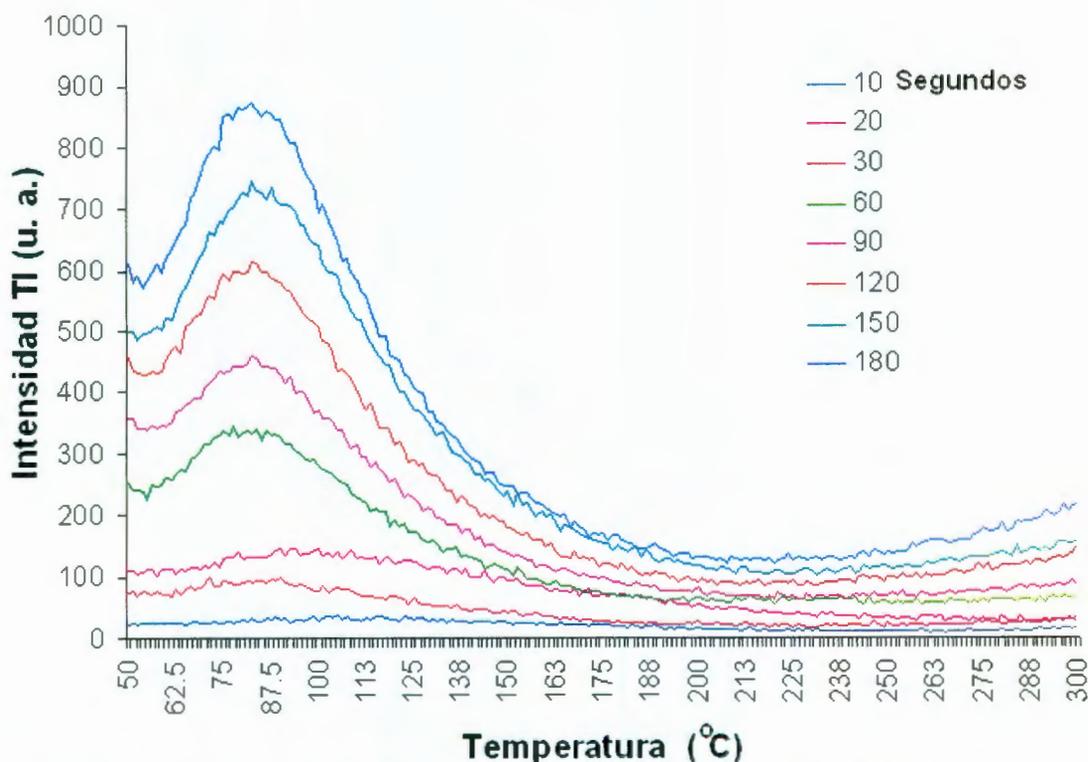


Figura 3.28. Señal TL inducida por exponer a la radiación UV a la muestra de circonia CSC0.

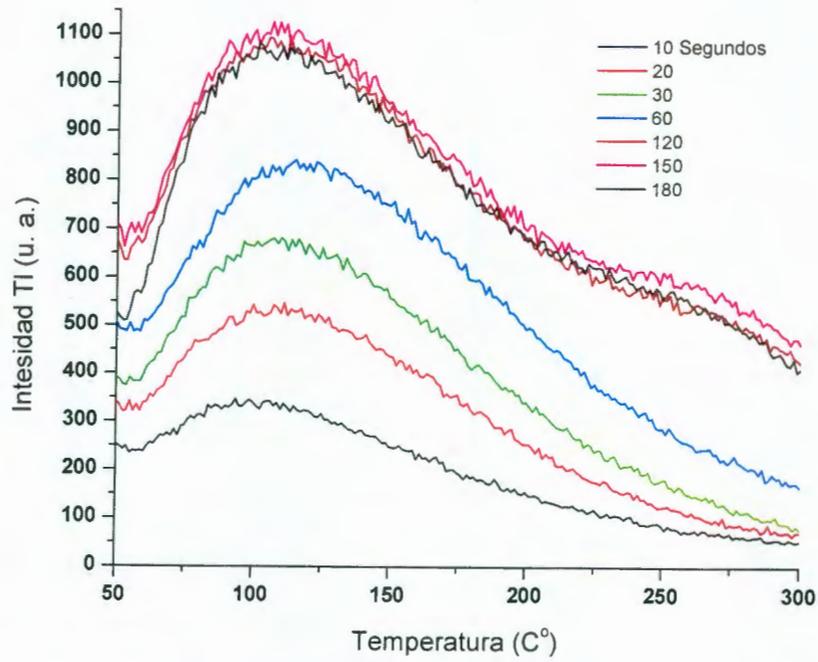


Figura 3.29 Señal TL inducida por exponer a la radiación UV a la muestra de circonia sulfatada CSC2

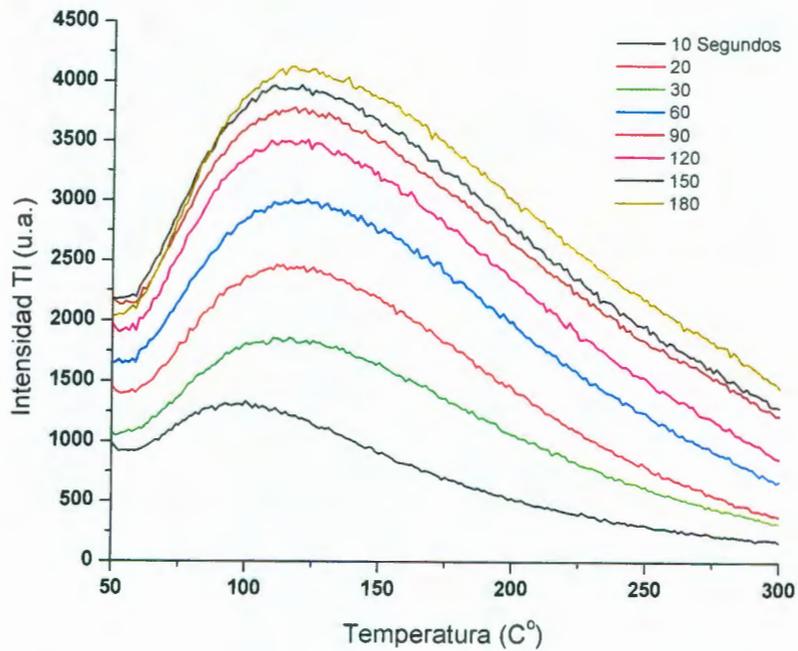


Figura 3.30 Señal TL inducida por exponer a la radiación UV a la muestra de circonia sulfatada CSC3.

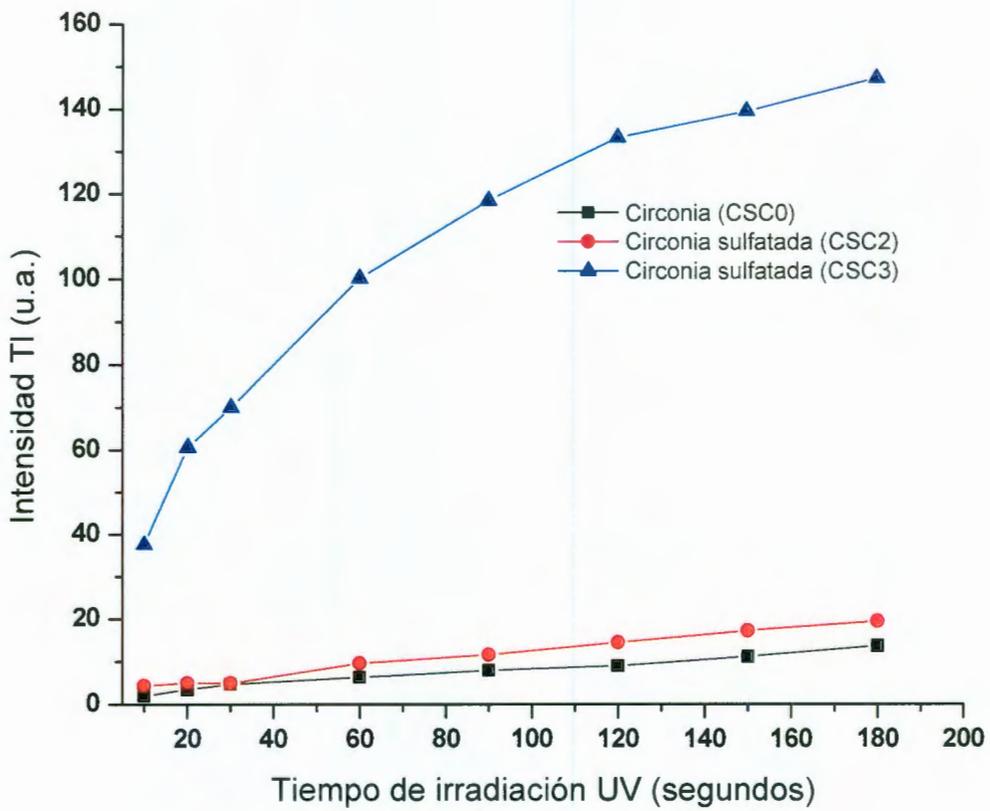


Figura 3.31. Área bajo la curva TL inducida por la radiación UV en función del tiempo de exposición en muestras de circonia y circonia sulfatada.

3.5.2. Señal TL en muestras de circonia obtenidas a partir de CAC y expuestas a rayos X.

En la figura 3.32, 3.33 y 3.34 se ilustra el comportamiento TL en función de exposición a rayos X con tiempos de 2, 5, 10 y 15 minutos, de las muestras de circonia sulfatada CSC1, CSC2 y CSC3 con 1.3, 2.4 y 4 % en peso de azufre respectivamente. Como se puede observar en las figuras, la exposición a los rayos X genera un espectro TL con un pico máximo a una temperatura de alrededor de 130 para CSC y 120 °C para CSC2 y CSC3 . La señal de emisión TL presenta un aumento en la sensibilidad del material con la concentración del grupo sulfato. Sin embargo al comparar los espectros contra los que presenta la circonia sin sulfatar (figura 3.35) la señal es menor. Comportamiento contrario al que presentó la circonia sulfatada con la exposición a radiación UV. Por otra parte, las curvas TL originadas por la circonia sulfatada son más amplias conforme la concentración de sulfatos aumenta, fenómeno que presentaron también los materiales al ser irradiadas por UV. Es decir que los grupos sulfatos incorporan nuevos niveles de energía metaestables en la banda prohibida además de los que presenta la circonia tetragonal con mayor sensibilidad a la radiación UV que a los rayos X.

La integral bajo la curva de los espectros generados por las cuatro muestras, se presentan en la figura 3.36 como una grafica en función de la dosis, y muestra un comportamiento en ascenso en todos los casos, indicando así la posibilidad de recibir dosis más altas de rayos X para poder ocupar trampas o niveles de energía más profundas.

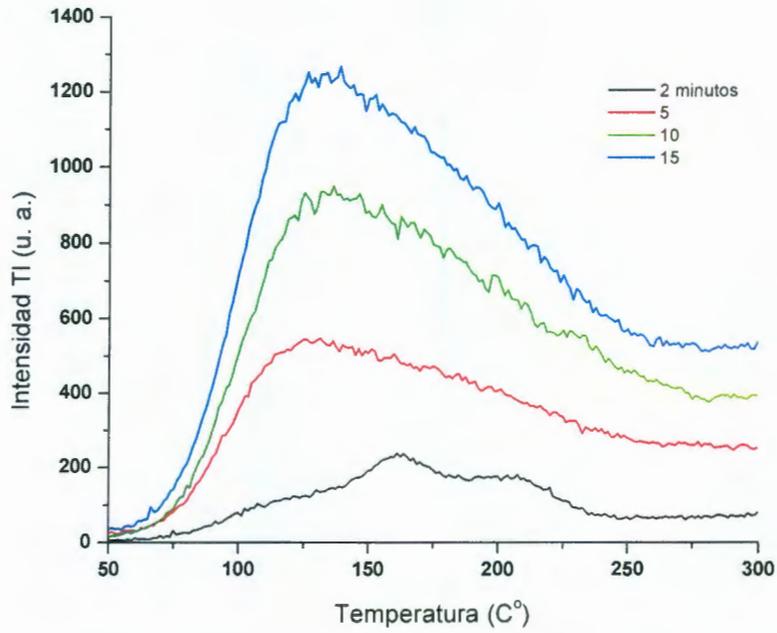


Figura 3.32. Señal TL inducida por exponer a rayos X a la muestra de circonia sulfatada CSC1.

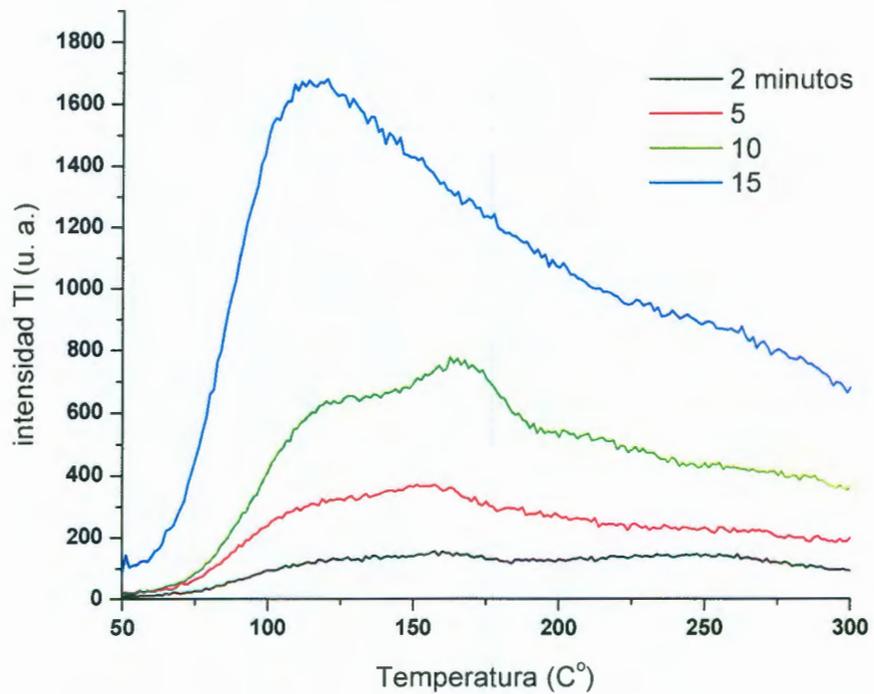


Figura 3.33. Señal TL inducida por exponer a rayos X a la muestra de circonia sulfatada CSC2.

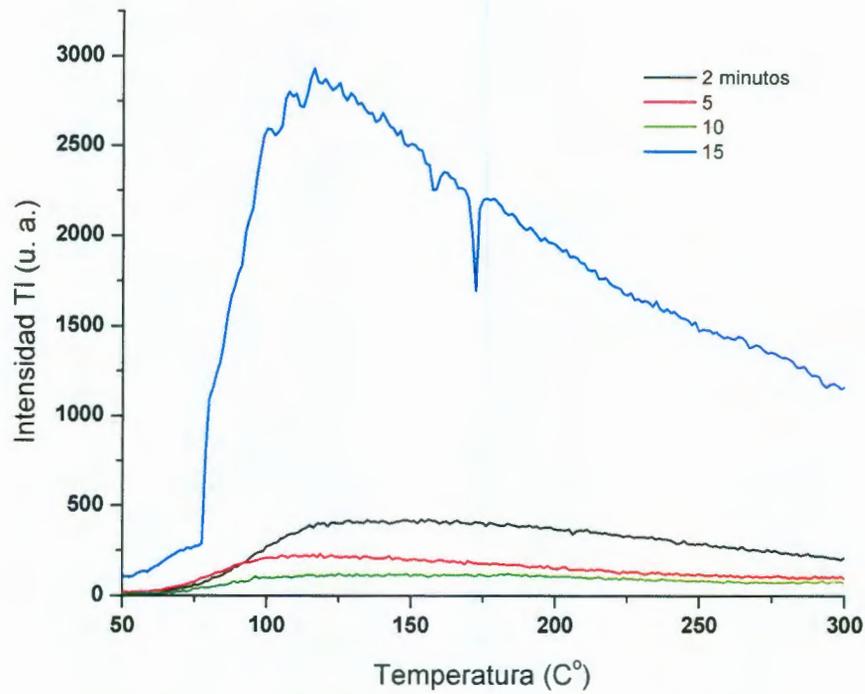


Figura 3.34. Señal TI inducida por exponer a rayos X a la muestra de circonia sulfatada CSC3.

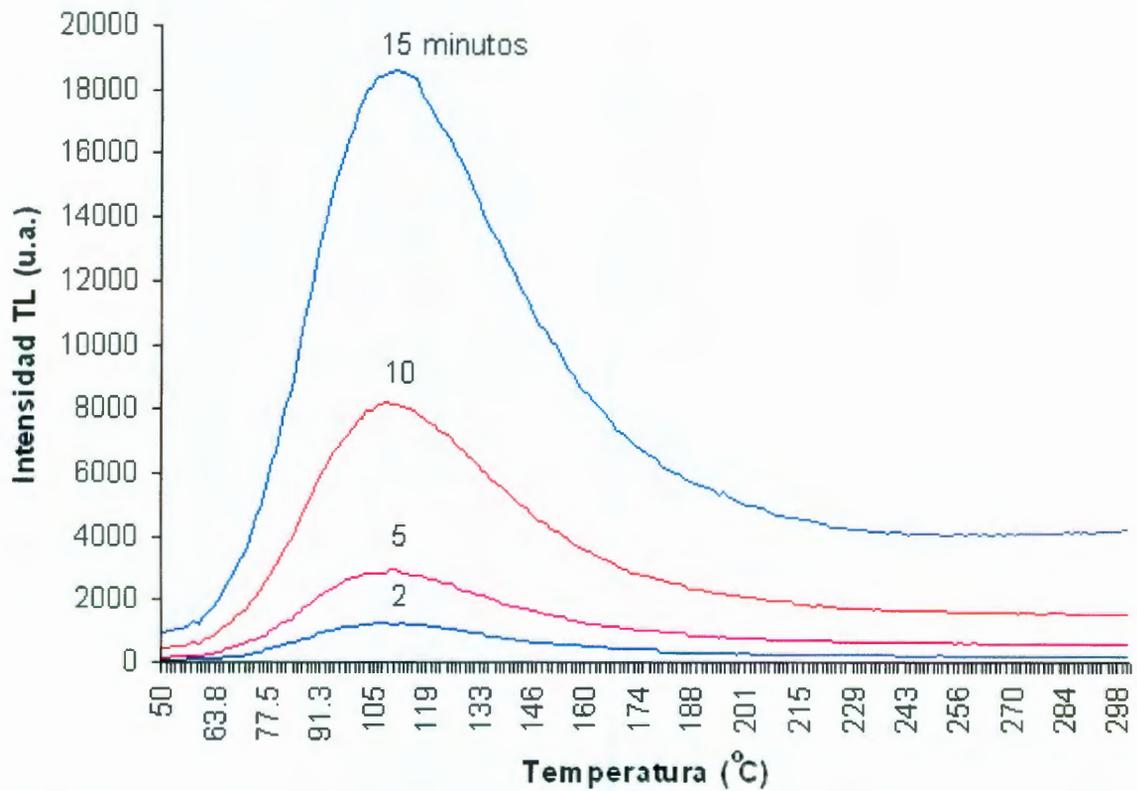


Figura 3.35. Señal TI inducida por exponer a rayos X a la muestra de circonia CSC0.

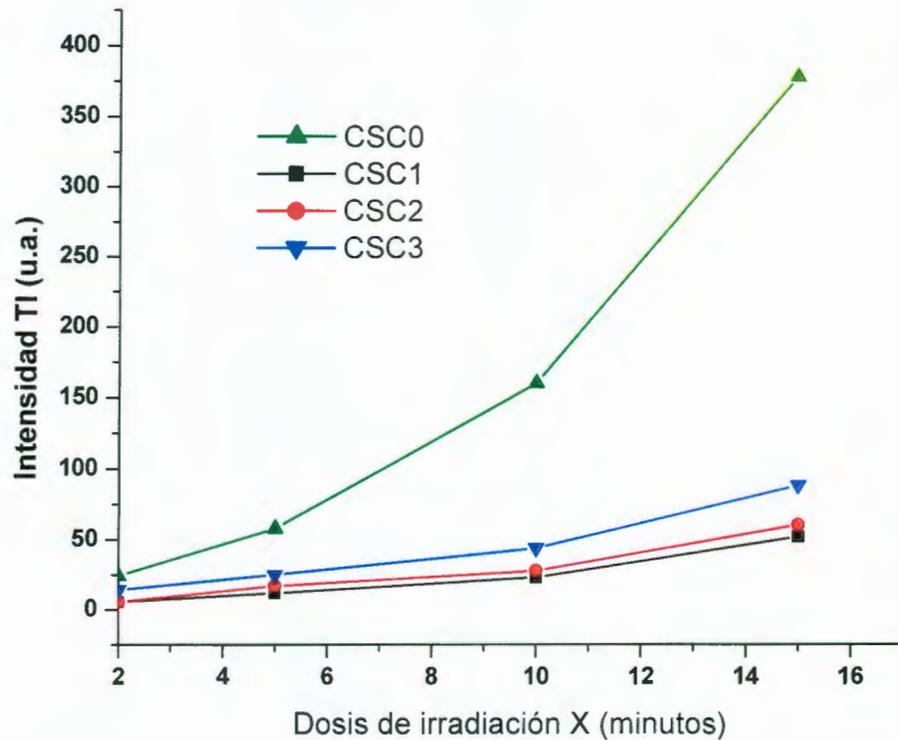


Figura 3.36. Área bajo la curva TL en función del tiempo, inducida por exponer a rayos X muestras de circonia y circonia sulfatada.

3.5.3. Señal TL en muestras de circonia obtenidas a partir de CAC y expuestas a rayos gamma.

En las figuras 3.37, 3.38 y 3.39 se ilustra el comportamiento TI en función del tiempo en un rango que va desde 7.5 a 240 minutos de irradiación gamma en muestras de circonia sulfatada CSC1, CSC2 y CSC3 con 1.3, 2.4 y 4 % en peso de azufre respectivamente.

La señal de emisión TL presenta un aumento en la sensibilidad del material con la concentración del grupo sulfato. Sin embargo al comparar los espectros contra los que presenta la circonia sin sulfatar (figura 3.40) la señal es menor; comportamiento contrario al que presentó la circonia sulfatada con la exposición a radiación UV y semejante ante la radiación por rayos X. Como en el caso de la

señal después de exponer las muestras a rayos UV y rayos X, las curvas TL son más amplias conforme la concentración de sulfatos aumenta.

La integral bajo la curva de los espectros generados por las cuatro muestras, se presentan en la figura 3.41 como una grafica en función de la dosis, y muestra un comportamiento en ascenso en todos los casos excepto para la muestra con mayor concentración de azufre, que tiende a la saturación.

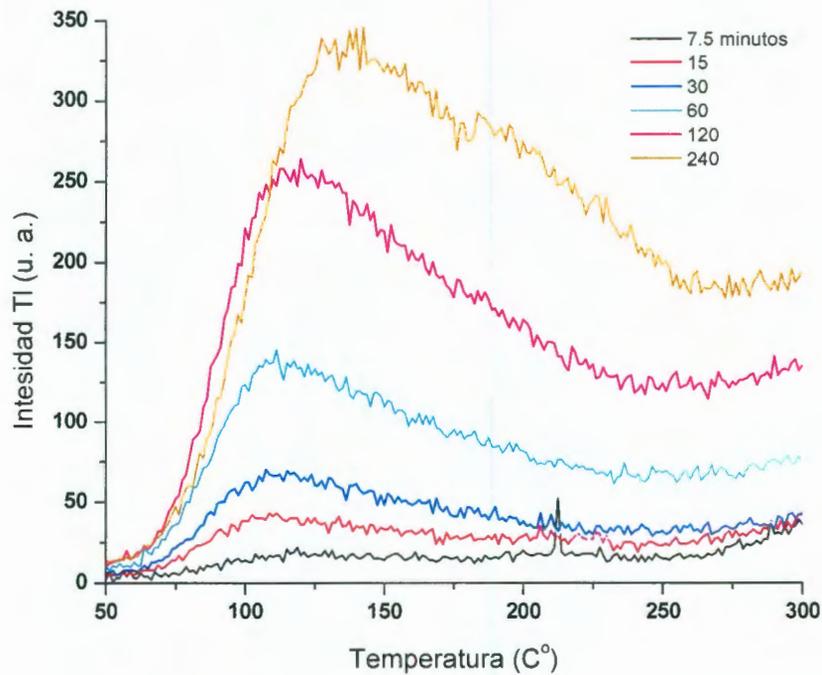


Figura 3.37. Señal TI inducida por la exposición a la radiación gamma en la muestra de circonia sulfatada CSC1.

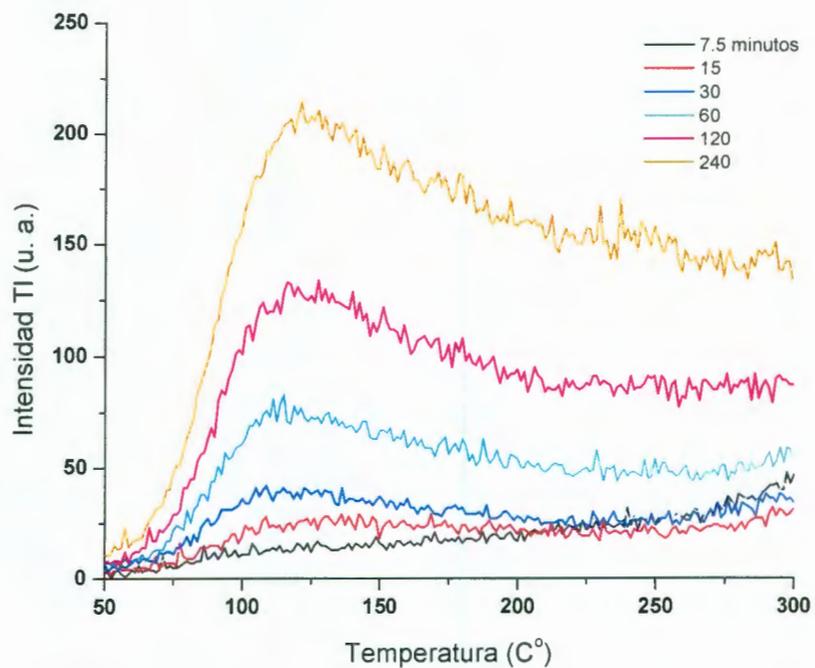


Figura 3.38. Señal TI inducida por la exposición a la radiación gamma en la muestra de circonia sulfatada CSC2.

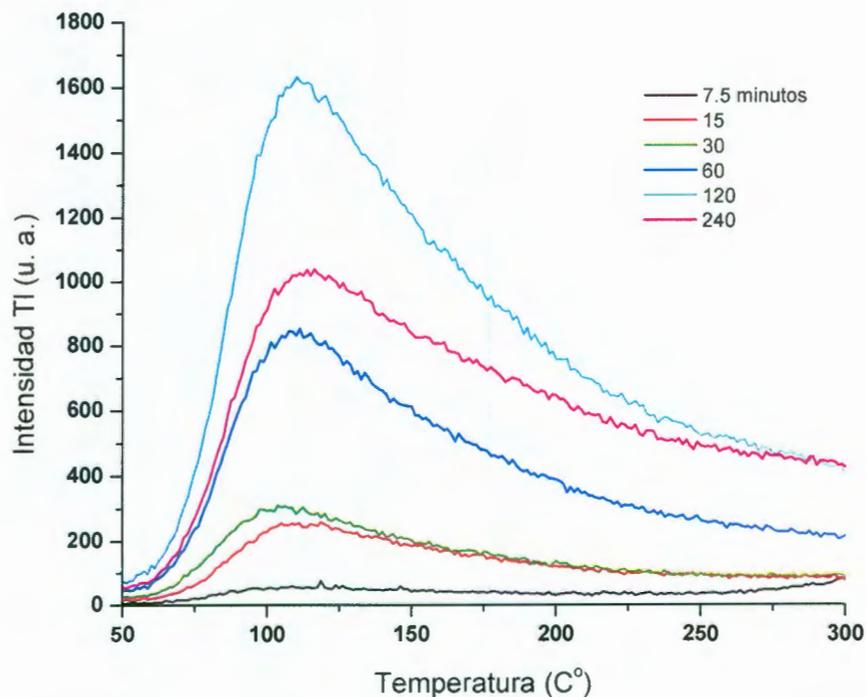


Figura 3.39. Señal TI inducida por la exposición a la radiación gamma en la muestra de circonia sulfatada CSC3.

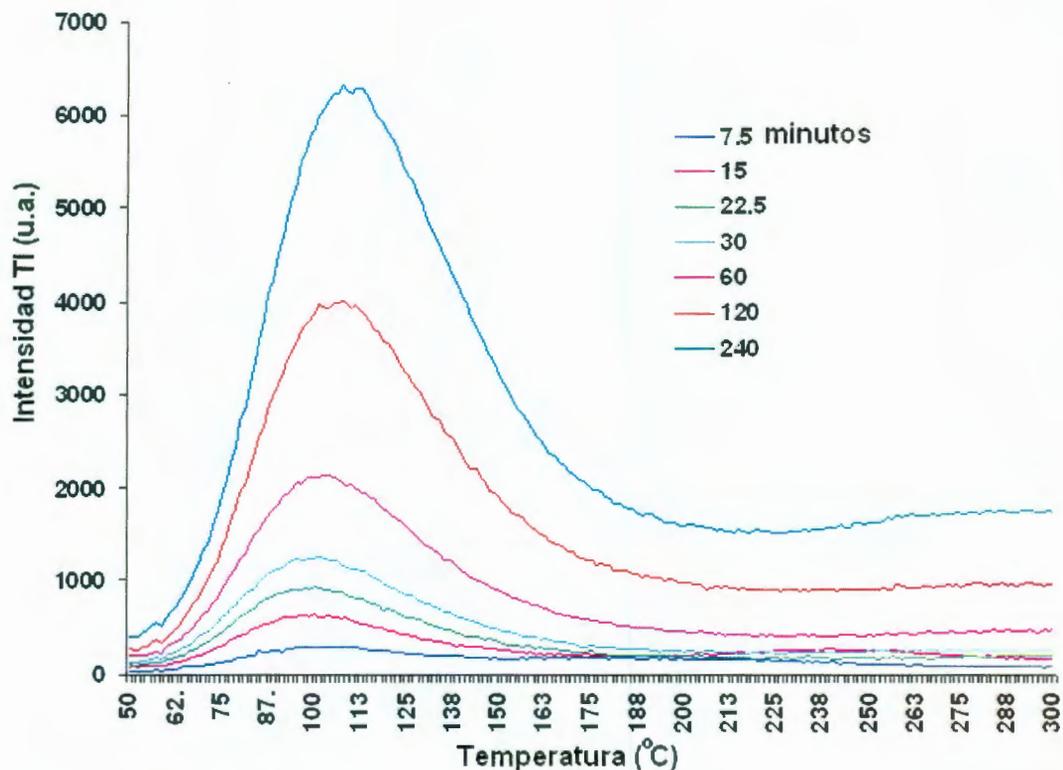


Figura 3.40. Señal TI inducida por la exposición a la radiación gamma en la muestra de circonia CSC0.

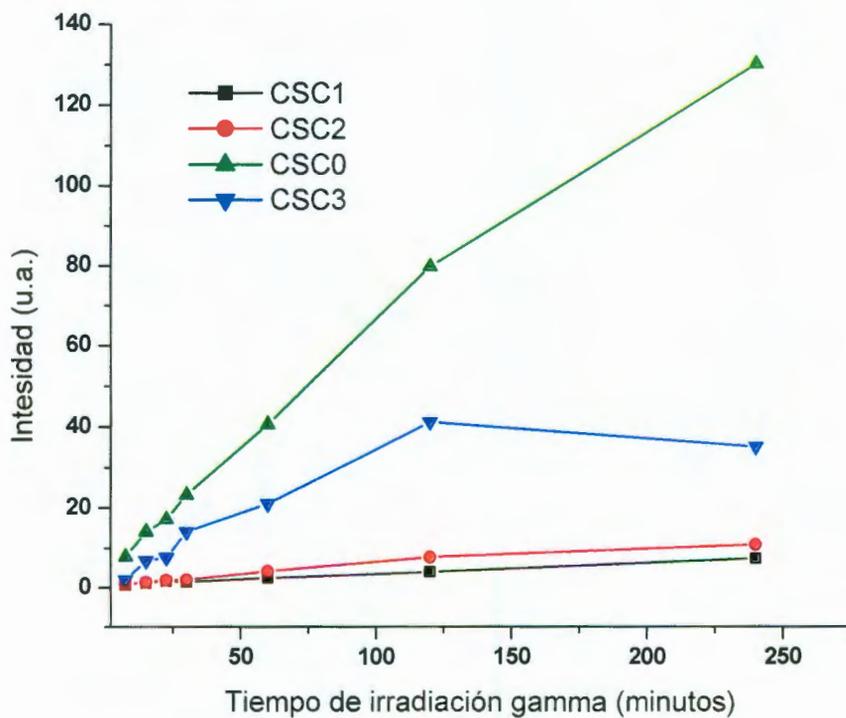


Figura 3.41. Área bajo la curva TL en función del tiempo inducida por exponer a rayos gamma muestras de circonia y circonia sulfatada.

3.5.4. Señal TL en muestras de circonia obtenidas a partir de propóxido de circonio y expuestas a rayos gamma.

La figura 3.42 nos muestra la respuesta TL para diversas dosis de irradiación gamma de la muestra de circonia sulfatada obtenida a partir de propóxido de circonio con un contenido de azufre de 2% en peso, en este grafico se puede observar dos picos principales de brillo localizados a 274 °C y otro de menor intensidad en 147 °C, la integral bajo la curva que presentan todos los espectros.

Este resultado nos deja ver que esta circonia tiene mayor sensibilidad a la radiación gamma que la muestra preparada a partir de CAC, incluso la que no esta sulfatada y que presentó mayor sensibilidad. Otro detalle importante es que este material presenta dos picos bien definidos, a diferencia de la circonia obtenida a partir de CAC y que aparentemente solo presenta uno.

Esta diferencia, podría originarse por el método de síntesis para obtener la circonia. Se presume que la cantidad de grupos hidroxilo que se encuentran presentes aún cuando han sido tratados térmicamente, pueden marcar la diferencia.

La integral bajo la curva de los espectros generados por tres muestras que pertenecen a circonia y circonia sulfatada con 0.9 y 2 % en peso de azufre respectivamente y obtenidas a partir de propóxido, se presentan en la figura 3.43.

Estas curvas muestran un comportamiento lineal. Con un coeficiente de correlación, r , de 0.99. Lo que es de gran importancia para su potencial uso como dosímetro.

Para observar el desvanecimiento de la señal, se irradiaron una serie de muestras con una dosis de 50 Gy y se tomaron lecturas a diferentes tiempos de relajación, el comportamiento se puede observar en la figura 3.44, y nos indica que en las primeras horas existe una disminución de la señal TL que se estabiliza a tiempos mayores de relajación, de tal manera que para un tiempo mayor a la semana de relajación solo se ha perdido el 21.5 % de la señal.

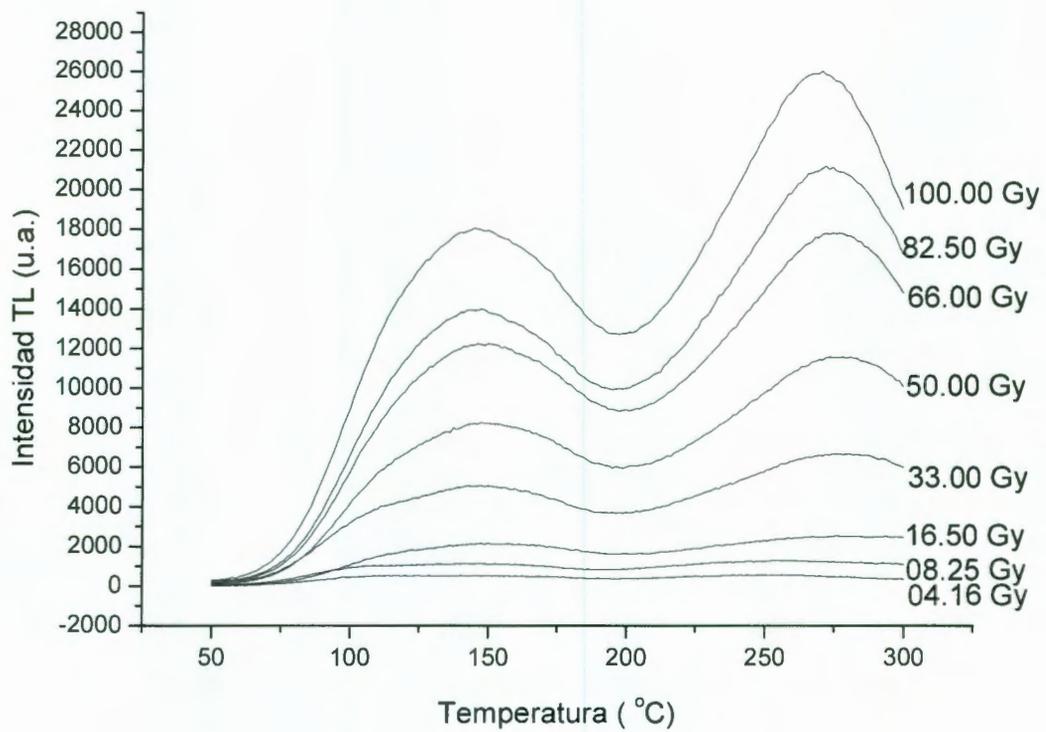
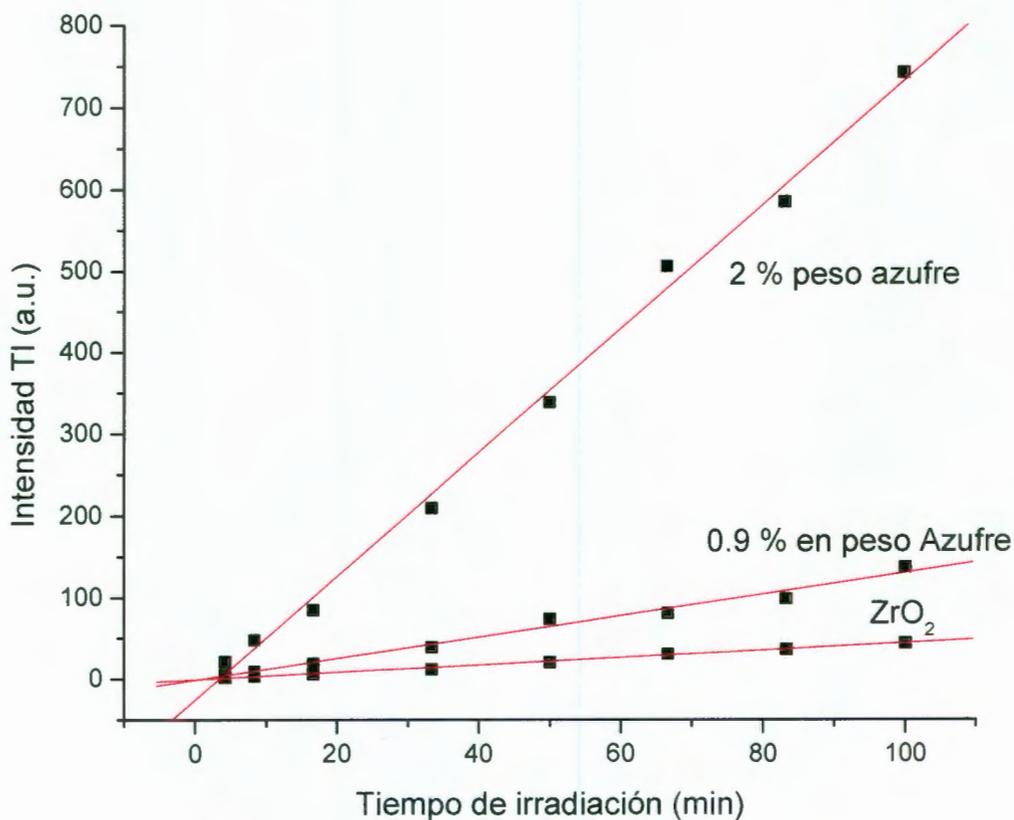


Figura 3.42. Señal TL inducida por la exposición a la radiación gamma en la muestra de la muestra de circonia sulfatada (2% de S en peso) obtenida a través de sol-gel.



3.43. Razón de crecimiento de la señal TL inducida por la radiación gamma a diferentes tiempos para muestras obtenida por sol-gel con un contenido de 0, 0.9 y 2 % en peso de azufre respectivamente.

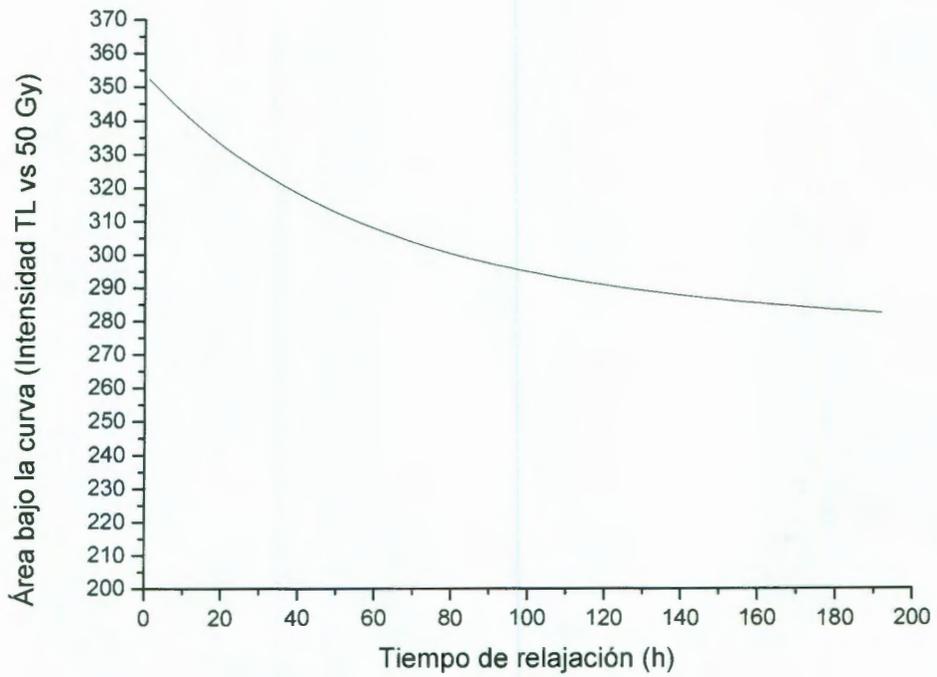


Figura 3.44 Razón de desvanecimiento de la señal TL para circonia sulfatada (2% de S en peso) a diferentes tiempos de relajación con una dosis de rayos gamma aplicada de 50 Gy.

3.6. Discusión de resultados

Si bien, los catalizadores a base de circonia y en particular la circonia sulfatada, se preparan exclusivamente a partir de alcóxido de circonio (por la gran calidad del material resultante), estos no son la única alternativa, de hecho, gran terreno ha ganado la síntesis vía acuosa a partir de cloruro de circonio (aún con el inconveniente que presenta la eliminación del cloro).

Sin embargo, una alternativa más económica, en la que no hay problema de impurezas como se demostró, es el uso de carbonatos de circonio. De ahí, que uno de los intereses del presente trabajo se centrara en sintetizar y caracterizar un material a base de circonia obtenido a partir de un carbonato de circonio y compararlo con circonia obtenida a partir de propóxido de circonio. Los resultados muestran que a través de un tratamiento térmico es posible obtener circonia con diferentes fases cristalinas por las dos rutas de síntesis, sin embargo la circonia obtenida a partir de carbonato de amonio requiere una mayor temperatura para general cristalinidad. Los difractogramas muestran que a una temperatura de 400 °C la circonia todavía es amorfa y a 600 °C únicamente presenta la fase tetragonal, mientras que la circonia obtenida a partir de propóxido presenta la fase tetragonal bien desarrollada a los 450 °C y la coexistencia de la fase tetragonal y monoclinica a los 600 °C.

La fase cristalina del material cerámico es un factor que determina en gran medida la presencia e intensidad de la señal TL, así como la actividad catalítica, en el caso del presente trabajo, este factor se trató de controlar llevando a cabo la caracterización catalítica y termoluminiscente con circonia con fase tetragonal, para observar el cambio en sus propiedades catalíticas y termoluminiscentes por influencia de la concentración de los grupos sulfatos dispersos en la superficie del cristal.

De acuerdo a los resultados, es evidente que la incorporación de grupos sulfatos sobre la estructura de la circonia tiene gran influencia tanto en la actividad catalítica como en la termoluminiscencia, en ambos casos, el fenómeno se

incrementa en relación directa con la concentración de grupos sulfatos en la superficie del cristal. La relación que guardan estos resultados se encuentra íntimamente ligado a las propiedades electrónicas del material. Si bien, en la teoría se adopta para explicar estos fenómenos la estructura de un cristal infinito dejando de lado la influencia de la superficie, la realidad muestra que un cristal real tiene una superficie con aproximadamente 1000 átomos por cm^2 ; Los orbitales de estos átomos y los enlaces entre ellos y con los primeros vecinos debajo de la superficie son diferentes a los del seno del material. Por lo que la sola existencia de la superficie introduce estados localizados. Algunos de estos estados localizados tienen energías dentro de la banda prohibida, lo cual refleja el debilitamiento de las uniones con respecto al seno del sólido. Además, la superficie puede presentar defectos, impurezas o especies adsorbidas que también introducen estados localizados, como es el presente caso, donde el grupo sulfato se enlaza directamente en la superficie del cristal. Sólo los estados superficiales con energías dentro del gap influyen sobre las propiedades eléctricas y catalíticas del material: pueden ser centros de recombinación, reduciendo el camino libre medio de electrones y huecos; pueden actuar como trampas de portadores, modificando la distribución de potencial en la superficie.

Lo anterior se puede interpretar con resultados obtenidos por simulación molecular de la circonia y circonia sulfatada (en el apéndice 1 se detallan los cálculos)

En la figura 3.35 se presentan los orbitales de frontera HOMO (del inglés Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital) para un cluster de circonia tetragonal y para el mismo cluster con la incorporación de un grupo sulfato. Si bien el modelo se acota a un cluster y no aún cristal, es suficiente para determinar si la incorporación del grupo sulfato tiene influencia sobre los orbitales de frontera, lo que resulta evidente, ya que como podemos observar, los orbitales de frontera cambian de posición dentro del cluster cuando se incorpora el sulfato (acercándose, pero sin posesionarse sobre el), y quedan envolviendo a un ión circonio, lo que refuerza la teoría de Yamaguchi

(Yamaguchi.,1986) donde indica que los centros superácidos son sitios de Lewis que se asocian con el catión metálico. La fuerza ácida de este sitio se incrementa por un efecto electrónico de inducción de S = O en el complejo de azufre. De esta forma el orbital LUMO posicionado sobre el ión circonio será el responsable de los sitios ácidos de Lewis, incorporando además, nuevos niveles energéticos dentro de la banda prohibida.

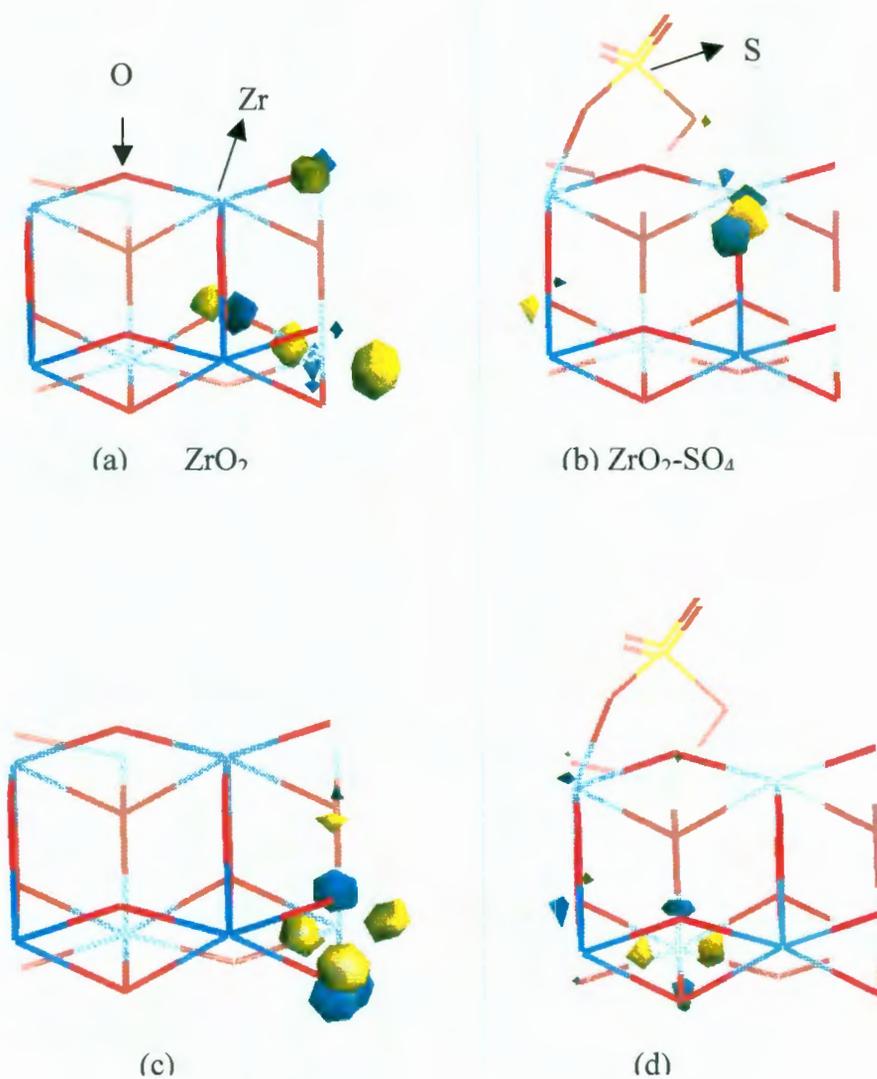


Figura 3.35. a y b) Orbital Frontera HOMO en un cluster de circonia y circonia con sulfato respectivamente, c y d) Orbital Frontera LUMO en un cluster de circonia y circonia con sulfato respectivamente.

CONCLUSIONES

1) A partir de los resultados de microscopia electrónica de transmisión y de dispersión de luz, se demostró que es posible obtener nanopartículas de circonia a partir de la química del ion circonio en medio acuoso con reactivos de gran disponibilidad como es el carbonato de circonio. Esta ruta de síntesis nos permite también obtener especies químicas de circonio que pueden ser aplicadas para modificar químicamente polímeros ó superficies que contengan grupos carboxílicos ó grupos hidroxilo.

2) A partir de dos precursores diferentes como es el carbonato de amonio y el propóxido de circonio se obtuvo circonia sulfatada.

3) Por espectroscopia infrarroja se determinó que las especies de azufre en la superficie de la circonia, presentaban doble enlace entre el azufre y el oxígeno, lo que permite asegurar la presencia del ion sulfato. Lo cual es necesario para generar una elevada acidez.

4) Por difracción de rayos X se puede observar claramente en la circonia obtenida a partir de propóxido de circonio, que al sulfatar, la estructura cristalina se ve afectada por una disminución en el grado de cristalinidad.

6) La ruta de preparación es determinante en las propiedades térmicas y estructurales de la circonia. Comparando los métodos utilizados, se encontró que el proceso sol-gel proporciona a los materiales altas áreas superficiales y estabilidad térmica a mayores temperaturas con respecto a los materiales sintetizados mediante carbonato de circonio.

7) Las pruebas de acidez y de actividad en la deshidratación, mostraron que los materiales sulfatados con mayor cantidad de sulfuro son precisamente los

que presentan mayor actividad catalítica debida a una mayor concentración de sitios ácidos. En la deshidratación del 2-propanol el producto principal fue el propeno. Sin embargo, los soportes sintetizados vía sol-gel presentan velocidades de reacción específicas más altas. La presencia de acetona como producto no fue detectada en la reacción con circonia sulfatada, lo que indica la ausencia ó la pobre fuerza de sitios básicos en el material.

8) Todas las muestras de circonia presentaron respuesta termoluminiscente. La circonia tetragonal sin sulfatos es más sensible a la radiación gamma y X, pero una vez sulfatadas son más sensibles a la radiación UV .

9) En todas las muestras sulfatadas, la señal TI aumenta con el incremento de sulfato en el material, lo que supone la incorporación de nuevos niveles energéticos en la banda prohibida.

10) Las muestras de circonia obtenida a partir de propóxido de circonio, presentan una excelente sensibilidad para dosis de irradiación gamma que van de 4.16 a 100 Gy, rango que permite tomar lecturas dentro del rango de las radiaciones usadas en terapia para los seres humanos. En este caso, la intensidad de la respuesta TL sigue un comportamiento lineal con respecto a la dosis.

11) De acuerdo a los resultados obtenidos, la síntesis de circonia a partir de propóxido es una buena alternativa para aplicaciones dosimétricas, dado que permite la incorporación de diferentes impurezas de manera controlada obteniendo materiales con características específicas, modulando a su vez la señal termoluminiscente.

Referencias.

- Afanasiev P. 2002. Zr (IV) Basic carbonate complex as precursor for new materials: synthesis of the zirconium-surfactant mesophase. Mater. Res. Bull. 37.1933-1940.
- Aguilar, M.G., J. García- Solé, H. Murrieta S. and J. Rubio O. 1982. Trivalent Eurpium in X-irradiated NaCl:Eu. Physical Review B, Vol .26, No.8, pp. 4507.
- Aitken, M. J. 1985. Termoluminiscence Dating. London, Pulitzer.
- Arribas Fernández, J.G. 1992. Datación Absoluta por termoluminiscencia en materiales arqueológicos. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- Aldinger F. 2001. Ceramic Materials and Components for Engines . Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH. USA.
- Arata, K.; 1990. Hino, M. Preparation of Superacids by Metal Oxides and Their Catalytic Action. Mater. Chem. Phys., 26, 213.
- Artken, M. J. 1985. Thermoluminescence Dating. London Academic Press.
- Atam P. 1956. Fundamentals of Nuclear Physics. Allyn and Bacon, Inc., Boston, USA.
- Azorín, J., A. Gutiérrez and C.G. Martinez. 1985. Radiat. Effect, Vol.84, pp.263.
- Azorín, J. 1990. Luminescence Dosimetry. Theory and Applications. Edit. Técnico-Científicas , México, D.F.

- Azorín, J., A. Gutiérrez, T. Niewiadomski and P. Gonzáles. 1990. Dosimetric Characteristics of LiF: Mg, Cu, P TL Phosphor Prepared at ININ, México. *Radiat. Prot. Dosimetry*, Vol.33. No. 1-4, pp.283.
- Brinker, C. J. and G. W. Sherer. 1989. *Sol- Gel Science. The Physics and Chemistry Of Sol-Gel Processing*. Academic Press, New York, USA.
- Brown. G. 1975. The ESR Behavior of Iron in Gamma-Irradiated Pyrex. *Journal. Of Materials Science*, 10.pp.1481.
- Chen, F. R.; Coudurier, G.; Joly, J. F.; Vadrine, J. C. 1993, Superacid and Catalytic Properties of Sulfated Zirconia. *J. Catal.* 143, 616
- Chen, R. 1984. Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks In: *Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry*. Ed. By Y.S. Horowitz, CRC press, Boca Raton , Florida.
- Chen, R. and G. Fogel. 1993. Supralinearity in Thermoluminescence Revisited *Rad. Prot. Dosimetry* , Vol.47, No. 1-4, pp.23.
- Cotton F.A.. 1998. *Química inorgánica avanzada*. Limusa. México.
- Daniels, F. 1950 . *Thermoluminescence and Related Properties of Crystals*. Presented at the Symp. On Chem. And Phys. Of radiation Dosimetry. Technical Command, Army Chemical Center , Maryland.
- Durrani, S. A.. 1991. The Effect of Irradiation Temperature on the Response of Tracks Recording Crystalline and Polymeric Media. *Nucl . Tracks Radiat. Meas.*, Vol.19.No.1-4, pp.61.
- Ferreira, M. P. and W.L. Vasconcelos . 2000. Processing of Sol-gel Silica Using Gamma Radiation . *Journal of Non-Crystalline Solids*, V.273(1-3), pp.175.

- Fleetwod, D. M., P.S. Winokur, O. Flament and J.L. Leray. 1999. Stability of Trapped Electrons in SiO₂. Applied Physics Letters, V.74(20), pp.2669.
- Fleischer, R, L., et.al. 1975. Nuclear Tracks in Solids. University of California Press, Brkeley, USA.
- Fureta, C., G. Kitis, J.K. Kuo, L. Vismara, P. S. Weng. 1997. Impact of Non-ideal Heat on the Determination of Thermoluminescence Kinetics Parameters. Journal of Luminiscence, No. 75,pp.341.
- Garvie R. H. y R. T. Pascoe.1975. Ceramic Steel, Nature, 258:703-704.
- Gonzáles, P. R. 1995. Optimización de la Preparación y estudio de las propiedades termoluminiscentes del LiF:Mg, Cu, P para Dosimetría de la Radiación Ionizante. Tesis de Maestría , FQUNAM.
- Gonzáles, P. R. 1999. Fechamiento Geológico y Arqueológico por Termoluminiscencia. Tesis Doctoral , UAM-Iztapalapa.
- Hino, M.; Arata, K. 1980. Synthesis of Solid Superacid Catalyst with Acid Strength of H₀ -16.04. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 851.
- Hino, M.; Kobayashi, S.; Arata, K. Reactions of Butane and Isobutane Catalyzed by Zirconium Oxide Treated with Sulfate Ion. Solid Superacid Catalyst. J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 6439.
- Hoogenstraaten, W. 1958. Electrón Traps in Zinc Sulphide Phosphors. Philips Res. Rept., Vol.13.pp.515.
- Horowitz, Y. S. 1984. Thermoluminescence and Thermoluminescence Dosimetry. CRC Press Inc. Boca Raton, Florida, USA.

- Horowitz, Y. S., Yossian, D. 1995. *Computerised Glow Curve Deconvolution Application: Application to Thermoluminescence Dosimetry*. Nuclear Technology Publishing, England.
- Kakuta, T., K. Sakasai, T. Shikama, M. Narui, T. Sagawa. 1998. Absorption and Fluorescence Phenomena of Optical Fibers under Heavy Neutron Irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, V.258-263 (part B), pp, 1893.
- Karamdoust, N.A., and S. A. Durrani, 1991. Effect of Registration Temperature on The Response of CR-39 to Alpha Particles and Fission Fragments *Nuclear Tracks Radiat. Meas.*, Vol.19, No. 1-4.pp. 179.
- Katub, A. A. and Elmanharawy, M. S.. 1998. Effect of Gamma Irradiation on Some Optical Properties of Sodium Tetraborate Glasses Containing Iron. *Journal of Non- Crystalline Solids*, Vol. 104, pp. 31.
- Katub, A.A. and M.S. Elmanharawy. 1991. Gamma Irradiation- Induced Effects in Sodium Diborate Glasses Doped with some Transition Metals. *Journal of Materials science*, Vol.26, pp. 3964.
- Koman. B.P., O.A. Gal' chynskyy. R.O. Kovalyuk and A.K. Shkol'nyy. 1996. Alhapticle Irradiation Induced Defects in SiO₂ Films of Si- SiO₂ Structures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B. VOL.116 (1-4)*, pp.389.
- Kustov, L. M.; Kazansky, V. B.; Figueras, F.; Tichit, D. 1994. Investigation of the Acidic Properties of ZrO₂ Modified by SO₄²⁻ Anions. *J. Catal.*, 150, 143.
- Limaye Amit U. and Joseph J. Helble. 2002. Morphological Control of Zirconia Nanoparticles through Combustion Aerosol Synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (5):1127–32.

- Livage J., Henry M. and C. Sanchez, 1998. "Sol-gel Chemistry of transition Metal Oxides". Prog. Solid state Chem. 18,259-341.
- Livage J., M. Chartry, M. Henry and F. Taulelle. Complexacion of Zr(IV) precursors in aqueous solutions. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.271. 1992. Materials Research Society Boston, Materials Research Society Symposium Proceeding, V.540.
- Liu-Changshi. 1999. Radiation- Induced Plasmons in Si-SiO₂. Nuclear Science and Techniques, V.10(1), pp, 1.
- López, E. J. 1994. Ajuste del Modelo de Chen de Orden Cinético General Aproximado a la Podgorsak, a Datos Experimentales de Dosímetros TL. Informe Técnico-Científico No.DSICGI-03-94/A, ININ
- Lla, D., E.K. Williams, D.K. Hensley, C. Klatt and S. Kalbitzer. 1998. Radiation Induced Nucleation of Nanoparticles in Silica. Fall Meeting of
- Mackeever, S. W. and Y. J. Horowitz. 1990. Charge trapping Mechanism and Microdosimetric Process in Lithium Fluoride. Phys. Chem., Vol. 36, No. 35.
- Mark, et. Al. 1986. Radiation-Resistant Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 5, Ed. By Board, second edition.
- Matijevic E. "Monodispersed Colloidal Metal Oxides, Sulfides and Phosphates"; pp, 1334-52 in Ultrastructure Processing of Ceramic, Glasses and Composites". Edited by L.L. Hench and P. R. Ulrich. Wiley, New York 1984.
- Mendoza-Anaya, D; González Martínez, P; Rodríguez-Lugo, V; V. M. Castaño. 1999. "γ-Radiation Induced Thermoluminescence of Fe-Doped Silica Gel". Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol.10, No. 1-3.

- Mendoza-Anaya, D., C. Angeles-Chávez, P. Salas, V.M. Castaño. 2001. TEM and TL Análisis of Silica Samples with Metallic Impurities Synthesised by Solgel Method. *Acta Microscópica*, SIN: 0798-4545, Vol. Octubre 2001, pp. 213.
- Mendoza-Anaya, D. 2002. Síntesis y caracterización de sistemas dosimétricos preparados vía sol-gel. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Querétaro, México.
- Mihjna, S., D. Yossian, Y. S. Horowitz. 1995. The Effect of Thermal Annealing of Defect Structure and Thermoluminescence in LiF: Mg, Cu, P. *Rad Measurement*, Vol.24. No.4, pp.395.
- Mondragón-Galicia, G., Gutiérrez-Wing, C., Mendoza-Anaya, D., Fernández-García, M.E. y Arenas-Alatorre, J.A. 2001. Estudio de Propiedades ópticas y Microestructurales de Cristales de NaCl Dopados Iones Divalentes Tratados Térmicamente. Presentado en International Congress of Advanced Materials, ICAM, 2001, Cancún Q. R. México.
- Mondragón-Galicia, G., Mendoza-Anaya, D., Gutiérrez-Wing, C.. 2001. Estudio por Microscopia Electrónica de Cristales Dopados con Iones Divalentes. *Acta Microscópica*, SIN:0798-4545, Vol.Octubre 2001, pp.219.
- Morono, A., E. R. Hudgson. 1998. Radiation Induced Optical Absorption and radioluminescence in Electron Irradiated SiO₂. *Journal of Nuclear Materials*, V.258-263 (part B), p.p.1889.
- Niewiadomski, T., Jasinka M. and Ryba E. 1971. Syntered TL Dosimeters. Proc. Third Inst. Conf. Luminiscence Dosimetry, Riso-Report, 429, Vol.1, Danisch AEC, Riso, Roskilde, Denmark.

- Nisizawa, M. And Riuchy Endo. 1995. Radiation-Induced Sol-Gel Transition of Protein: Effects of Radiation and Metals Ions on Viscosity Property. Journal of Polym. Science. Part A: Polymer Chemistry, Vol.33, pp. 2521.
- Othmer K.. 1990. Enciclopedia of chemical technology. Vol. 25 Fourth edition.
- Perez-Salas, R., T.M. Piters, R. Aceves, R, Rodríguez-Mijangos and M. Barboza-Flores. 1997. Influence of Composition in the Formation of Eu²⁺ Aggregated Phases in KCl_{1-x}Br_x:Eu²⁺ Mixed Crystals. J. Phys. Chem. Solids, Vol.58, No.6, pp.1027.
- Ramírez-Niño, D. Mendoza-Anaya and V.M. Castaño. 1998. A Comparative Study on Effect of Gamma and UV Irradiation on the Optical Properties of Chlorophyll and Carotene Radiation Measurement, Vol.29, No.2, pp.195.
- Ravishankar Harani, C.A. Hogarth, K.A.K. Lott. 1984. Electron spin Resonance in Phosphate Glasses Mixed Transition Metal Ions. Journal of Materials Science, Vol.19, pp.1420.
- Reed J. S. 1995. Principles of Ceramics Processing, John Wiley and Sons, Inc. USA.
- Rickards C. J.1986. Las radiaciones: reto y realidades. Fondo de Cultura Económica, México.
- Rickards C.J.1990. Las radiaciones: II. El manejo de las radiaciones nucleares. Fondo de cultura Económica, México.
- Sanchez, C. and J. Livage. 1990. Sol-Gel Chemistry from metal alkoxide precursors. New Journal of Chemistry. 14(6-7): 513-521.

- Santos, A. M. M. and Vasconcelos W. L.. 2000. Properties of Porous Silica Glasses Prepared Via Sol-gel Process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, V.273 (1-3), pp.145.
- Spink and Woods. 1990. *An Introduction to Radiation Chemistry*. Third edition, New York. Wiley, USA.
- Salas, P., E. De la Rosa-Cruz, Mendoza-Anaya, P. González-Martínez, R. Rodríguez and V.M. Castaño. 2000. High Temperature Thermoluminescence Induced on UV-Irradiated Tetragonal ZrO₂ Prepared by Sol-Gel. *Materials Letters*, Vol.45,pp.241.
- Salas, P., E. De la Rosa-Cruz, D. Mendoza-Anaya, P. González-Martínez, R. Rodríguez and V.M. Castaño. 2001. Thermoluminescence Induced by Gamma Irradiation in Sol-Gel Prepared Zirconia-Silica Materials. *Materials Research Innovations*, Vol.4, pp.32.
- Sanad, A. M., I. Kashif, A.A. El-Saghier and H. Farouk. 1986. Infrared Study of the effect of heat Treatment and Irradiation on Barium Borate Glass Containing Iron. *Journal of materials Science*, Vol.21, pp.3483.
- Sueo Machi. 1996. *New Trends of Radiation Processing Applications*. *Radiat. Phys. Chem.*, Vol.47, No. 3, pp. 333.
- Takada, T., et.al. 1996. Preparation and Non-Linear Optical Properties of CdS Quantum Dots in Na₂O-B₂O₃-SiO₂ Glasses by the Sol-Gel Technique. *Journal of Materials Science*, Vol.31, pp. 423.
- Uhlmann, D.R., G. Teowee and J. Boulton. 1997. The Future of Sol.Gel Science and Technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 8: 1083-1091.

- Vázquez Nin, G. Y O. Echeverria, 2000. Introducción a la microscopia Electrónica Aplicada a las Ciencias Biológicas. Edit. Por la Facultad de Ciencias, UNAM, y el Fondo de Cultura Económica, primera edición.
- Vejnovic, Z., M.B. Pavlovic, D. Ristic, M. Davidovic. 1998. On the General-Order Kinetics of the Thermoluminescence Glow Peak and the Calculation of Parameters from Glow Curves. *Jornal of Luminiscence*, No. 78, pp.279.
- Ward, D. A.; Ko, E. I. 1994. One-Step Synthesis and Characterization of Zirconia-Sulfate Aerogels as Solid Superacids. *J. Catal.*, 150, 18.
- Williams, D., and B. Carter. 1996. *Transmission Electron Microscopy*. Plenum, New York.
- Yacamán, M.J., Reyes Gasga, J.. 1990. *Microscopia Electrónica. Principios y Aplicaciones*. Fondo de Cultura Económica. México.
- Yamaguchi, T. 1990. Recent Progress in Solid Superacid. *Appl. Catal.*, 61, 1.
- Yamaguchi, T .1986.Tanabe, K.; Kung, Y. C. Preparation and Characterization of ZrO₂ and SO₄²⁻-promoted ZrO₂. *Mater. Chem. Phys.* a, 16, 67.
- Yamaguchi T, Tanabe K. 1986 -B. *J. Phys. Chem.* 90, 3148.
- Yaluris, G.; Larson, R. B.; Kobe, J. M.; Gonzalez, M. R.; Fogash, K. B.; Dumesic, J. A. 1996. Selective Poisoning and Deactivation of Acid Sites on Sulfated Zirconia Catalysts for n-butane Isomerization. *J. Catal.*, 158, 336.

APÉNDICE A

SIMULACIÓN MOLECULAR

A.1. Simulación molecular de circonia tetragonal.

Los cálculos se realizaron en una supercomputadora Origin 20000 con 8 procesadores R10000, el programa que se utilizó fue el Cerius² versión 3.5.

Los cálculos se hicieron por medio de mecánica cuántica utilizando métodos de primeros principios, el módulo que se utilizó fue Dmol³.

El primer cálculo que se realizó fue el de la celda unitaria de la circonia tetragonal, con los siguientes parámetros:

Grupo espacial: P42/nmc

Parámetros de red: $a=b=3.64$, $c=5.27\text{Å}$

Posiciones atómicas

Elemento	x	y	z
Zr	0	0	0
O	1.82	0	1.66
O	0	1.820	0.975

El modelo de la circonia se muestra en la Figura A1. La energía de la celda unitaria de la circonia fue de 800644.96 eV, los cálculos de orbitales fronteras HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado) también se realizaron teniendo los siguientes resultados el valor de HOMO fue de -5.149 eV y el valor de LUMO fue de -4.884 eV en la Figura A2 y A3 se muestran los orbitales HOMO y LUMO. En la figura A4 se muestra la distribución de la densidad de carga electrónica de la celda unitaria.

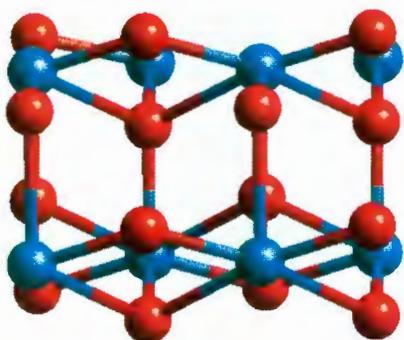


Figura A1. Estructura atómica de la circonia

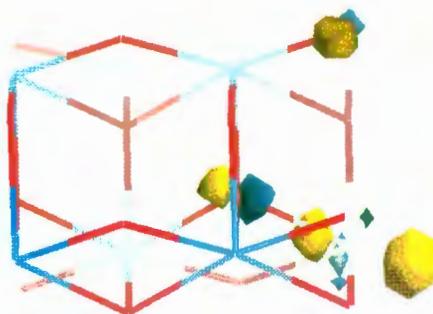


Figura A2. Orbital Frontera HOMO

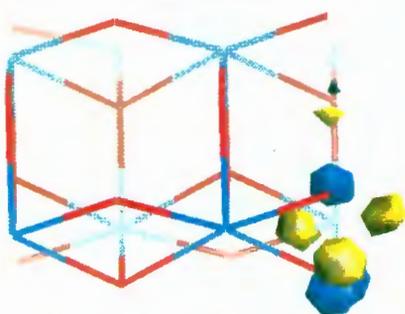


Figura A3 Orbital Frontera LUMO

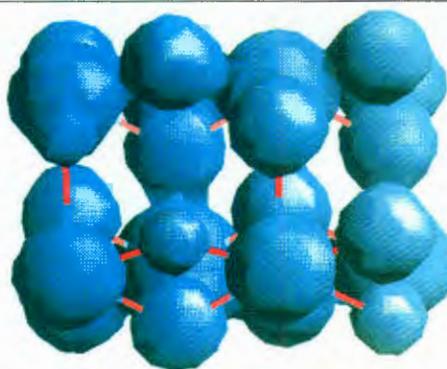


Figura A4. Densidad de carga electrónica

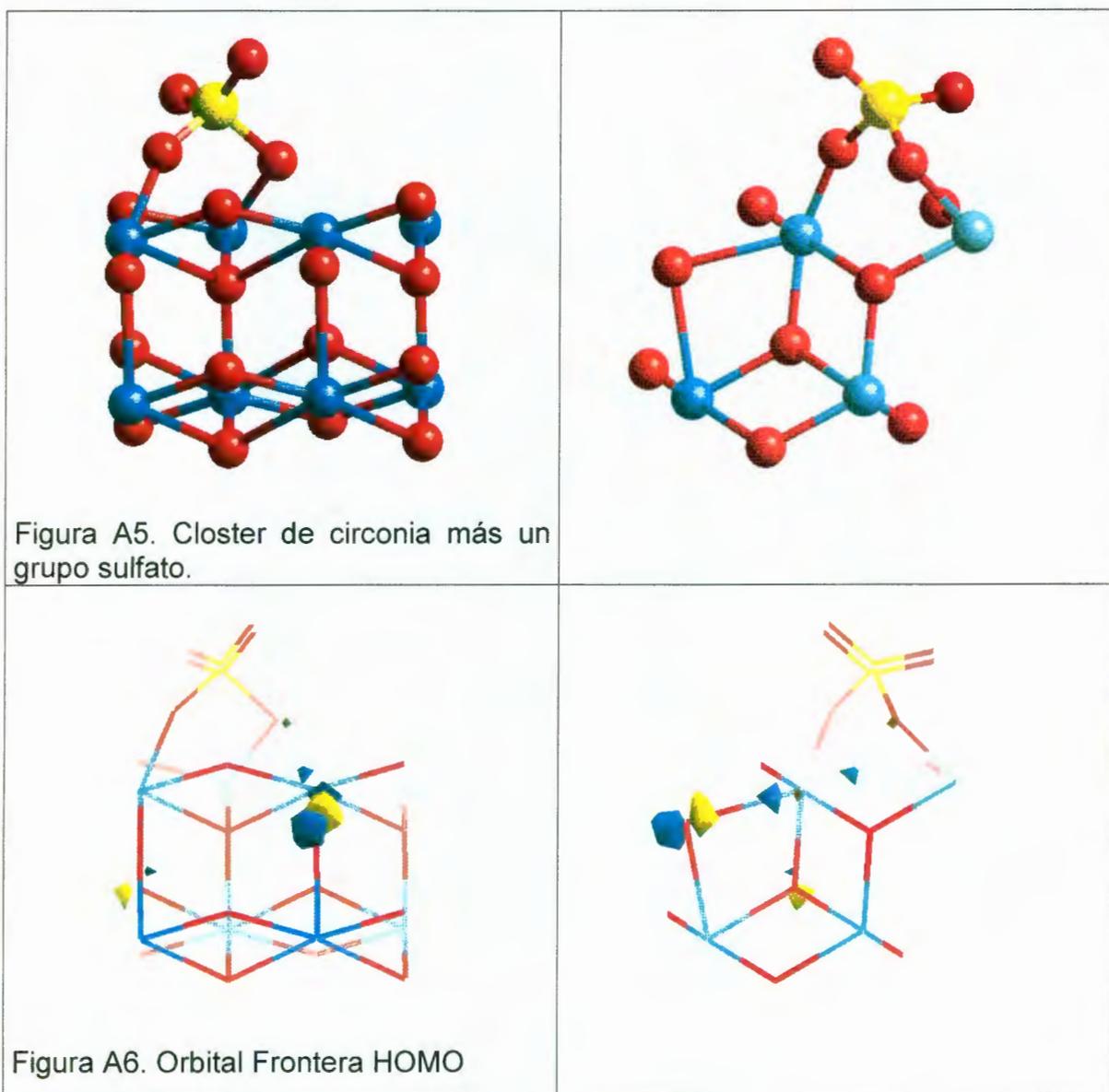
A.2. Simulación molecular de circonia tetragonal más sulfato.

Los cálculos se realizaron en una supercomputadora Origin 20000 con 8 procesadores R10000, el programa que se utilizó fue el Cerius2 versión 3.5.

Los cálculos se hicieron por medio de mecánica cuántica utilizando métodos de primeros principios, el módulo que se utilizó fue Dmol3.

El siguiente cálculo que se realizó fue el de la circonia tetragonal más grupo sulfato.

El modelo de la circonia más el sulfuro se muestra en la Figura A5 en dos diferentes direcciones, los átomos marcados en rojo representan a los átomos de oxígeno, los azules representan a los circonios y el amarillo representa al azufre. La energía total del sistema fue de -800645.035eV , los cálculos de orbitales fronteras HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado) también se realizaron teniendo los siguientes resultados el valor de HOMO fue de -5.149 eV y el valor de LUMO fue de -4.884 eV en la Figura A6 y A7 se muestran los orbitales HOMO y LUMO. En la figura A8 se muestra la distribución de la densidad de carga electrónica de la celda unitaria.



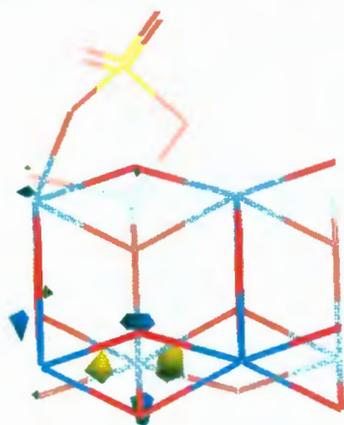


Figura A7 Orbital Frontera LUMO

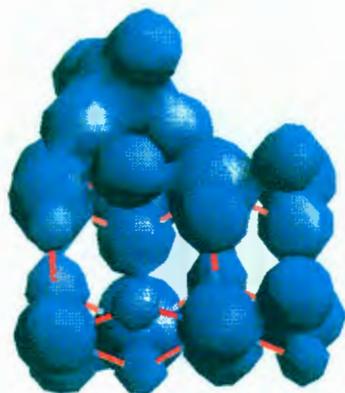
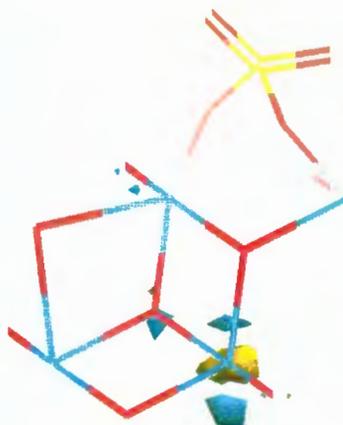
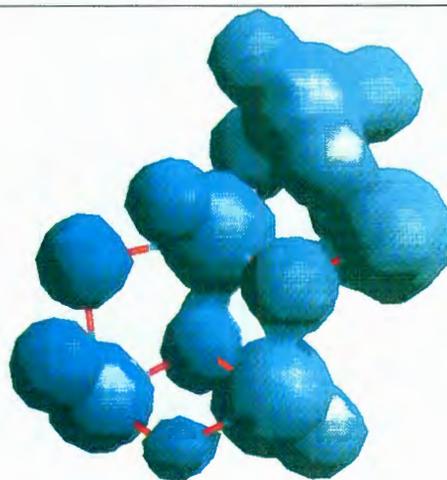


Figura A8. Densidad de carga electrónica



Apéndice b

Artículos publicados

THERMOLUMINESCENCE OF SULFATED ZIRCONIA EXPOSED TO GAMMA RADIATION

E. Rubio^{1,2}, D. Mendoza-Anaya³, P. González³ and V. M. Castaño¹.

- 1.- Centro De Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM., A.P. 1-1010, Querétaro, 76000, México.
- 2.- Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, 76010, México.
- 3.- Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P. 18-1027, D.F. 07730, México.

ABSTRACT

In this work, the thermoluminescent (TL) signal induced by gamma radiation in zirconia and sulfated zirconia samples embedded in PTFE pellets is reported and discussed. In this case, samples were obtained through sol-gel method using zirconium n-propoxide and H₂SO₄ as precursors, and later were subjected to thermal treatment at 600 °C to obtain the tetragonal phase accordingly to X-ray diffraction analyses.

Experimental results show that the thermoluminescent glow peak depends on both, the crystalline structure and sulfate concentration. Two maxim peaks were observed located at 147 °C and 274 °C arising from the electronic transitions. TL response as a function of the absorbed dose shows a linear increase for a wide of range exposure as well as good stability in time. The high sensitivity, dose linearity and signal stability of this material open the potential possibility to be used for the dosimetry applications.

1. INTRODUCTION

Luminescence quantification has several advantages over other analytical techniques. Extraordinary sensitivity; a wide dynamic range; inexpensive instrumentation; and the emergence of novel luminescent assays make this technique very popular.

Thermoluminescence (TL), the emission of light during heating from solids previously irradiated by different sources, is routinely utilized for dosimetry. Another important application of TL is the dating of ancient archaeological pottery samples as well as of geological samples. In all these cases, the response of the sample to a given dose is to be determined in the laboratory for calibration, and in most cases the laboratory dose is administered at a higher dose rate than the original one.

Zirconium dioxide is characterized by high chemical resistance and is stable at a wide temperature range. It possesses both acidic and basic centers. Its properties enable surface processes as a mechanism of bifunctional acid–base catalysis. The number of acidic and basic centers can be changed using proper preparations in ZrO_2 synthesis. Zirconium dioxide can have three crystallographic forms. Up to the temperature of 1200 °C a stable variety is a monoclinic form. From 1200 to 1900°C it crystallizes as a tetragonal form, and over 1900 °C to the melting point at 2670°C the regular structure is stable. There is also a metastable tetragonal structure to 600°C. Its appearance is usually explained by the influence of impurities or crystallites effect. The stability ranges for the structural varieties can be modified introducing various admixtures. All polymorph types of ZrO_2 are used in catalysis.

The study of sulfated metal oxides, first reported in 1976, has become an active area of research because of the high catalytic activity for organic reactions manifested by such compositions. It is well known that some sulfate metal oxides have strong solid superacid sites. It has been found that superacid sites are formed in the reaction with a sulfur containing agent, such as H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, SO_3 , SO_2 or H_2S , provided that the optimal calcinations temperature for each one is used. However, more research needs to be carried out in order to improve the knowledge of these materials.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparation of zirconia and sulfated zirconia

The zirconium oxide was prepared by the sol-gel method using zirconium n-propoxide as the alkoxide precursor. $Zr(n\text{-PrO})_4$ (Alfa Chemical, reagent grade) was first dissolved in an amount of isopropyl alcohol required to prepare a 5 wt % $Zr\text{-}(n\text{-PrO})_4$ solution. Deionized water was added in a dropwise fashion over a period of several hours. The sample was maintained in reflux under continuous stirring. To complete the synthesis, the sample temperature was increased to 70 °C for a period of 6 h. The solvent was removed by evaporation at 100 °C over a period of 24 hrs. The resulting xerogel was ground using a mortar and then impregnated in a solution of different concentrations of H_2SO_4 solution. The sulfated zirconia was calcined at 600 °C in air for 1 h.

Samples were characterized by SEM and X-Ray Diffraction, for the determination of size, morphology and crystal structure of the phases obtained.

A Siemens D500 powder diffractometer was employed, while the operating parameters were 30 kV, 20 mA current impinging on a Cu target, and the angle 2θ was continuously scanned from 10° to 85° . The phases found were identified using the Powder Diffraction File of JCPDS.

2.2. THERMOLUMINESCENCE

Samples of zirconia and sulfated zirconia powder were mixed together with PTFE respectively (PTFE:sample, 2:1 in wt.), and pressed in pellets of about 5 mm in diameter and 1 mm in thickness. After that, were annealed at 400°C for 10 min. and left to cool at room temperature to be irradiated with a dosage of $0.58\text{Gy}/\text{min.}$, using a 60Co Vickrad source.

The TL measurements were made using a Harshaw 4000 TL analyzer connected to a PC for recording and processing the data. The TL signal was integrated from 50 to 300°C using a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{s}$ under nitrogen atmosphere.

3. RESULTS

Fig. 1 shows the X-ray diffraction pattern for sulfated zirconium oxide annealed at 600°C for 1 h. The spectrum shows a completely crystalline tetragonal structure.

Fig. 2 shows the TL response of one sample of sulfated zirconia for several gamma irradiation time, from these it is possible to see two main TL glow peaks centered at 147°C and 274°C respectively.

Fig. 3 presents the dosimetric properties of sulfated zirconia. The curve was obtained by plotting the integrated TL intensity as a function of the irradiation time. The integration of the TL signal was carried out 15 min after sample excitation in order to standardize the fading effects. The figure shows a linear dependency of the integrated TL intensity of the signal emitted as a function of the irradiation dose.

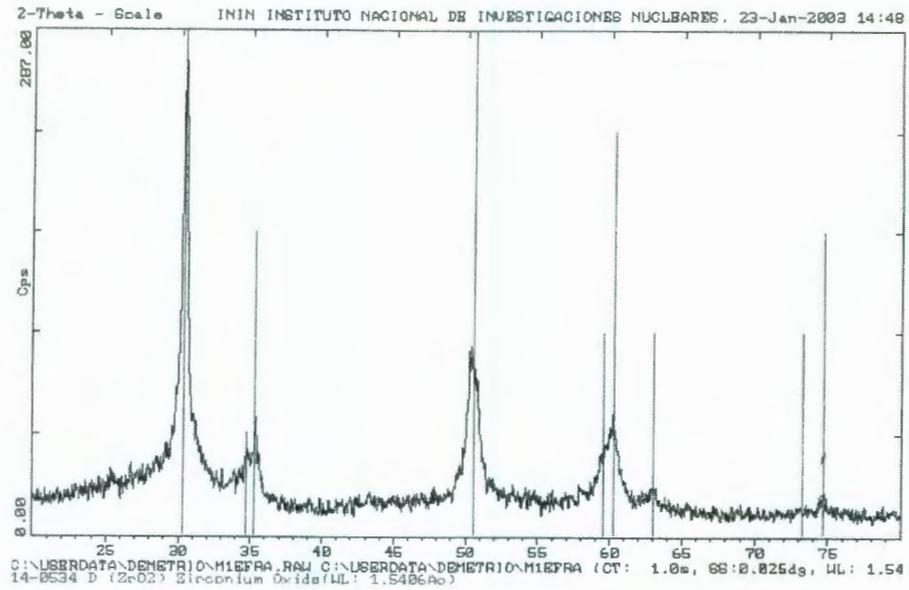


Fig. 1. X-ray diffraction pattern for sulfated zirconium oxide annealed at 600 °C for 1 h. The spectrum corresponds to the tetragonal structure

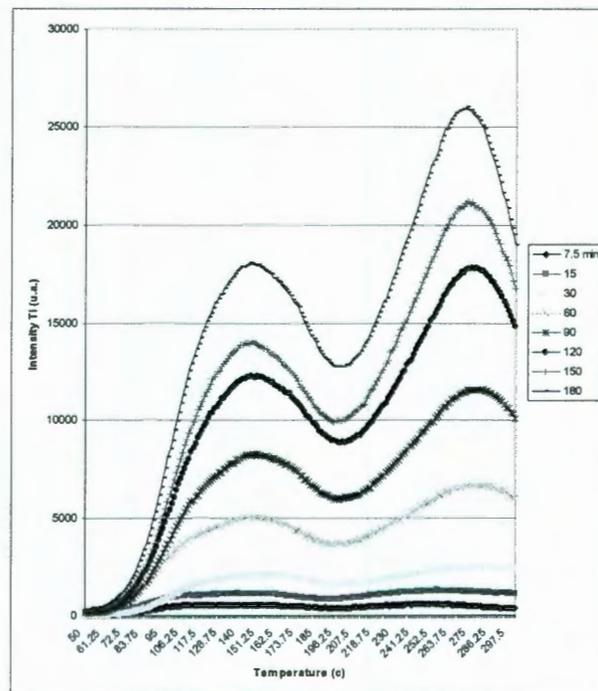


Fig. 1. TL response of sulfated zirconia for several gamma irradiation time.

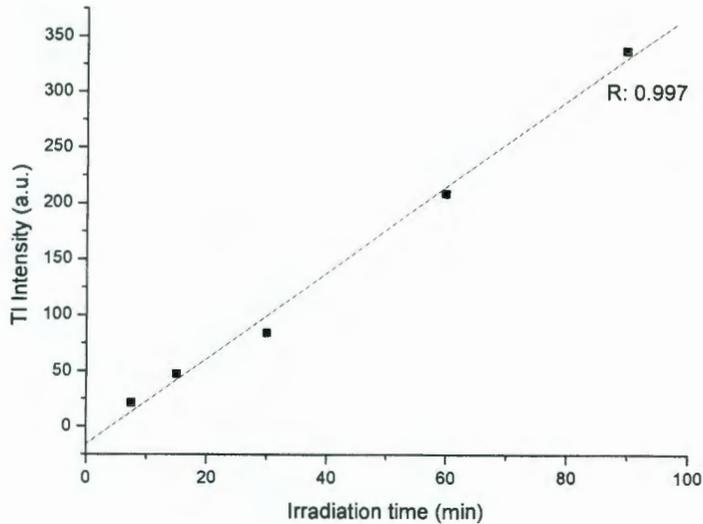


Fig. 3. TL response of sulfated zirconia as a function of gamma-irradiation dose.

4. CONCLUSION

The amount of electron or holes depends on the dosage of the received radiation and on the amount of defects presents in the material. Irregularities like the presence of sulfates group in the surface of zirconia, creates structural defects in the host material. In this case the material itself determines the mount and kind of metastable sites where these are trapped, and consequently the energy required to escape. In this sense, the synthesized sample (sulfated zirconia) exhibits brighter TL (gamma irradiation) than undoped zirconia and show two bright peaks at 147°C and 274°C arising from the electronic transitions as well as dose linearity of this material.

Given that, Tl signal is strongly dependent on the sulfate concentration and the phase (in this case: tetragonal), this can be modified to fix the range of the application.

REFERENCES

1. Applied Catalysis A: General. 230 (2002) 137–151. Tetragonal structure, anionic vacancies and catalytic activity of SO_4^{2-} - ZrO_2 catalysts for n-butane isomerization. Carlos R. Vera, Carlos L. Pieck, Kiyoyuki Shimizu, and José M. Parer.
2. Applied Catalysis A: General. 176 (1999) 27-43. Preparation and characterization of sulfated zirconia catalysts obtained via various procedures. V. Parvulescu, S. Coman, and P. Grange.
3. Optical Materials 19 (2002) 195–199. Luminescence and thermoluminescence induced by Gamma and UV-irradiation in pure and rare earth doped zirconium oxide. E. De la Rosa-Cruz, L.A. Díaz-Torres, P. Salas, D. Mendoza, and V.M. Castaño.
4. Radiation Measurements 37 (2003) 187 – 190. Monoclinic ZrO_2 as a broad spectral response thermoluminescence UV dosemeter. P. Salas, E. De la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, V.M. Castaño, R. Melléndrez, and M. Barboza-Flores.
- 5.- Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 667–673. Detection of tetragonal zirconia in alumina–zirconia powders by thermoluminescence. C. Sallé, P. Grosseau, B. Guilhot, P. Iacconi, M. Benabdesselam, G. Fantozzi.
- 6.- Materials Letters 45 2000 241–245. High temperature thermoluminescence induced on UV-irradiated tetragonal ZrO_2 prepared by sol–gel. P. Salas, E. De la Rosa-Cruz, D. Mendoza-Anaya, P. González, R. Rodríguez, V. M. Castaño).

Al- ZrO₂ composite from aluminium infiltrated with zirconia colloidal

E. Rubio^{1,2}, R. Fuentes^{1,2}, S. Jiménez², M. Reyes³ and V. Castaño¹

(1) Universidad Nacional Autónoma de México. Campus Juriquilla. FATA, A.P. 1-1010, Qro, Qro. 76000.

(2) Universidad Autónoma de Querétaro. Facultad de Ingeniería. División de estudios de posgrado, Av. 16 de septiembre #63 Ote, Centro. 76000, Qro, Qro.

(3) Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, A.P. 70-296, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F.

Introduction.

Metal-matrix composite (CMS) posses many advantages over monolithic materials, including higher specific strength, good wear resistance, higher thermal conductivity than ceramic materials, lower coefficient of thermal expansion, etc., and they have been used in the aircraft, space, defense and automotive industries. Extensive work has been published on the modification of aluminium with silicon carbide, alumina, and zirconia to improve its tribological properties. In this work, Aluminium-zirconia composite was prepared by infiltration technique.

The zirconia precursor employed was ammonium zirconium carbonate (AZC) with extremely low particles size: 3-4 nm.

Experimental Methods.

The aluminium matrix used in the present experiment, was obtained by mixing 104 and 120 grade aluminium powder at 50-50 wt %, this mixture are compacted at a pressure of 10.5 Kpa into a cylindrical shape. This matrix was immersed into the ceramic sol for different periods of time until a constant weight was obtained, then were thermally treated at different temperatures between 450 and 610 ° for 5 h.

Results and discussion.

From X ray diffraction is possible see a series of diffractograms of the composite for different annealing temperatures. At 450 ° only the tetragonal phase is present. When the temperature is increased, the monoclinic phase begins to appear and the amount of tetragonal phases increase. The reflections corresponding to aluminium are always present.

From the wear coefficient as a function of wearing time, is possible to observe that from the from the very beginning the wear coefficient is always smaller for the composite as compared to pure aluminium, indicating that the ceramic particles are indeed protecting the material.

References

- 1.- Jiménez S, Fuentes R, Rubio E (2000) *Mat Res Innovat* 4:42-44
- 2.- García-Cordovilla C (1996) *Wear* 192:170
- 3.- Sahin Y, Murphy S (1998) *Wear* 214: 98

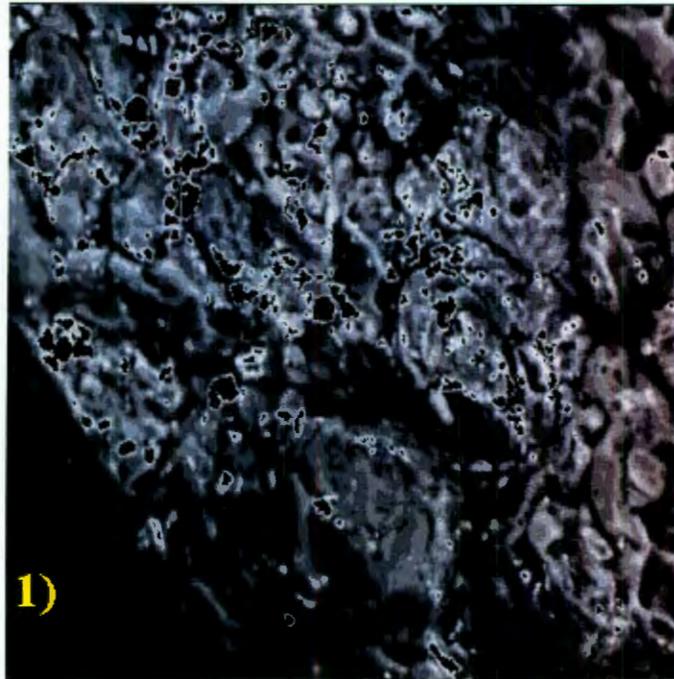


Fig. 1. The scanning electron micrograph shows the infiltration of zirconia into pores in the aluminium matrix in the cross-section.

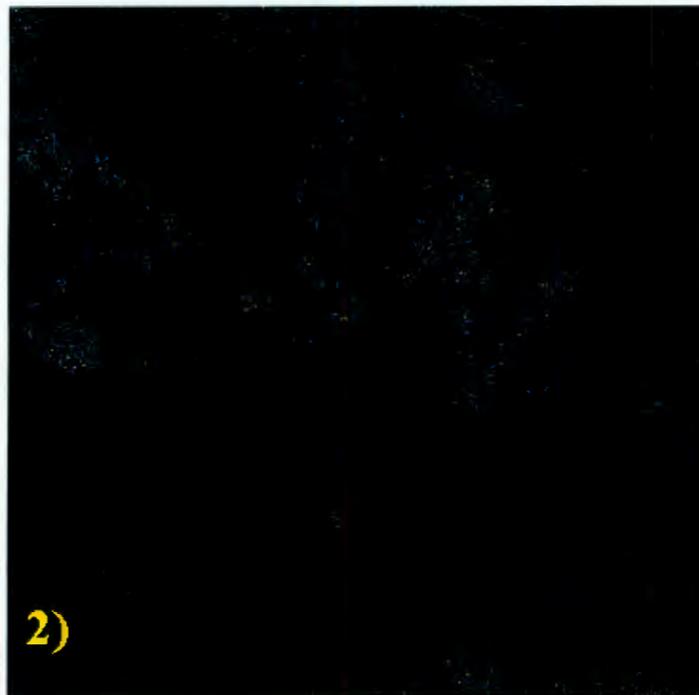


Fig . 2. Mapping of the zirconia element in the same zone that the fig.1.

S. Jiménez · R. Rodríguez · R. Lima · R. Fuentes
E. Rubio · A. Herrera · V. Castaño

Tribological improvement of aluminium infiltrated with zirconia nanoparticles

Received: 13 March 2000 / Reviewed and accepted: 20 July 2000

Abstract Aluminium matrix-zirconia nanoparticles-reinforced composites were prepared by the infiltration technique. The metallic matrix for these composites stabilizes the tetragonal phase of zirconia at low temperature (450 °C) whereas at 610 °C a mixture of tetragonal and monoclinic was obtained. The wear resistance of zirconia-modified aluminium was significantly improved due to the presence of the ceramic nanoparticles embedded into the matrix.

Keywords Zirconia · Aluminium · Composites · Infiltration · Nanoparticles · Tribology · Martensitic · Tetragonal · Monoclinic

1 Introduction

Composite materials are standardly obtained by mixing, through different techniques, two or more totally or partially immiscible precursor materials which have the properties required for the new material. One of the main characteristics of composites is the spatial inhomogeneity. The most common the case being where one material is the continuous phase whereas the other forms small regions (usually in a mesoscopic scale) which are occluded into the other; this corresponds to the discrete phase. Thus, it is possible to improve substantially the properties of the original materials and to obtain a novel one, which combines, synergetically, the properties of the precursors.

S. Jiménez · R. Rodríguez · R. Lima · R. Fuentes · E. Rubio
A. Herrera · V. Castaño (✉)
Instituto de Física, UNAM, A.P. 1-1010, Querétaro, Qro.,
76000 México
e-mail: meneses@servidor.unam.mx

S. Jiménez
Harbison-Walker Refractories S.A. de C.V., Francisco Villa #95,
Tlalnepantla Edo. Mex. Mexico, C.P: 54030

S. Jiménez, R. Fuentes, E. Rubio
Universidad Autónoma de Querétaro,
Av. 16 de Septiembre #63 Ote., Centro, 76000,
Querétaro Qro., México

In order to produce a composite with good performance, it is required, among another things, to have a good adhesion between phases and a right size for the discrete phase. These are, along with the specific type of the constituents, the most important requirements to obtain a good engineering material.

Extensive work has been published on the modification of aluminium to improve its tribological properties [1–5]. Aluminium is lightweight ductile metal with poor wear resistance, which nevertheless is widely used in many engineering applications. However, in some cases, it is mandatory to improve its wear resistance. Accordingly, this metal has been modified in different ways and with different materials aiming to improve this particular property. On the other hand, ceramic materials are thermally stable and possess good wear resistance, then representing good candidates to improve this property by forming a metal–ceramic composite.

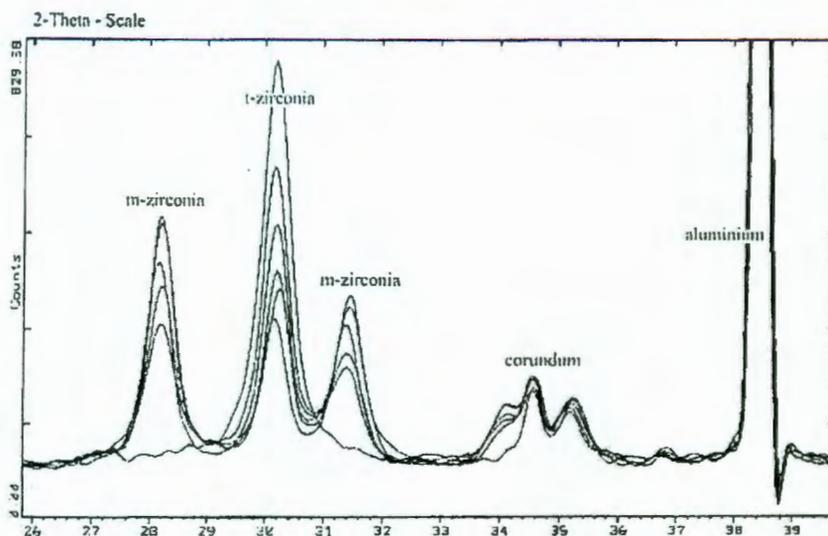
One interesting way to introduce these ceramic nanoparticles into the metallic matrix to form a composite is by using the infiltration technique. Metal powder of controlled size is compacted at high pressure until a solid piece is obtained. The particle size of the metal particles is an important parameter, since the ceramic particles are introduced in the interstitial spaces of the compacted powder.

2 Relation to previous works

According to the literature, nanocrystalline of mullite and zirconia particles, prepared by the sol-gel method with diameters in the range 20–30 nm, have been used to reinforce aluminium matrices by using the hot pressing technique [6], these composites were mechanically and morphological characterized and the Vickers hardness determined.

Other works [7] used ceramic particles in the same size range as it has been reported. The thermal stress-induced evolution of the composite microstructure was obtained by a X-ray diffraction line profile analysis as a

Fig. 1 X-ray powder diffractograms of the various composites produced



function of the defect parameters such as: particle size, strains, dislocation densities, etc.

In the present work the ceramic precursors employed are carbonates instead of oxides with extremely low particles size: 3–4 nm and the synthesis route is by the reaction of a chemical complex. Additionally, the technique used to produce the composites is the infiltration method [8], which is carried out at room temperature; this produces composites with different spatial distributions and morphologies. Also, tribological properties are reported, in addition to previous works, dealing mainly with hardness [6, 7].

3 Experimental

3.1 Zirconia sample preparation

Ammonium zirconium carbonate samples were prepared by mixing 2 mol of zirconium carbonate (Magnesium Elektron, Inc.), 2 mol ammonium hydroxide, and 6 mol water. These species were the precursors for the 3–4 nm particles mentioned above.

3.2 Aluminium matrix preparation

Aluminium powder was obtained by mixing 104 and 120 grade aluminium powders at 50–50 wt% concentration; this mixture was compacted at a pressure of 10.5 Kpa to obtain cylindrical pieces with the following dimensions: height=82 mm, diameter=192 mm. These pieces were immersed into the ceramic sol for different periods of time until a constant weight was obtained. The ceramic-modified aluminium pieces were thermally treated at different temperatures between 450 and 610 °C for 24 h.

3.3 Particle size measurement

The particle size of the ceramic particles was measured by using the Dynamic Light Scattering (DLS) technique. The light scattering apparatus used to measure the size of zirconia particles is similar to that described elsewhere [9]. An argon ion laser (LEXEL model 75) operating at $\lambda_0=488$ nm was used as light source and was focused on the scattering cell with a beam diameter of 100 μ m. In all experiments the scattering angle was 90°. The scattered light was collected and processed by a digital correlator (Brookhaven

Instruments, model 9000). Data were fitted using the first two cumulants in a cumulants' expansion of the time auto-correlation function.

3.4 X-ray diffraction

X-ray diffractograms were obtained in a SIEMENS D-5000 machine. The radiation used was Cu-K α with a wavelength of 1.5416 Å. The diffraction patterns were obtained at room temperature and 2θ was varied from 4° to 100° with steps of 0.05°.

3.5 Mechanical tests

The Brinell indentations on the composite were performed using a standard microhardness-testing machine; in all cases the experiments were performed at room temperature. The wearing resistance was determined by applying wear cycles on a stainless steel disk without lubrication at an angular speed of 1.98 Hz and with a pressure of 1.25 Pa for 2 h.

4 Results and discussion

When the ceramic-metal composites are annealed at temperatures between 450 °C and 610 °C, the inorganic phase undergoes a chemical reaction producing:



Then, the final product will be an aluminium-zirconia composite where the zirconia will be tetragonal or monoclinic depending on the thermal treatment.

The use of zirconium carbonate as a precursor has several advantages: it is significantly cheaper than the standard sol-gel method, which is based on the using an alcoxide route. It is also possible to produce extremely low size ceramic particles.

Zirconia particles can be stabilized, at low temperature, in a normally high temperature phase (tetragonal or cubic) by the presence of dopant agents such as Ytria or when is in presence of a crystalline material [10]. In Fig. 1 it is possible to observe a series of diffractograms of the composite for different annealing temperatures. As can

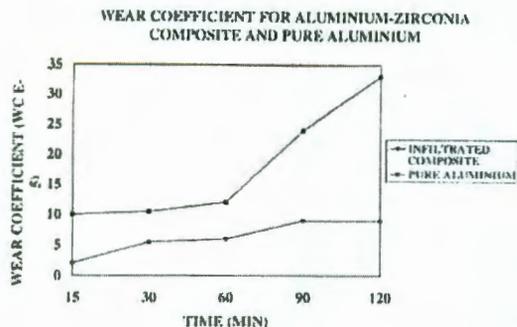


Fig. 2 Wear coefficient for the aluminium-zirconia composite as compared to pure aluminium

be noticed, at 450 °C only the tetragonal phase is present. When the temperature is increased, the monoclinic phase begins to appear and the amount of tetragonal phase increases; the size of tetragonal crystallites remains practically constant until the final temperature, 610 °C, is reached. The reflections corresponding to aluminium are always present.

Figure 2 illustrates the tribological behavior of the zirconia-aluminium composite relative to pure aluminium: the wear coefficient WC is plotted as a function of the wearing time.

The wear coefficient (WC) is defined as

$$WC = \frac{HmV}{CK}$$

where V is the volume of the sample (mm^3), Hm the Knoop hardness (kg/mm^2), C the traveling distance (mm) and K the applied load (kg). The data for hardness was obtained by Brinell indentation and from this the Knoop hardness can be obtained [11].

From this plot it is possible to observe that from the very beginning the wear coefficient is always smaller for the composite as compared to pure aluminium, indicating that the ceramic particles are indeed protecting the material. However, this plot also shows two different regimes in the behavior of the WC : during the first 60 min the WC changes slowly with the wearing time for both systems. However, after this period the wear resistance is substantially diminished, especially for pure aluminium. One possible explanation for this behavior is that, during the first 60 min, the aluminium oxide developed on the

surface of the aluminium powder during the annealing procedure is protecting the piece against abrasion. After this, the ceramic coating is removed by the wearing and the pure aluminium can be thus rapidly wear out. For the composite, on the other hand, during the first 60 min, since the aluminium powder was originally also coated with alumina due to the annealing procedure, both the alumina and the zirconia protect the composite against wearing. After this, the aluminium coating was also removed and only the zirconia particles embedded into the aluminium protect against abrasion. After 120 min, the WC is around five times larger for pure aluminium with respect to the composite. This factor can be modified by changing the zirconia particle size, the annealing temperature and the relative metal-ceramic concentration.

5 Conclusions

It was possible to produce zirconia-modified aluminium composites through the use of the infiltration technique by using zirconium carbonate and pieces of aluminium powder compacted by pressure. The wear coefficient, WC , was significantly improved, by a factor of five, as compared to a sample without zirconia.

Acknowledgments The authors are indebted to Ing. Salvador Segura de la T. for his helpful cooperation, and to Mr. Pedro Prado for his technical support. This work corresponds to a Ph.D. thesis of one of us (S. Jiménez).

References

- Garcia-Cordovilla C, Narciso J, Louis E (1996) *Wear* 192:170
- Straffelini G, Bonollo F, Molinari A, Tiziani A (1997) *Wear* 211:192
- Sahin Y, Murphy S (1998) *Wear* 214:98
- Shipway PH, Kennedy AR, Wilkes AJ (1998) *Wear* 216:160
- Lin CB, Chang RJ, Weng WP (1998) *Wear* 217:167
- Pradham SK et al. (1994) *Bull Mater Sci (India)* 17:849
- Shee SK, Pradhan SK, De M (1998) *Mater Chem Phys* 52:228
- Jimenez S, Lima R, Castaño VM (1999) *Adv Compos Lett* 8:163
- Hu MZC, Harris MT, Byers ChH (1998) *J Coll Int Science* 198:87
- Fegley B Jr, White P, Bowen HK (1985) *Am Ceram Soc Bull* 64:1115
- Mandolfo LF (ed) (1976) *Aluminium alloys: structure and properties*, 1st edn. Butterworth, London

RESUMEN / ABSTRACT

Es posible recurrir a la pulvimetalurgia, llamada también metalurgia de polvos, y al proceso sol-gel para obtener materiales compuestos de matriz de aluminio. Este método comienza con la compactación de polvo de aluminio, luego las probetas compactadas se sumergen en una solución coloidal de zirconio. Aprovechando la porosidad, la solución coloidal gela a lo largo de los poros interconectados, y durante la sinterización de las piezas, el gel cristaliza en forma de zirconia monoclinica y tetragonal. El material cerámico introducido actúa como reforzante, y mejora la resistencia al desgaste del material. La presencia de la zirconia en las probetas, depende de las condiciones de la inmersión y presenta un gradiente de concentración que disminuye en dirección al centro de las probetas.

It is possible to produce composites by using powder metallurgy and the method called "sol-gel" to obtain composites with aluminum matrix. This method begins compacting aluminum powder, which is then immersed into a colloidal solution of zirconium. By taking advantage of the porosity, the colloidal solution gels along the interconnecting porous, and during the sintering of the pieces, the gel crystallizes in the form of monoclinic and tetragonal zirconia. The introduction of ceramic is like a stiffener and improves the resistance to the wear. The presence of zirconia in the material depends on the conditions of the immersion, and presents a concentration gradient that diminishes in the direction of the center of the piece.

Recibido: 26 de Mayo de 2001
Aceptado: 23 de Agosto de 2001

Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n, Guanajuato Gto., y Estudiante de postgrado de la Universidad Autónoma de Querétaro. Querétaro, Qro.

* Universidad Nacional Autónoma de México. Campus Juriquilla. FATA. Querétaro Qro. y Estudiante de postgrado de la Universidad Autónoma de Querétaro. Querétaro, Qro.

** Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato Gto.

*** Universidad Nacional Autónoma de México. Campus Juriquilla. FATA. Querétaro, Qro.

Modificación de Probetas de Aluminio Mediante Inmersión en Soles de Zirconio

R. Fuentes*, E. Rubio**, A. Herrera***, E. Ramos***, S. Jiménez**** y V. M. Castaño****

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se han combinado la pulvimetalurgia y el proceso sol-gel para fabricar un compuesto aluminio-zirconia.

Un compuesto o material compuesto combina sinérgicamente las propiedades de los precursores.

En los compósitos, una buena adhesión entre la matriz y el reforzante implica que se formen uniones atómicas o moleculares uniformes a lo largo de la interfase. La resistencia de la unión puede variar, desde los enlaces débiles tipo Van der Waals, hasta los enlaces covalentes.

Los compósitos tienen procesos de fabricación ex-situ e in-situ (Aikin, 1997), si la fase reforzante se sintetiza fuera o dentro de la matriz, respectivamente.

La pulvimetalurgia, la fundición, la infiltración de preformas bajo presión (squeeze-casting) son algunos de los procesos, más importantes, de fabricación de materiales compuestos de matriz metálica (CMM). La pulvimetalurgia (Molera, 1977) permite fabricar partes metálicas de alta precisión y tiene básicamente dos etapas: la compactación y el sinterizado. La compactación tiene por objeto dar forma y consistencia a la masa de polvo para su manipulación. El sinterizado consiste en calentar la masa de polvo a temperatura inferior a su punto de fusión durante el tiempo suficiente para que las partículas se suelden y el componente resultante adquiera resistencia mecánica.

El proceso sol-gel (Brinker y Scherer, 1990) consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, obtenidos por medio de una reacción química, que inicia a partir de una solución homogénea llamada SOL. El sol es una *solución coloidal* donde la fase dispersa es tan pequeña (1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son fuerzas de

PALABRAS CLAVE: zirconia, sol-gel, aluminio, polvos, compuesto, adsorción, soles.

KEYWORDS: zirconia, sol-gel, aluminium, powders, composites, adsorption, sols.

corto alcance, tales como la atracción de Van der Waals o las cargas superficiales. El método sol-gel tiene tres etapas: 1.-Formación de sol, 2.- Formación del gel, y 3.- Secado del gel.

El polvo de aluminio es compactado y sumergido en la solución coloidal.

Entre los estudios recientes que involucran tanto al aluminio como a la zirconia están:

Compósitos de matriz de aluminio conteniendo partículas nanocristalinas de mullita y zirconia han sido fabricadas con la técnica de presión en caliente. Las partículas reforzantes tienen diámetros entre 20-30 nm, y son obtenidas por la ruta sol-gel. El compósito presenta un aumento en la dureza Vickers con respecto al aluminio puro, (Pradhan, S.K. *et al.* 1994).

El trabajo de Shee, y colabs., (1998), reporta un refuerzo discontinuo similar al del trabajo anteriormente mencionado. Efectúa un análisis de la tensión termal, la cual, aumenta al elevar la temperatura del proceso. Menciona también un aumento en la densidad de dislocaciones, con lo cual mejora la dureza y las características mecánicas de los compuestos.

En el trabajo de Jiménez, y colabs. (1999, 2000) se describe la síntesis de Carbonato Amoniatado de zirconio, en esta solución coloidal son inmersas las probetas de polvo de aluminio compactado para fabricar el compósito Al-zirconia. En el trabajo de García, S. (1999) se utiliza un gel de hidróxido de zirconio para efectuar la inmersión. Este gel es obtenido al agregar hidróxido de amonio al oxiclورو de zirconio cuya síntesis reportan Devia y Sykes (1981).

Ninguno de los dos trabajos es suficientemente explícito sobre las condiciones de inmersión. Sin embargo, en ambos casos se reportan magníficos resultados de propiedades tribológicas de los compósitos. Los resultados de resistencia al desgaste de los compósitos presentados en los trabajos que combinan la pulvimetalurgia y la técnica sol-gel, despertaron

nuestro interés por profundizar en el estudio de este método de fabricación.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Compactación de probetas de aluminio.

Las probetas de aluminio utilizadas como matrices, se fabricaron con polvo fino de aluminio con un tamaño menor de 100 micras. El polvo fue compactado en una prensa hidráulica automática T-40 Graseby, obteniéndose piezas cilíndricas de 2 cm de diámetro, 1.3 cm de altura en promedio y cuya masa compacta es suficientemente fuerte para resistir manejos ordinarios.

Preparación de soles de zirconio.

De las diferentes síntesis de soles de zirconio, se escogió la de carbonato amoniado de zirconio (Jiménez, *et al.* 1999 y 2000) por las ventajas siguientes: La solución es más estable a temperatura ambiente, en comparación con la síntesis a partir de alcóxido, y por otro lado, el medio base es menos agresivo que el del oxiclورو.

Inmersión de las matrices de aluminio en los soles de zirconio.

Las probetas de polvo de aluminio compactadas fueron inmersas, esto es, se sumergieron en la solución coloidal de $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. Los resultados de infiltración se ajustan a la clasificación de isoterms de adsorción en el sistema líquido-sólido (Jirgensons y Straumanis, 1962). Los soles de zirconio se adsorben gracias a que su tamaño es nanométrico (3.5 nm), y reforzarán al aluminio dándole una mejor resistencia al desgaste (Jiménez, *et al.* 2000).

Sinterización

Terminada la inmersión de las probetas de aluminio en el sol, se dejó gelar la solución coloidal dentro de las probetas y finalmente las piezas fueron sinterizadas con el siguiente ciclo

térmico: un calentamiento a 200°C durante hora y a 610 °C durante 3 horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir del método sol-gel se pueden obtener fases cristalinas de la zirconia a temperaturas bajas, esto es importante, porque la sinterización del aluminio debe ser abajo de su temperatura de fusión (660°C). El gel amorfo obtenido a partir de la solución coloidal de zirconio, experimentó transformaciones de fases con el tratamiento térmico. Se realizaron difractogramas de DRX, para muestras tratadas a 300, 450, 600 y 800°C durante 1 hora, en un difractor Phillips Mod. 1130/96 (generador), utilizando radiación Cu K α , en el intervalo angular de 2 θ , de 2° a 80°, en las condiciones normales de operación: 30kV y 20 mA.

La figura 1 muestra los difractogramas obtenidos, en los que puede observarse el desarrollo de las fases cristalinas de zirconia con el aumento de la temperatura. A 300°C se observa el predominio de un material amorfo, a 450°C empieza a cristalizar y formarse la fase tetragonal. La coexistencia de las fases de zirconia monoclinica y tetragonal se observan tanto a 600°C como a 800°C. En condiciones normales, la fase tetragonal de la zirconia se presenta a 1170°C, y con el método sol-gel a 450°C.

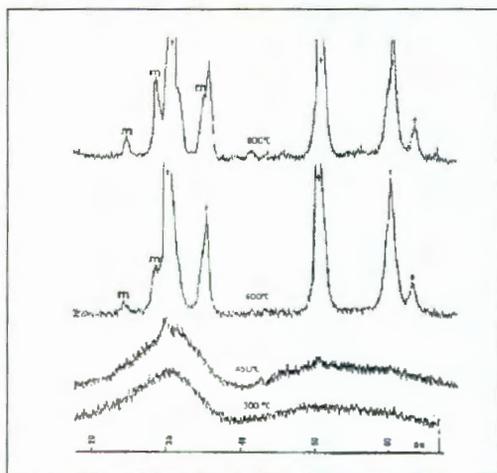


Figura 1. Difractogramas de Rx que muestran las fases desarrolladas, a partir de la solución coloidal, durante el tratamiento térmico de una hora a diferentes temperaturas.

Las probetas de polvo de aluminio se compactaron y se sumergieron en el sol de zirconio con diferentes condiciones de inmersión, a continuación se presentan los resultados.

La figura 2 muestra la respuesta a la inmersión en los soles, de diferentes probetas de determinado tamaño, compactadas a 98 kN. En esta prueba se utilizaron los siguientes tamaños de partícula de aluminio: malla +150, +250, +325, +400, -400, y la mezcla comercial grado R, que incluye ese rango de tamaños. En esta figura se observa que la probeta con el tamaño de partícula menor tiene mayor adsorción.

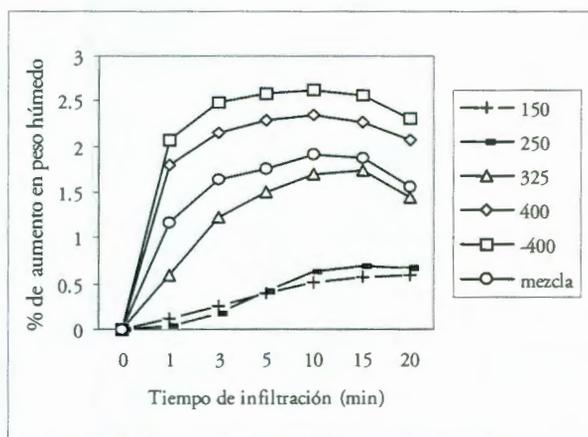


Figura 2. Infiltración en probetas con diferente tamaño de partícula de aluminio.

La figura 3 presenta la respuesta a la inmersión de probetas compactadas a diferentes presiones. El polvo utilizado fue la mezcla de grado R. Se observa mayor adsorción a menores presiones.

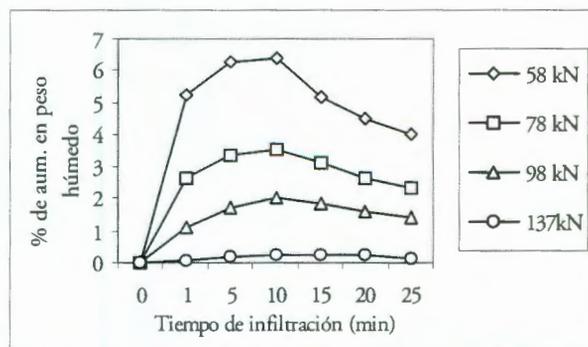


Figura 3. Infiltración en probetas compactadas a diferentes presiones.

La figura 4 es la respuesta a la infiltración con diferentes tiempos de prensado; las probetas de polvo de aluminio fueron hechas con mezcla grado R y compactadas a 59 KN durante 30, 60, y 90 segundos. En esta gráfica puede notarse una leve diferencia en la adsorción.

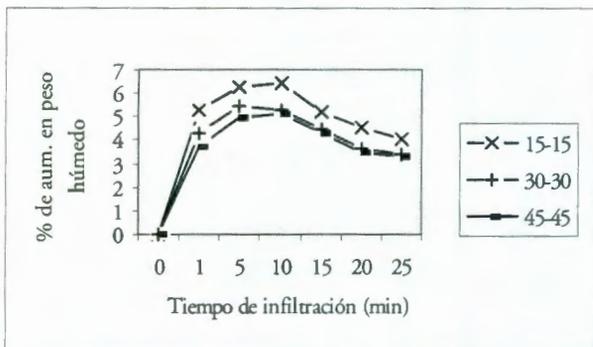


Figura 4. Infiltración en probetas compactadas a la misma presión pero con diferentes tiempos.

La figura 5 presenta el resultado de sumergir probetas (mezcla grado R) compactadas a 98 KN en diferentes diluciones de la solución coloidal (sol) en agua, las relaciones de dilución fueron: 1:3, 3:1, 1:1 con viscosidades 2.34, 4.1 y 2.88 cp, respectivamente. Se observa que la adsorción disminuye cuando la dilución aumenta, esto es, cuando disminuye la viscosidad.

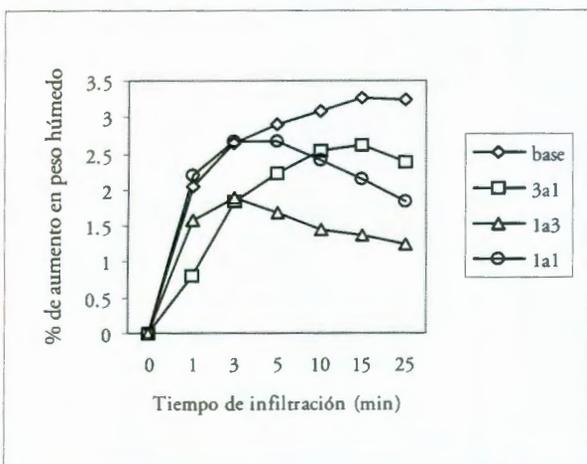


Figura 5. Infiltración de probetas a diferentes diluciones de solución coloidal: agua.

En la figura 6, se muestra la respuesta a la inmersión si se disminuye la altura de las probetas.

En este caso, se usó doble prensado. Se aplicó presión de 98 KN, por 15 segundos, pero en

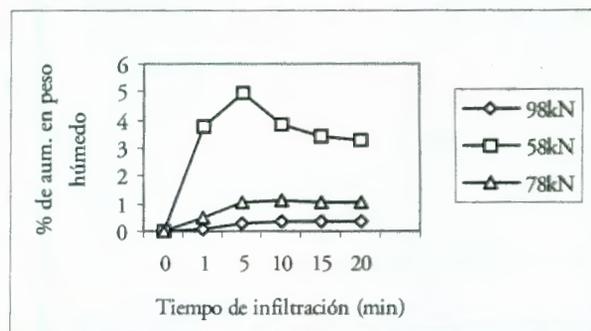


Figura 6. Infiltración de probetas compactadas en dos direcciones.

lugar de girar la probeta 180° horizontalmente, como anteriormente se hacía, se giró 180° en sentido vertical, es decir, se volteó la pieza, y entonces se volvió a aplicar la carga por 15 segundos nuevamente. Al disminuir la altura, el terminado superficial de las piezas mejoró y la adsorción disminuyó.

En otro análisis sobre la altura, se disminuyó la cantidad de polvo en un 40%, esto permitió mejoría en el terminado superficial.

La figura 7 muestra una menor adsorción con la probeta de menor altura.

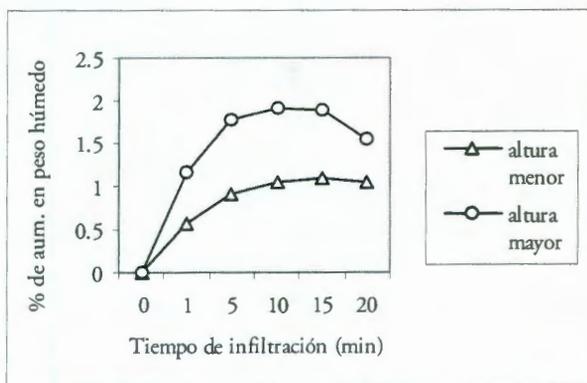


Figura 7. Infiltración de probetas a la misma presión pero con distinta altura.

En la figura 8 se ve la respuesta a la viscosidad, se utilizaron probetas de menor altura. La compactación fue a 78 KN con polvo de aluminio (mezcla grado R) y las inmersiones fueron en soles envejecidos con temperatura cuyas viscosidades fueron 4.5, 7.46 y 10.1 cp. Se observa una buena adsorción en el rango de 4.5 a 7.4; cabe mencionar que a mayor viscosidad es más lenta la adsorción, sin embargo, con el tiempo se alcanza el mismo peso en la infiltración.

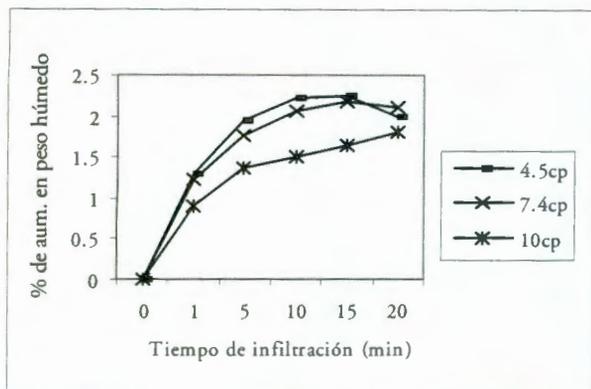


Figura 8. Infiltración de probetas con soluciones coloidales que varían su viscosidad.

En la figura 9 se presenta una comparación del peso seco y el peso en húmedo para una misma probeta. Para esta prueba en que se efectuaron reinersiones, las probetas de aluminio (mezcla grado R) se compactaron a 59 kN. La primera inmersión fue de 10 minutos y las siguientes de 1hr. 30 min. cada inmersión fue seguida de un secado en estufa a 85°C.

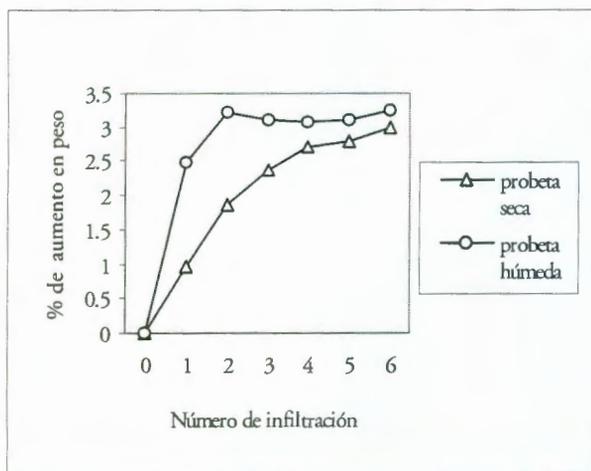


Figura 9. Comparación de peso seco y húmedo durante la reinfiltración de una probeta.

En esta figura se puede observar que el aumento de peso húmedo es muy uniforme. El aumento de peso seco en la primera infiltración o inmersión es muy pequeño comparado con el peso húmedo. Sin embargo, el peso seco poco a poco aumenta hasta volverse también uniforme y casi alcanza el peso húmedo de la probeta. Después de varias infiltraciones, tanto el peso seco como el húmedo casi se igualan y tienden a mantenerse prácticamente constantes. Además, el peso en seco en comparación con el peso en

húmedo que se conseguía con una sola inmersión es más que duplicado en la cuarta reinfiltración.

En la figura 10 se observan también resultados de reinersiones seguidas de secado en estufa a 85°C. En esta prueba se utilizó polvo de aluminio (mezcla grado R) compactado a dos diferentes presiones. Puede observarse que las probetas compactadas a menor presión adsorben mayor cantidad de material reforzante.

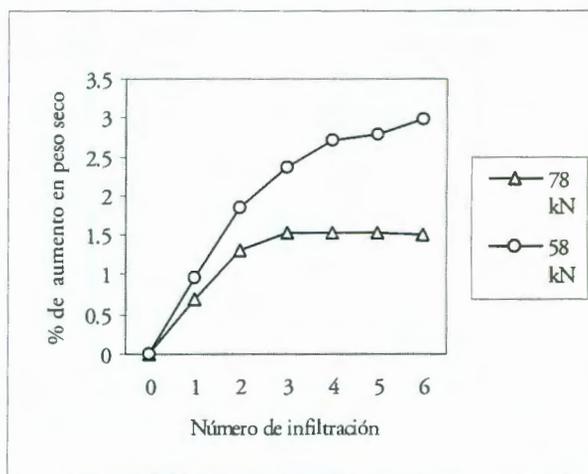


Figura 10. Comparación en la reinfiltración de probetas compactadas a diferente presión.

Terminada la inmersión o infiltración, las probetas fueron sinterizadas con un ciclo térmico de una hora a 200°C y tres horas a 610°C.

Las probetas sinterizadas fueron fracturadas para observar la manera en la cual se introdujo el gel.

Se tomaron micrografías del compuesto en un microscopio electrónico de barrido jeol JSM-35C. En estas micrografías se observa cómo y en qué cantidad se adsorbe la zirconia.

La figura 11 es una micrografía de SEM de una probeta de compuesto fabricada bajo las mejores condiciones de inmersión. En esta figura se observa que la zirconia ocupa los poros en la probeta. Sin embargo, existe un gradiente en la concentración de la zirconia presente en la probeta, el cual, disminuye hacia al centro de las probetas. Se estimó que la infiltración observada alcanza una profundidad de aproximadamente dos milímetros.

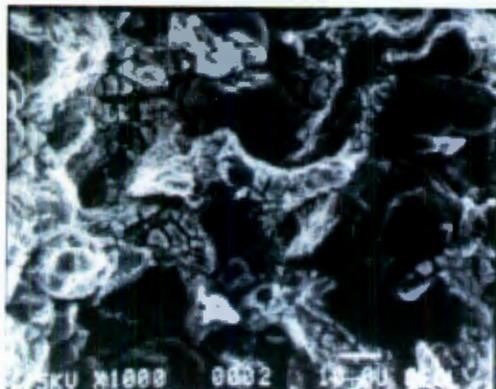


Figura 11. Micrografía de SEM de probeta reinfiltrada con las mejores condiciones de adsorción.

CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos durante la inmersión, es posible obtener las mejores condiciones para la infiltración bajo las siguientes recomendaciones:

Puede utilizarse la mezcla comercial grado R de polvo de aluminio.

Dado que a presiones bajas hay mayor infiltración, será conveniente usar 59 o quizá a 78 KN durante la compactación.

Es recomendable una altura pequeña con un tiempo de prensado entre 30 y 40 segundos en total. Para la inmersión puede utilizarse la solución con una viscosidad de 4.5 a 7 cp.

Se sugiere reinfiltrar las probetas hasta donde el peso tienda a un valor constante.

Podemos afirmar que la infiltración en las probetas toma un gradiente de concentración que disminuye de la superficie al centro de las mismas. Esto es interesante, ya que esta especie de capa protectora puede ser de gran utilidad para la propiedad de resistencia al desgaste.

AGRADECIMIENTOS:

Los análisis de DRX y las micrografías de SEM fueron realizadas en el Instituto de Geología de la UNAM, por la M.C. Ma Angélica del

C. Arias Herrerías, y la M.C. Margarita Reyes Salas respectivamente. Las mediciones de viscosidad se hicieron en el Depto. de FATA, Instituto de Física de la UNAM por la M.C. Rosa María Lima.

REFERENCIAS

- Aikin, R. M. Jr. (1997). The mechanical properties of in-situ composites. *JOM* (Agosto), 35-39.
- Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science*. New York, Academic Press.
- Devia, H., Geoffrey, A. (1981). Aqueous solution chemistry of zirconium(IV). 1. Kinetic studies on Hydrogen ion and general acid (HX) induced dissociations of the tetrameric ion $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$. *Inorganic Chemistry* 20(3), 910-913.
- García, S. (1999). *Incorporación de ZrO2 como refuerzo en compósitos base aluminio*. Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, México.
- Jiménez, S., Lima, R., and Castaño, V. M. (1999). Synthesis of an aluminium-zirconia composite through powder metallurgy and sol-gel. *Advanced Composites Letters* 8(4) 163-166.
- Jiménez, S., Rodríguez, R., Lima, R., Fuentes, R., Herrera, A., and Castaño, V. M. (2000). Tribological improvement of aluminium infiltrated with zirconia nanoparticles. *Materials Research Innovations*, 4(1) 42-44.
- Jirgensons, B., Straumanis, M.E. (1962). *Compendio de Química Coloidal*. México D.F., Cía. Editorial Continental S.A.
- Molera, P. (1977). *Introducción a la Pulvimetalurgia*. Ediciones Bellaterra S.A.
- Pradhan, S. K., Datta, A., Chatterjee, A., De, M., Chakravorty, D. (1994). Synthesis of aluminium matrix composites containing nano-crystalline oxide phases. *Bulletin Material Science*. (India) 17 (6), 849-853.
- Shee, S. K., Pradhan, S. K. and De, M. (1998). Effect of thermal stress on the microstructures of aluminium metal matrix composites. *Materials Chemistry and Physics* 52, 228-234.

Infiltration of glassy bodies with zirconia nanoparticles

S. Jiménez¹, A. Valadéz², E. Rubio^{2,3} and V.M. Castaño^{3,*}

¹*Instituto Mexicano de Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, México, D.F. 07730, México;*

²*Universidad Autónoma de Querétaro, Campus Cerro de las Campanas, Querétaro, Querétaro 76010, México;* ³*Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 1-1010 Querétaro, Querétaro 76000; *Author for correspondence*

(E-mail: castano@fata.unam.mx; meneses@servidor.unam.mx)

Received 13 May 2002; accepted in revised form 31 October 2002

Key words: zirconia, glass, microscopy, nanotechnology

Abstract

Zirconia nanoparticles (10–50 nm) were infiltrated into commercial glasses to modify their mechanical properties. The process developed allows a homogeneous distribution of the nanoparticles within the glassy matrix. Differential thermal analysis, thermo-gravimetric analysis, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy and energy dispersive spectroscopy mapping analysis were utilized to characterize the resulting composites.

Introduction

The mixing of various materials to develop multiphase components offers the possibility of tailoring systems for specific applications. A key issue in such processing is the uniform mixing of the different phases. The infiltration of a porous matrix (such as glass) with suitable particles of various sizes is one simple way of introducing additional phases into a body and allows the mixing at a relative fine scale (Glass & Green, 1987; 1988a,b). The infiltrated matrix can subsequently be heat-treated to yield a dense multiphase component. This method has been successfully employed to introduce alumina into Y-TZP (Glass & Green, 1987; 1988a,b) and mullite into alumina (Kumar & Niklewski, 1979; Marple & Green, 1988; 1989), among other systems. However, to our knowledge, it has never been used to introduce zirconia nanoparticles into a porous glassy matrix.

The infiltration method has the distinct advantage of introducing additional phases after a component has been formed using well-established processing techniques such as pressing, extrusion, tape casting,

slip casting or fusion of glass. Since the infiltration technique may be used to introduce zirconia nanoparticles to any depth in a glassy body, one can either produce surface or bulk modifications, which may lead to increase in strength, impact and other engineering properties. One interesting effect would result from the introduction of compressive surface stresses which are expected to arise during the cool-down process, after sintering, due to the difference in thermal expansion coefficients between the surface and the bulk. In partially-infiltrated bodies, increases in the apparent fracture toughness would arise due the surface compressive stress. In fully-infiltrated bodies, other toughening mechanism such as crack deflection may be operative as a result of introducing the additional phase. This paper presents details of a study on the processing of nano-zirconia/glassy bodies by using the infiltration processing. Since several studies (Gehlhoff & Thomas, 1926; Hall, 1930; Cullen, 1951; Bingham et al., 1999; Cable, 1999) have shown that, the highest the amount of refractory oxides, the lowest the brittleness of a glassy body, we expect to produce glassy bodies with improved properties by this technique.

Experimental

Two important parameters for controlling the infiltration process are time and the chemistry of the precursor nanoparticles.

Specimen preparation. Infiltration of the porous glass was carried out at room temperature by completely immersing the samples into a solution containing 40% of zirconia nanoparticles, previously synthesized by the sol-gel route by using zirconium isopropoxide as precursor (Jiménez et al., 2000). For the series of experiments reported here, infiltration was allowed to proceed to completion, yielding glassy bodies in which the particles were distributed throughout. To ensure that the infiltration process had reached completion, specimens were immersed for a period of 7 days. The infiltrated bodies were dried for several hours in air at room temperature.

Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA). Heating rates of 10°C/min were used in all samples in an Dupont 2000 equipment.

X-ray analysis. To establish the development of tetragonal and monoclinic zirconia into infiltrated bodies, a series of X-ray diffraction patterns between room temperature and 900°C using Cu-K α radiation in a Siemens D-5000 X-ray diffractometer, were obtained after heating several powder samples at temperatures previously established from the DTA and TGA analysis. The samples were heated in agreement to these temperatures and then cooled down to room temperature.

Microstructural characterization. From each sample, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) micrographs were obtained in a JEOL 5200 and JEOL 100CX machines, respectively, the former equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS) capabilities.

Results and discussion

The zirconia content of the resulting glassy bodies, as determined after the infiltration, was 14% vol., approximately. Table 1 shows the results for the infiltration technique. This was calculated by measuring the weight difference before infiltrating and after drying.

Table 1. Results of infiltration of samples

Samples	Area (cm ²)	Thickness (mm)	Weight (g)	Infiltration (%)
1	400	2	205.03	—
2	400	2	205.96	0.1048
3	400	2	210.75	2.7141
4	400	2	216.13	5.1358
5	400	2	220.10	6.8469
6	400	2	227.00	9.6784
7	400	2	238.87	14.1667

DTA results for the zirconia nanoparticles are shown in Figure 1, in which two endothermic peaks at 92.29°C and 273.93°C and one exothermic peak at 461°C are clearly present. Results of TGA analysis for zirconia nanoparticles are shown in Figure 2. Substantial weight losses associated with evaporation of organics and water occurred as observed on the TGA curve. The large weight loss in the 173.08–427.88°C range has previously been attributed to the vaporization of the byproducts of the reactions, evolution of carbon as a gas and condensation polymerization. The exothermic peaks on the DTA curve at 110.58°C, 250.00°C and 329.33°C confirm this fact.

On the other hand, the exothermic peak which occurs at 492.79°C on the DTA curve is attributed to the decomposition of the amorphous phase into a tetragonal one. The weight losses observed in this range are due to evolution of remained carbon and tetragonal and amorphous phases both coexist in the 492.79–658.65°C range. Suddenly, in a narrow range of temperatures, which corresponds to the endothermic peak at 658.65°C, all tetragonal crystals begin to transform to monoclinic. Above this temperature, there are no more weight losses and the observed peak at approximately 730°C is associated to the evolution of the tetragonal to monoclinic phase transition. In this regard, we expect that within the compact glassy body, the reaction may be somewhat moderate since the nanoparticles would be more widely dispersed and the body itself would act as an inhibitor because of the matrix.

A series of X-ray diffraction patterns as a function of the heating of the powdered materials are shown in Figure 3. After the powders were heated at 300°C, the peak due to tetragonal zirconia appears. On further heating, within the 400–600°C range, the peak corresponding to tetragonal phase was developed. Then, from 700°C to 800°C, monoclinic peaks appear and the tetragonal peak remained, but an increase in the firing temperature in the range from 900°C to 1000°C,

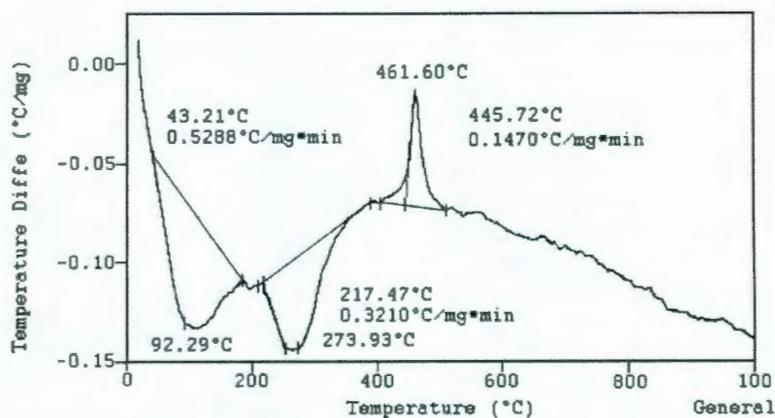


Figure 1. Typical DSC curves of the samples prepared.

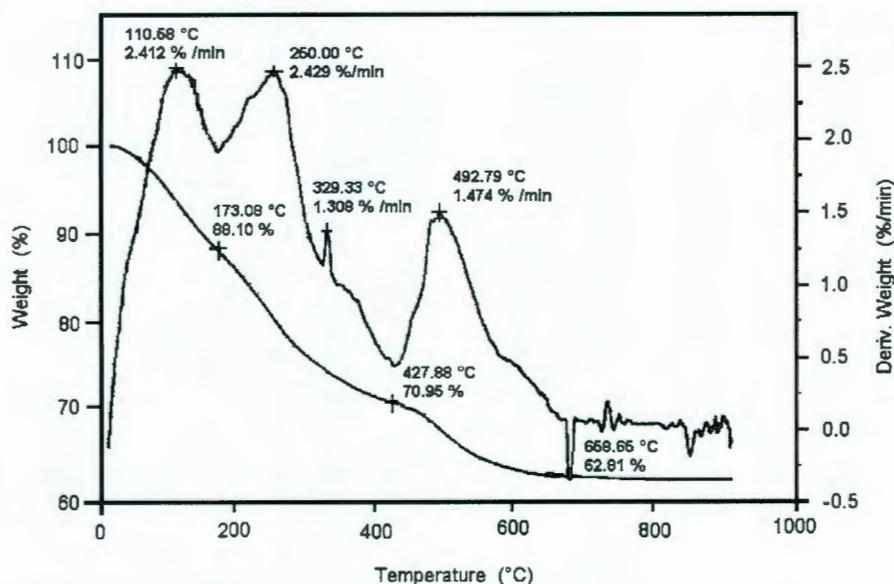


Figure 2. Typical TGA results of the composites.

resulted in the appearance of peaks due to monoclinic and the peaks due to tetragonal phase disappeared leaving only peaks due to monoclinic zirconia.

On the other hand, it is well known that the temperature at which tetragonal and monoclinic zirconia forms depends on various factors such as particle size of the starting powders, degree of mixing and the structure of the precursors. Since in the present study the

starting materials are nanoparticles, these can be used advantageously in controlling the infiltration process because the temperature at which tetragonal zirconia appeared on heating, was found to be in the 300–800°C range. We believe that this phase must be well dispersed both, on the surface and inside the glassy body. This was demonstrated by the TEM and SEM–EDS analysis of Figure 4(a) and (b), respectively, where a uniform

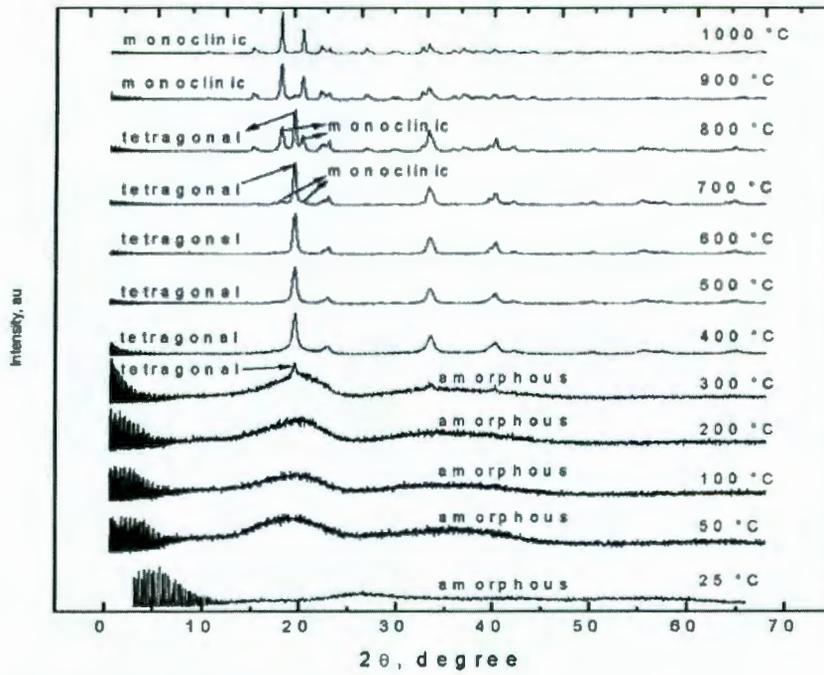


Figure 3. X-ray diffractograms as a function of the firing temperatures.

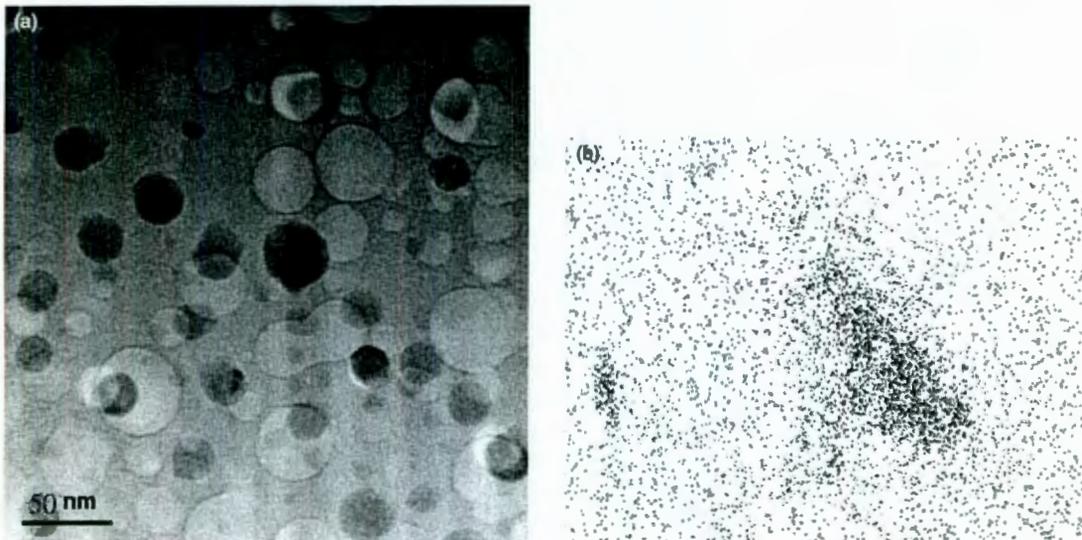


Figure 4. (a) Typical SEM micrograph of the resulting bodies. (b) EDS mapping of the zirconia distribution.

surface and a homogeneous distribution of zirconium was revealed throughout the specimens.

Conclusion

A method for preparing nano-zirconia/glass composite has been developed. The synthesis is based on an infiltration technique to introduce zirconia nanoparticles into a porous glassy body. Since the temperature at which tetragonal zirconia appeared on heating was in the 300–800°C range, the composite synthesized will contain a second phase which in turn, can transform via a martensitic phase transformation which may improved the fracture toughness if the glassy body matrix is heated in the above temperature range. On the other hand, glass composite bodies containing 14% weight percent of zirconia exhibited a microstructure in which zirconium was well distributed on both the surface and within the glassy matrix.

References

- Bingham P.A., J.M. Parker., T. Searle, J.M. Williams & F. Fyles, 1999. *J. Non-Cryst. Solids* 253, 203.
- Cable M., 1999. *J. Amer. Ceram. Soc.* 82, 1093.
- Cullen W.P., 1951. *Ceramic Glazes*. Industrial Publications, Chicago.
- Gehlhoff G. & M. Thomas, 1926. *Z. Tech. Physik* 7, 105.
- Glass S.J. & D.J. Green, 1987. *Adv. Ceram. Mater.* 2, 129.
- Glass S.J. & D.J. Green, 1988a. In: Somiya S., Yamamoto N. and Hanagida H. eds. *Advances in Ceramics*, American Ceramic Society, Cincinnati, OH (USA) Vol. 24, pp. 311–318.
- Glass S.J. & D.J. Green, 1988b. *Ceram. Trans.* 1B, 784.
- Hall F.P., 1930. *J. Amer. Ceram. Soc.* 13, 182.
- Jiménez S., R. Fuentes, E. Rubio, R. Lima, R. Rodríguez, A. Herrera & V.M. Castaño, 2000. *Mater. Res. Innov.* 4, 42.
- Kumar A.H. & J.B. Niklewski, 1979. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 58, 1179.
- Marple B.R. & D.J. Green, 1988. *J. Amer. Ceram. Soc.* 71, 741.
- Marple B.R. & D.J. Green, 1989. *J. Amer. Ceram. Soc.* 72, 2043.