

Síntesis de ZrO_2 nanométrico utilizando precipitación controlada

Synthesis of ZrO_2 nanometric using controlled precipitation

John Jairo Cabrera López^{*1}, José Luis Narváez², Jorge Enrique Rodríguez Páez²

1 Grupo G-Bio, Departamento de Automática y Electrónica-Universidad Autónoma de Occidente, Calle 25 N° 115-85 vía Cali – Jamundí – Cali, Valle, Colombia

2 Grupo CYTEMAC. Departamento de Física – FACNED/Universidad del Cauca, Calle 5 N° 4 – 70 – Popayán, Cauca, Colombia

(Recibido el 14 de diciembre de 2007. Aceptado el 6 de noviembre de 2008)

Resumen

En este trabajo se presenta el proceso de síntesis de ZrO_2 empleando el método de precipitación controlada. Como precursor se utilizó la sal metálica $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Los polvos cerámicos se caracterizaron con diferentes técnicas para determinar su composición química, estructura cristalina, morfología y tamaño de partícula. Las partículas presentaron un tamaño nanométrico inferior a $<200nm$ y para ciertas condiciones del proceso, se observó una morfología esferoidal. El proceso de síntesis utilizado garantiza la reproducibilidad del método y por lo tanto las características de los polvos cerámicos obtenidos.

----- *Palabras clave:* Óxido de circonio, precipitación controlada, hidrólisis, FTIR, DRX, MET.

Abstract

In this work the process of synthesis of ZrO_2 is presented using controlled precipitation method taking as precursor the metallic salt $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. The ceramic powders were characterized with different techniques to determine their chemical composition, crystalline structures, morphology and particle size. The particles showed a nanometric size ($<200nm$) and spheroidal shape to specific conditions of process. The synthesis process guarantees the reproduction of the method and therefore the characteristics of the obtained ceramic powders.

----- *Keywords:* Zirconium oxide, controlled precipitation, hydrolysis, FTIR, XRD, TEM.

* Autor de correspondencia: teléfono : + 57 + 8 + 209 800 ext: 2410, correo electrónico: jjcabrera@uao.edu.co (J. Cabrera).

Introducción

El óxido de circonio (ZrO_2), comúnmente llamado circonia, es un material cerámico que presenta gran dureza y alto punto de fusión. En estado natural, la circonia (ZrO_2) tiene una estructura cristalina monoclinica que se conserva desde temperatura ambiente hasta $1150^\circ C$, conocida como circonia no estabilizada. A esta temperatura se presenta una transformación martensítica a una estructura tetragonal. Por encima de $2370^\circ C$, el óxido presenta una estructura cristalina cúbica estable hasta su fusión a $2650^\circ C$; el óxido de circonio también puede presentar una estructura ortorrómbica a altas presiones [1]. Estas tres formas cristalinas del ZrO_2 mantienen una estrecha relación con la estructura fluorita. Debido a sus propiedades físicas y químicas, entre las que se destacan la resistencia química, refractariedad y baja absorción de neutrones, el óxido de circonio se utiliza como material para recubrimientos en motores de reactores nucleares, por resistir las elevadas temperaturas que se producen en el interior del mismo, y para recubrir materiales que trabajen en medios ácidos o alcalinos. Se puede alejar con otros materiales, por ejemplo alúmina, aumentándole su tenacidad, dureza y resistencia al desgaste [1]. También se añade al vidrio y a los barnices para aumentar la resistencia de estos productos a las soluciones alcalinas y en cantidades mayores sirve como pigmento. Puesto que el ZrO_2 es un material biocompatible, desde hace varios años se viene utilizando para fabricar prótesis de rodilla y cadera dada su alta resistencia al desgaste [2]. Dada la conductividad iónica que puede presentar, se utiliza para sensores de oxígeno y como electrodo en las pilas de combustión. Debido a la importancia tecnológica del ZrO_2 y a los requerimientos de las nuevas tecnologías, se están desarrollando métodos alternativos de síntesis con el fin de controlar el tamaño y la morfología de las partículas. Los métodos que más se utilizan son: el método hidrotérmico a partir de sales de cloruros metálicos y úrea [3], soluciones acuosas de cloruro de circonio a diferentes concentraciones en condiciones hidrotérmicas, o sometiendo la solución a la acción de las microon-

das [4], el método con alcóxidos [5], reacciones en fase gaseosa [6], síntesis con kerosén caliente utilizando peróxidos y aquel en el cual el agua en el que se encuentra el hidróxido precipitado se reemplaza por acetona antes del secado [7], entre otros. El método de síntesis empleado en el presente trabajo es el de precipitación controlada [1]. En el proceso de precipitación se forma una o más fases sólidas en el seno de la solución, a partir de un sistema original constituido por una sola fase homogénea, comúnmente líquida. Los reactivos de partida, precursores, que normalmente se utilizan en el proceso de precipitación son: hidróxidos, carbonatos, cloruros, sulfatos, oxalatos, etc. Los diferentes precipitados que se obtienen al adicionar una base al sistema, se modifican o transforman, mediante tratamientos de redispersión, envejecimiento o térmicos, produciendo polvos cerámicos con tamaño de partícula micrónico o submicrónico [1]. Todas estas técnicas de síntesis tienen en común que aunque se describen muy cuidadosamente, muy poco se discute sobre las reacciones que ocurren al interior del sistema y sobre los mecanismos que permiten la formación de las partículas. Por lo anteriormente mencionado, y debido a la importancia científica y tecnológica del óxido de circonio, se justifica realizar trabajos que profundicen e indaguen sobre los métodos de síntesis, determinando los procesos fisicoquímicos más importantes que ocurren en el sistema; esto permitirá manipular las características físicas y químicas del producto final y garantizar la reproducibilidad de las mismas. En este trabajo se utilizó un método de síntesis controlable y reproducible obteniéndose polvos finos con una estrecha distribución de tamaño de partícula y alta reactividad. Las curvas de valoración obtenidas permitieron determinar las diferentes etapas del proceso y se analizaron los procesos fisicoquímicos que en ellas ocurren proponiéndose las reacciones químicas que pueden ocurrir. Muestras en polvo de las diferentes etapas del proceso, y del producto final, se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Experimentación

La síntesis del óxido de circonio se realizó empleando el método de precipitación controlada (MPC) [1]. Para ello se utilizó como precursor oxiclورو de circonio hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ City Chemical Corporation. CAS # 13520-92-8) en cantidades adecuadas para conformar soluciones acuosas con concentraciones de 0,1 y 0,3 M en 200 mL de H_2O destilada y desionizada. Luego que la sal metálica se disolvió completamente, se procedió a la adición de NH_4OH (Hidróxido de amonio 28-30%. Mallinckrodt. CAS # 1336-21-6) a una velocidad de 0,02mL cada 15 segundos y a temperatura ambiente, utilizando para ello un dosificador (Docimat Metrohm 775). Los parámetros medidos para registrar la evolución del sistema fueron el pH (pH-metro Metrohm 744), conductividad (Conductímetro Metrohm 712) y temperatura. La adición de NH_4OH se realizó hasta que el sistema alcanzó un pH de 9,0. Durante la adición del NH_4OH al sistema, que contiene la sal de circonio, se formó un precipitado. Al finalizar el proceso de adición del precipitante, el sistema se dejó en reposo en el líquido madre por 24 horas, luego se vació en el balón de vidrio del roto evaporador (Rotoevaporador Büchi R-124) y se procedió a tratar el sistema a $90^\circ C$ en vacío relativamente bajo, hasta que se le extrajeron 100 mL del solvente. El sólido húmedo se redispersó. Para determinar el efecto de la naturaleza del solvente utilizado para lavar, el sólido se redispersó en tres tipos de solvente: agua destilada y desionizada, etanol, y en una solución 50:50 de agua y etanol. Con los diferentes procesos de redispersión empleados se buscaba favorecer la transformación de fase de los compuestos intermedios de circonio y modificar las propiedades físicas de las partículas del precipitado, como morfología y el tamaño de partícula, tal como ocurre en otros sistemas [8]. Cuando el solvente se adicionó al gel, el sistema se sometió a una agitación fuerte (Agitador Ultra-Turrax T50 Basic) para homogenizar la suspensión y favorecer la redispersión de los compuestos formados; además esto favoreció el rompimiento de los aglomerados. El precipitado se dejó en reposo durante 24 horas más. Este pro-

ceso de redispersión se realizó tres veces y por último se le extrajo la mayor cantidad de líquido posible al sistema para su posterior secado en una estufa a $60^\circ C$ durante dos días.

Con el fin de determinar el efecto que tiene la temperatura sobre la estructura cristalina de las muestras obtenidas, los polvos cerámicos obtenidos fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos en un horno programable (Horno Thermolyne Furnace 47900). El tratamiento se inició a temperatura ambiente y se utilizó una velocidad de calentamiento de $5^\circ C$ por minuto hasta alcanzar la temperatura final determinada; la muestra se mantuvo a esta temperatura por dos horas y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. Tanto al inicio como al final del tratamiento térmico, las muestras se pesaron para registrar las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura. Se sometieron a tratamientos térmicos las muestras obtenidas al final de la precipitación, así como las resultantes del proceso de redispersión. Los parámetros que se tomaron como variables en el presente estudio fueron: concentración de precursor, pH final y tratamiento térmico del polvo cerámico. Las muestras obtenidas al final del proceso fueron, generalmente, polvos finos de color blanco brillante, salvo cuando se realizó redispersión con etanol donde la muestra adquirió un color gris claro que se modificó con el tratamiento térmico. Estas muestras se caracterizaron utilizando espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

Resultados y Discusión

a. Curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica

Las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica obtenidas del sistema constituyen un medio de control del proceso de síntesis, además de dar información sobre el desarrollo de las diferentes etapas del mismo. El control que se tiene sobre el pH y la conductividad del sistema, parámetros importantes en el método de precipitación

controlada (MPC), garantiza la reproducibilidad del proceso. Después de disolver la sal metálica en agua, en continua agitación, se esperó hasta que el pH se estabilizara para dar inicio a la adición del hidróxido de amonio y por lo tanto, el registro de la evolución del pH y la conductividad del sistema. En la figura 1 se muestran las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica correspondientes a soluciones 0,1M (figura 1(a)) y 0,3M (figura 1(b)), de oxiclورو de circonio. Se observó que inicialmente, al adicionar el NH_4OH , se formaron pequeños grumos blancos en la solución transparente. A medida que se avanzó en la adición del precipitante, la cantidad

de estos pequeños grumos aumentó, lo que favoreció la formación de agregados (zona I). Al alcanzar un valor de pH de 2,3, los pequeños grumos se convirtieron en partículas más pequeñas y la solución tomó un color opaco; la temperatura de la solución aumentó en un grado centígrado. Cuando el valor de pH del sistema se encontró entre 3 y 3,2 (zona II), la solución se tornó más opaca, casi blanca, y la cantidad de pequeñas partículas presentes en el sistema aumentó considerablemente originando un aspecto turbulento de la suspensión coloidal; la temperatura del sistema se incrementó de forma gradual durante el proceso anterior.

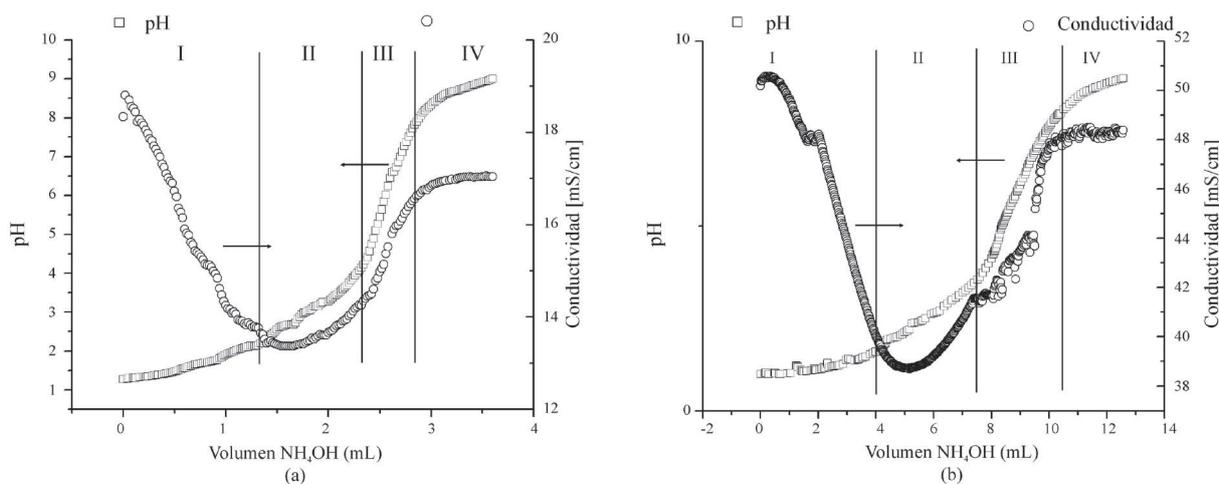
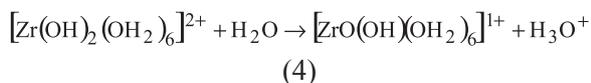
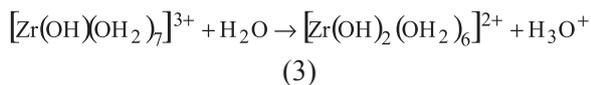
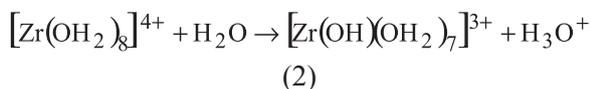
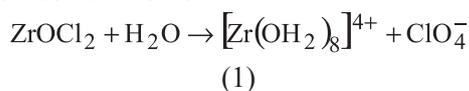


Figura 1 Curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica correspondientes a soluciones de (a) 0,1M y (b) 0,3M de oxiclورو de circonio

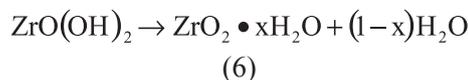
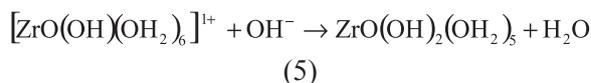
Cuando el valor de pH de la suspensión llegó a 4,5 la solución presentó un aumento brusco del pH, alcanzando un valor promedio de 7,5 (zona III). En esta zona, el sistema se tornó completamente blanco y se observó un aumento considerable de la presencia de fase sólida en el seno de la solución, y fue evidente la formación del gel. Continuando con la adición del hidróxido, hasta alcanzar un valor de pH 9 en el sistema, el gel coloidal continuó siendo blanco (zona IV). En este momento cesó la adición del NH_4OH y se esperó 5 minutos para que el sistema se estabilizara; si esto no ocurría, porque el pH disminuía,

se adicionaba precipitante para alcanzar el valor de pH 9,0 nuevamente. Cuando se dejó de agitar, se apreciaron pequeñas partículas en suspensión las cuales comenzaron a sedimentar observándose con el tiempo una separación de fases tal que el sólido se ubicó en el fondo del vaso y la fase líquida en la parte superior del mismo; la fase sólida ocupó aproximadamente el 40% del volumen total. Considerando el comportamiento de las curvas de valoración potenciométrica de la figura 1 y la variación de la pendiente de las mismas, se pueden determinar cuatro zonas (los límites de las zonas se establecieron de manera

cuantitativa y tratan de demarcar tendencias de la curva). En la primera zona la variación del pH del sistema ocurre muy lentamente, alto consumo de OH⁻ por parte del sistema. La segunda zona presenta un mayor aumento del pH y en la tercera se presenta un abrupto cambio del pH; en la cuarta zona se alcanza la saturación del sistema. Dado el comportamiento de la curva en cada zona se puede extraer información de lo que ocurre en el sistema. Así, en las dos primeras zonas deben desarrollarse reacciones de hidrólisis y condensación de las especies hidratadas de circonio que generan H⁺ los cuales son neutralizados por los OH⁻ provenientes del NH₄OH que se adiciona. En la tercera zona los “embriones”, aglomeraciones de las especies polinucleares de circonio, alcanzan su tamaño crítico y nuclean; los núcleos comienzan a crecer. En la cuarta zona los núcleos comienzan a experimentar efectos de desgaste químico y disolución y empiezan a conformarse aglomerados de estas partículas primarias; los flóculos que se forman se sedimentan ocasionando la separación de fase líquido-sólido que se observa experimentalmente. Al disolverse la sal de circonio se pueden formar iones hidratados de circonio [Zr(OH₂)₈]⁴⁺, ya que el número de coordinación del circonio es 8 [9]. Considerando la carga formal del Zr⁴⁺, se debe esperar que en el sistema se formen complejos hidroxilo y oxo-hidroxilo de circonio más que el complejo octa-acuo indicado anteriormente [9-11]. Considerando las características del ión circonio se puede proponer que ocurren las siguientes reacciones de hidrólisis en la solución acuosa, previo a la adición del hidróxido de amonio:



En las reacciones anteriores se produce gran liberación de iones H⁺ que justifica el bajo valor del pH de la solución [12]. Cuando se adiciona la base se inicia un proceso de hidrólisis forzada favoreciéndose la formación del óxido hidratado de circonio, a partir de los complejos producto de las reacciones de hidrólisis de naturaleza similar a los indicados en las reacciones (1) a (4), de acuerdo a las siguientes reacciones:



Donde, la formación del óxido hidratado estaría precedida por la formación de un hidróxido y un oxo-hidroxido de circonio [13]. La transformación de este hidróxido al óxido hidratado ocurre rápida e irreversiblemente, tanto que en el precipitado no se detecta la existencia del hidróxido. Una posible estructura del óxido hidratado de circonio se representa en la figura 2.

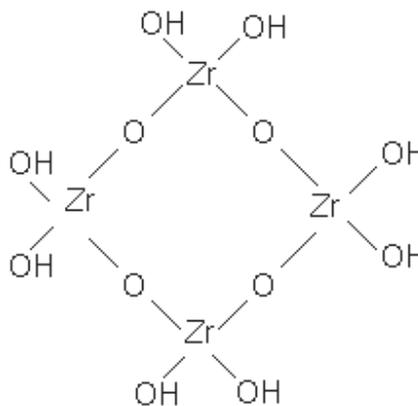


Figura 2 Estructura propuesta para el óxido hidratado de circonio

Las reacciones anteriores de hidrólisis de circonio, reacciones (1) a (6), así como la unión de estas especies mononucleares para conformar las polinucleares como la de la figura 2, ocurren principalmente en las primeras dos zonas de la curva de valoración potenciométrica; la nucleación, el crecimiento de

los núcleos y la formación de los aglomerados de partículas coloidales ocurren en las zonas tres y cuatro de las curvas de la figura 1. La curva de conductividad obtenida del sistema, figura 1, presenta tres (3) regiones que se correlacionan con las zonas observadas en las curvas de valoración potenciométrica, figura 1, de la siguiente manera. La primera región estaría asociada al proceso de neutralización que ocurre en el sistema, zona de alto consumo de OH^- indicada en la curva de valoración potenciométrica (zonas I y II). La segunda región de la curva de conductimetría correspondería a la formación de embriones y núcleos en la solución, procesos que ocurrirían según la valoración potenciométrica en la región de la curva donde se presenta una gran variación del pH (zona III en la figura 1). La tercera región representaría la saturación de la suspensión (zona IV curva de valoración potenciométrica en la figura 1).

b. Caracterización del ZrO_2 obtenido

En las figuras 3 y 4 se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a polvos cerámicos obtenidos al final de la precipitación (pH 9). En estos espectros se pueden identificar como principales bandas las que se indican en la tabla 1, reiterando que los grupos funcionales más importantes que existen en las muestras son: OH^- , H_2O y $Zr-O$.

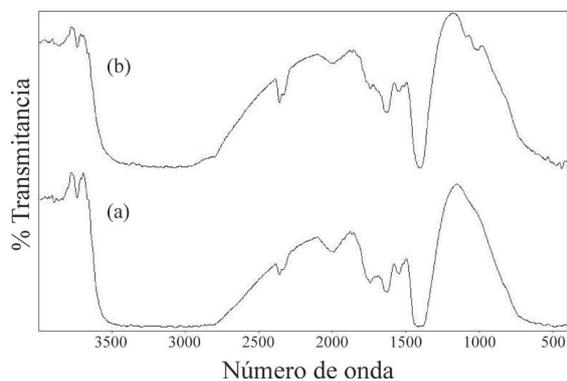


Figura 3 Espectro infrarrojo para muestra de concentración 0,1 M. (a) a pH 9 y (b) a pH de equivalencia 5,3

La figura 5 muestra los difractogramas correspondientes a polvos cerámicos obtenidos a diferentes

valores de pH y concentraciones del precursor de circonio. De acuerdo a estos resultados, el compuesto predominante es el ZrO_2 con estructura cristalina monoclinica (JCPDC-371484) y ortorrómbica (JCPDC-830810); adicionalmente existe en el sólido una fase que no se pudo identificar. Este resultado es independiente del pH y la concentración de la solución a la cual se obtuvo el sólido.

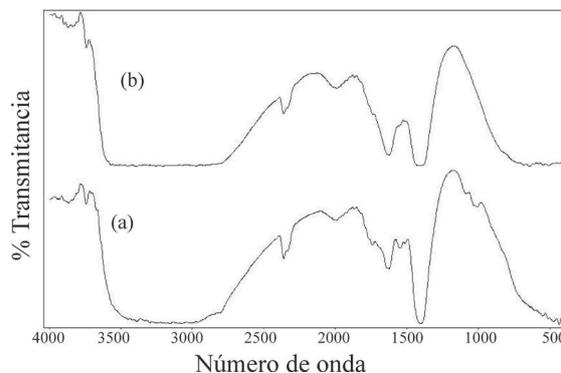


Figura 4 Espectro infrarrojo para muestra de concentración 0,3 M. (a) a pH 9,0 y (b) a pH de equivalencia 4,5

Tabla 1 Grupos funcionales presentes en las muestras sólidas obtenidas de los sistemas 0,1 M y 0,3 M de $ZrOCl_2$

Tipo de vibración	Número de onda (cm^{-1})
O-Zr-O	832, 515, 450-480
ZrO-H	1100, 3700-3750
Zr-OH ₂	1600-1650, 600-1100
ZrN-H3	1600-1780, 1100-1330

La figura 6 muestra los difractogramas de polvos cerámicos obtenidos de una solución 0,3M de precursor de Zr, a pH 4,9 y que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos, en los que se evidencia el efecto del tratamiento sobre la naturaleza del producto final. Como se indicó anteriormente, a temperatura ambiente predomina el ZrO_2 con fases monoclinica y ortorrómbica. Al tratar el polvo cerámico a 250°C, durante 2

horas, se obtiene una muestra altamente amorfa y con algunos picos de la fase ortorrómbica. La amorfización debe ser ocasionada por la deshidroxilación de la estructura lo que ocasiona un reordenamiento de los circonios. Para las muestras tratadas a altas temperaturas, 700 y 1000°C existe una mezcla de fases del ZrO_2 : monoclinica, tetragonal (JCPDC-3717923) y cúbica (JCPDC-27997). La presencia de estas fases de alta temperatura del ZrO_2 en las muestras que han sido tratadas térmicamente, y luego enfriadas a temperatura ambiente, se debe al efecto estabilizador propiciado por el pequeño tamaño que presentan las partículas de estos polvos cerámicos.

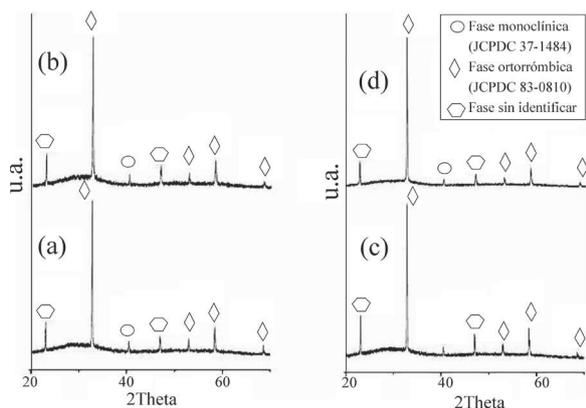


Figura 5 Difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de polvos cerámicos obtenidos de soluciones de oxiclورو de circonio con concentraciones 0,1M a pH 5,3(a) y pH 9,0(b), y 0,3M, a pH 4,5(c) y pH 9,0(d)

En la figura 7 se indica la curva de pérdida de peso, con la temperatura, varias muestras que evidencian el efecto de estos parámetros sobre la naturaleza del óxido obtenido. En ellas es evidente una gran pérdida de peso hasta 400°C y a partir de allí el peso de la muestra permanece constante. Esta pérdida de peso debe principalmente a la deshidroxilación de la muestra tal como lo indican los resultados de DRX (figura 6).

La morfología y el tamaño de partícula de los polvos cerámicos obtenidos se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión. En la figura 8 se muestran fotografías de los sólidos que no fueron sometidos a tratamientos térmicos, ni de re-

dispersión; se puede observar que se forman aglomerados de tamaño micrométrico. Además, para concentraciones de 0,3M del precursor de Zr, se alcanza a observar que estos aglomerados estaban conformados por partículas de menor tamaño.

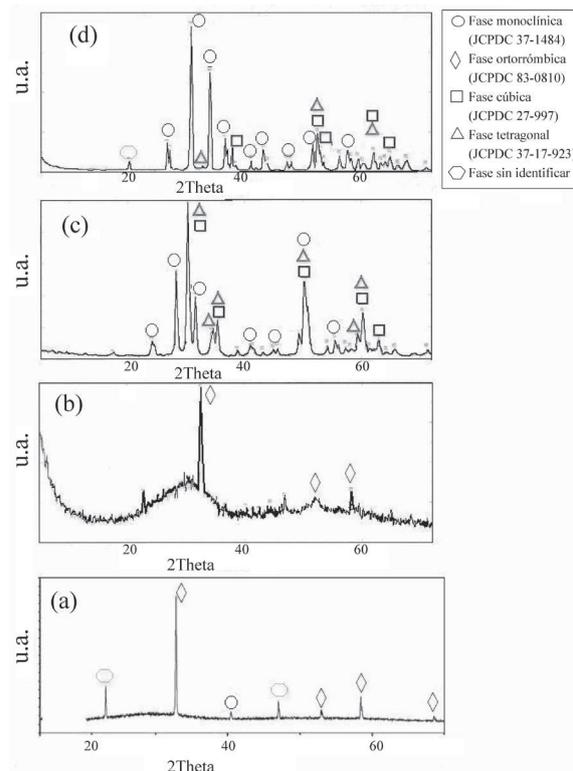


Figura 6 Difractogramas correspondientes a una muestra sólida obtenida del sistema 0,3M de $ZrOCl_2$ a pH 4,5, sin tratamiento térmico (a) y sometida a tratamientos térmicos a (b) 250°C, (c) 700°C y (d) 1000°C, durante dos (2) horas.

Resultados adicionales se obtuvieron para el gel que se sometió a procesos de redispersión, donde ocurrieron fenómenos de desgaste químico que ocasionaron la redisolución de las partículas coloidales y recristalización de los complejos que se desprendieron de la superficie de las mismas. Estos procesos modificaron la morfología de las partículas debido a que el ataque del solvente puede ser preferencial en ciertas direcciones del cristal; la polaridad del solvente es un parámetro importante para este proceso. Esto permitiría justificar las variaciones morfológicas y de tamaño que se observan en la figura

9 donde las partículas son nanométricas y esféricas al utilizar como solvente, para la redispersión, una mezcla de agua etanol 50:50.

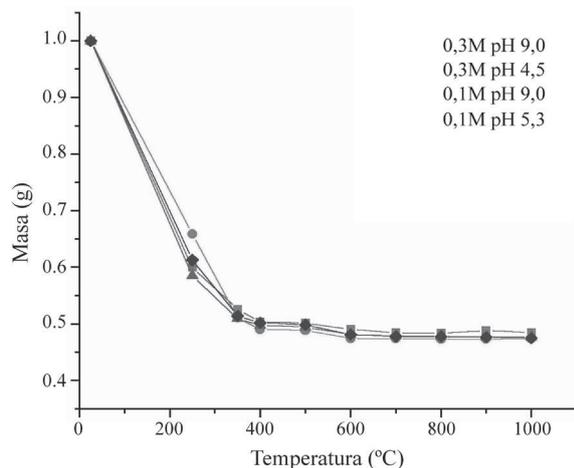


Figura 7 Curva de pérdida de peso de los compuestos de circonia sintetizada por MPC y sometidos a la acción de la temperatura

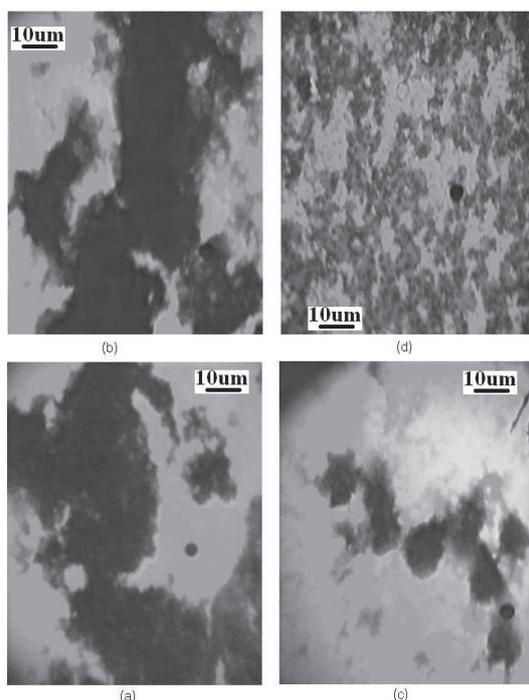


Figura 8 Fotografías MET de sólidos obtenidos de los sistemas 0,1 M de $ZrOCl_2$, a (a) pH 5,3 y (b) pH 9,0 y 0,3 M del mismo precursor, a (c) pH 4,5 y (d) pH 9,0

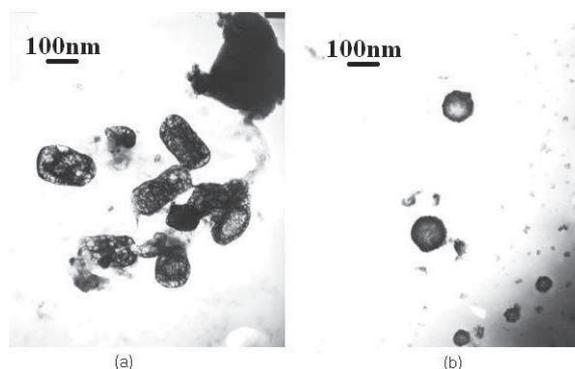


Figura 9 Fotografía MET de circonia esférica y nanométrica sintetizada a diferentes valores de pH del sistema 0,1 M $ZrOCl_2$ y lavadas con una combinación agua – etanol: (a) pH 5,3 y (b) pH 9,0

Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un método de síntesis reproducible para la obtención de ZrO_2 con morfología esférica y tamaño nanométrico. Se determinaron las condiciones óptimas para el proceso y se analizaron las diferentes etapas del mismo con base en las reacciones de hidrólisis y condensación y la posterior formación de embriones y núcleos de la fase sólida.

La caracterización de los polvos cerámicos obtenidos indicó que, en aquellos a los que no se les realizó tratamiento térmico, predominaba una fase ortorrómbica de la circonia y los espectros de FTIR mostraban las bandas asociadas a los grupos funcionales del óxido de circonio. Al tratar térmicamente los polvos sintetizados se encontró que al hacerlo a $700^\circ C$ existía en ellos una combinación de fases cúbica y tetragonal con pequeños trazos de monoclinica; con un tratamiento a $1000^\circ C$, durante dos horas, los polvos cerámicos presentaron como fase única la estructura monoclinica de la circonia. Si la muestra se trata a $700^\circ C$, por más de dos horas, se obtiene como única fases cristalina la monoclinica. Por lo anterior se puede concluir que las fases cúbica y tetragonal presentes en la muestra tratada a $700^\circ C$, por un tiempo menor a 2 horas, son metaestables.

Referencias

1. F. Capel del Aguila. *Procesado, Sinterización, Estabilidad y Propiedades de Materiales Cerámicos de Circonia Tetragonal en los Sistemas $ZrO_2 - TiO_2 - CeO_2$ y $ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3$* . Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas Universidad Complutense de Madrid. 1998.
2. www.webelements.com/webelements/elements/text/zr/key.html. Consultada en octubre de 2007. WebElements™, the periodic table on the WWW, URL: <http://www.webelements.com/> Copyright 1993-2003 Mark Winter [The University of Sheffield and WebElements Ltda. UK].
3. O. Vasykiv, Y. Sakka. "Synthesis and Colloidal Processing of Zirconia Nanopowder". *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol. 84. 2001. pp. 2489-94.
4. F. Bondioli, A.M. Ferrari, C. Leonelli, C. Siligardi, G.C. Pellacani. "Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Powders". *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol 84. 2001. pp. 2728-30.
5. N. Igawa, Y. Ishii. "Crystal structure of metastable tetragonal zirconia up to 1473 K". *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol 84. 2001. pp. 1169-71.
6. www.adi.uam.es/docencia/elementos/spv21/sinmarcos/elementos/zr.html. Consultada en Octubre de 2003.
7. M. Van De Graaf, A. J. Burggraaf. "Wet-Chemical Preparation of Zirconia Powders: Their Microstructure and Behavior". *Advances in Ceramics. Amer. Ceram. Soc.* Vol. 12. 1984. pp. 744-65.
8. C. Andrade. *Síntesis de Óxido de Cinc con Morfología Acicular para ser utilizado como refuerzo de Elastómeros*. trabajo de Grado del Programa de Química de la Universidad del Cauca. 2005.
9. J. P. Jolivet, M. Henry, J. Livage. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis*. Ed. John Wiley & Sons Ltda. New York. 2000. pp. 321.
10. C. Pierre Alain. *Introduction to sol-gel processing*. Ed. Kluwer Academic Publishers. Boston, 1998. pp. 25-73.
11. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. "Sol-gel chemistry of transition metal oxides". *Prog. Solid St. Chem.* Vol. 18. 1988. pp. 259-341.
12. B. Tezak. "Coulombic and Stereochemical Factors of Colloid Stability of Precipitating Systems". *Disc. Faraday Soc.* Vol. 42. 1966. pp. 175-86.
13. Z. Michael, C. Hu, R. D. Hunt, E. Payzant, C. R. Hubbard. "Nanocrystallization and phase transformation in monodispersed ultrafine zirconia particles from various homogeneous precipitation methods". *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 82. 1999. pp. 2313-2320.