



# UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALÚRGICAS

## “CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y LUMINISCENTE DE POLVOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3$ DOPADOS CON Eu, A PARTIR DE LA RUTA DE SÍNTESIS DE PSEUDOBOEHMITA Y $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ”

Tesis

Que para obtener el grado de:

**MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE  
LOS MATERIALES**

Presenta:

I.Q. Andrea Ceja Fernández

Asesor: Dr. Juan Zárate Medina

Co-asesor: Dr. Teodoro Rivera Montalvo

Morelia, Mich. Agosto 2010



# INDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>i</b>
<b>INTRODUCCION</b>	<b>iv</b>
<b>JUSTIFICACION</b>	<b>v</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	<b>vi</b>
<b>OBJETIVOS PARTICULARES</b>	<b>vi</b>
<b>HIPOTESIS</b>	<b>vii</b>
<b>CAPITULO I MARCO TEÓRICO</b>	<b>1</b>
<b>1.1 MATERIALES CERÁMICOS</b>	<b>1</b>
<b>1.2 PROCESAMIENTO DE MATERIALES CERÁMICOS</b>	<b>3</b>
1.2.1 PROCESAMIENTO DE POLVOS.	3
1.2.2 CRITERIOS DE SELECCIÓN DE LA MATERIA PRIMA.	3
1.2.3 PROCESAMIENTO SOL-GEL	5
1.2.3.1 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL	6
1.2.4 SINTERIZACIÓN	8
1.2.4.1 ETAPAS DE SINTERIZACIÓN	9
<b>1.3 ALÚMINA</b>	<b>11</b>
1.3.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ALUMINA	14
1.3.2 PROPIEDADES DE LA ALUMINA	15
<b>1.4 HIDRÓXIDOS Y OXI-HIDRÓXIDOS DE ALUMINIO.</b>	<b>17</b>
1.4.1 PSEUDOBOEHMITA	18
1.4.1.1 ETAPAS DE TRANSFORMACION DE PSEUDOBOEHMITA	18
1.4.2 OBTENCIÓN DE PSEUDOBOEHMITA	22
<b>1.5 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES</b>	<b>23</b>
a) PROPIEDADES MECÁNICAS	24
b) PROPIEDADES TÉRMICAS	24
c) PROPIEDADES MAGNÉTICAS	24
d) PROPIEDADES ÓPTICAS	25
<b>1.6 LUMINISCENCIA</b>	<b>25</b>
1.6.1 TERMOLUMINISCENCIA	26
1.6.2 MATERIALES LUMINISCENTES	27
1.6.3 MATERIALES TERMOLUMINISCENTES	27
1.6.4 ALÚMINA COMO MATERIAL TERMOLUMINISCENTE	28
<b>1.7 TECNICAS DE CARACTERIZACION DE MATERIALES</b>	<b>29</b>
1.7.1 DIFRACCION DE RAYOS X	29
1.7.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	31
1.7.3 FOTOLUMINISCENCIA	32
1.7.4 MECANISMO DE TERMOLUMINISCENCIA	33

<b>CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>33</b>
<b>2.1 MATERIA PRIMA</b>	<b>34</b>
<b>2.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES</b>	<b>36</b>
<b>2.3 PREPARACION DE POLVOS PRECURSORES POR MEDIO DE LA RUTA DE LA PSEUDOBOEHMITA</b>	<b>38</b>
<b>2.5 CARACTERIZACION LUMINISCENTE</b>	<b>45</b>
2.5.1 CARACTERISTICAS FOTOLUMINISCENTES	45
2.5.2 CARACTERISTICAS TERMOLUMINISCENTES	46
<b>CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>49</b>
<b>3.1 DIFRACCION DE RAYOS X</b>	<b>49</b>
3.1.1 ANÁLISIS DE DIFRACTOGRAMAS DE ALÚMINA Y SUS DIFERENTES DOPAJES OBTENIDOS A PARTIR DE SULFATO DE ALUMINIO GRADO INDUSTRIAL.	49
3.1.2 ANÁLISIS DE DIFRACTOGRAMAS DE ALÚMINA Y SUS DIFERENTES DOPAJES OBTENIDA A PARTIR DE SULFATO DE ALUMINIO GRADO REACTIVO.	52
<b>3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO</b>	<b>55</b>
3.2.1 MICROGRAFÍAS DE ALÚMINA OBTENIDA A PARTIR DE SULFATO DE ALUMINIO GRADO INDUSTRIAL, SIN DOPAR Y DOPADA A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE EUROPIO Y CALCINADA A 1200, 1400 Y 1600°C.	55
3.2.2 MICROGRAFÍAS DE ALÚMINA OBTENIDA A PARTIR DE SULFATO DE ALUMINIO GRADO REACTIVO, SIN DOPAR Y DOPADA A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE EUROPIO Y CALCINADA A 1200, 1400 Y 1600°C.	58
<b>3.3 CARACTERISTICAS FOTOLUMINISCENTES</b>	<b>62</b>
<b>3.4 CARACTERISTICAS TERMOLUMINISCENTES</b>	<b>65</b>
<b>CAPITULO IV CONCLUSIONES</b>	<b>76</b>
<b>PROPUESTAS DE TRABAJO FUTURO</b>	<b>78</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>79</b>

## INDICE DE FIGURAS

Figura. 1.1 Procesamiento Cerámico.....	2
Figura 1.2 Etapas de la sinterización.....	9
Figura 1.3. La estructura de alúmina.....	14
Figura. 1.4 La estructura de alúmina.....	15
Figura 1.5 Secuencia de transformación de Pseudoboehmita.....	18
Figura 1.6 Etapas de transformación de la pseudoboehmita.....	20
Figura 2.1 Diagrama de bloques del desarrollo experimental del proyecto.....	33
Figura 2.2. Preparación y separación de insolubles de solución de sulfato de aluminio grado industrial.....	35
Figura 2.3 Diagrama de equilibrio del sistema binario $Al_2O_3$ - $Eu_2O_3$ .....	37
Figura 2.4 Esquema de Proceso de obtención de Pseudoboehmita.....	40
Figura 2.5 Comienzo de precipitación de Pseudoboehmita.....	41
Figura 2.6. Unidad de reacción para la obtención de PB. ....	42
Figura 2.7. Proceso de filtración del gel.....	42
Figura 2.8 Torta de pseudoboehmita secada a $80^{\circ}C$ .....	43
Figura 2.9 Disgregación en mortero de ágata de polvos secos, de pseudoboehmita.....	44
Figura 2.10 Esquema que muestra la forma de montaje de muestras para caracterización fotoluminiscente.....	45
Figura 2.11. Acomodo de las muestras encapsuladas para irradiación.....	45
Figura 2.12 Irradiador gamma de Co-60.....	46
Figura 2.13 Equipo Lector de Termoluminiscencia.....	46
Figura 3.1 XRD Patrones de Difracción de polvos sin dopar. Calcinados a) $1200^{\circ}C$ , b) $1400^{\circ}C$ y c) $1600^{\circ}C$ . $\alpha = \alpha-Al_2O_3$ .....	49
Figura 3.2 Patrones de difracción XRD de $\alpha-Al_2O_3$ dopada al 0.1%at.Eu.....	49
Figura 3.3 Patrón de difracción de RX comparativos de diferentes cantidades de dopante calcinados a $1200^{\circ}C$ .....	50
Figura 3.4 Patrón de difracción de RX comparativos de diferentes cantidades de dopante calcinados a $1400^{\circ}C$ .....	50
Figura 3.5 Patrón de difracción de RX comparativos de diferentes cantidades de dopante calcinados a $1600^{\circ}C$ .....	51

Figura 3.6 Patrones de difracción XRD de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sin dopar .....	52
Figura 3.7 Patrones de difracción XRD de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopada al 0.1%at.Eu.....	52
Figura 3.8 Patrón de difracción de RX comparativos de diferentes cantidades de dopante calcinados a 1200° C.....	53
Figura 3.9 Patrón de difracción de RX comparativos de diferentes cantidades de dopante calcinados a 1600° C.	53
Figura 3.10 Micrografías de alúmina sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de dopante y calcinada a 1200°C, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado industrial.....	55
Figura 3.11 Micrografías de alúmina sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de dopante y calcinada a 1400°C, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado industrial.....	56
Figura 3.12 Micrografías de alúmina sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de dopante y calcinada a 1600°C, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado industrial.....	57
Figura 3.13 Micrografías de alúmina sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de dopante y calcinada a 1200°C, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado reactivo.....	58
Figura 3.14 Micrografías de alúmina sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de dopante y calcinada a 1400°C, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado reactivo.....	59
Figura 3.15 Micrografías de alúmina sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de dopante y calcinada a 1600°C, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado reactivo.....	60
Figura 3.16. Espectro de emisión de alumina dopada con europio a 340 nm, obtenida a partir de sulfato de aluminio grado industrial y reactivo, calcinada a 1400° y 1600° C, respectivamente.....	61
Figura 3.17 Espectro de emisión a una longitud de onda de 340 nm.....	62
Figura 3.18. Espectro de emisión a 390 nm de alumina dopada con europio, obtenida a partir de sulfato de aluminio grado industrial y reactivo, calcinada a 1400° y 1600° C, respectivamente.....	62
Figura 3.19 Espectro de emisión a una longitud de onda de 390 nm.....	63
Figura 3.20 Espectro de emisión a una longitud de onda de 340 nm.....	63

Figura 3.21 Curvas de Brillo de dosis de respuestas máximas, tanto de alúmina sin dopar y dopada.....	64
Figura 3.22 Dosis de respuesta de muestra dopada a 0.5% de Europio.....	65
Figura 3.23 Curvas de brillo comparativas de alúmina dopada con 0.5% de europio calcinada a diferentes temperaturas.....	65
Figura 3.24. Dependencia de la concentración de dopante con la Respuesta Luminiscente de $Al_2O_3$ , obtenida a partir de sulfato de aluminio grado industrial, calcinada a $1600^\circ C$ .....	69
Figura 3.25. Curvas de Brillo de Alúmina dopada con diferentes concentraciones de Eu, calcinadas a $1600^\circ C$ , obtenidas de materia prima grado industrial.....	69
Figura 3.26 Dosis de respuesta de Alúmina obtenida a partir de Sulfato de Aluminio grado Industrial irradiada con diferentes dosis.....	70
Figura 3.27 Comparacion de dosis de respuesta de alumina sin dopar y dopada, obtenida a partir de sulfato reactivo.....	70
Figura 3.28 Dosis de respuesta de muestra dopada a 0.5% de Europio.....	71
Figura 3.29 Curvas de brillo comparativas de alúmina dopada con 1.0% de europio calcinada a diferentes temperaturas.....	71
Figura 3.30 Dependencia de la concentración de dopante con la Respuesta Luminiscente de $Al_2O_3$ , obtenida a partir de sulfato de aluminio grado reactivo, calcinada a $1600^\circ C$ .....	72
Figura 3.31 Respuesta Luminiscente de $Al_2O_3$ dopada a diferentes concentraciones de europio, obtenida a partir de sulfato de aluminio grado reactivo, calcinada a $1600^\circ C$ .....	73
Figura 3.32 Dosis de respuesta de Alúmina obtenida a partir de Sulfato de Aluminio grado reactivo irradiada con diferentes dosis.....	73

## INDICE DE TABLAS

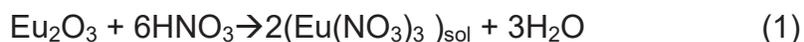
Tabla 1.1 Nomenclatura de Hidróxidos y Óxidos de Aluminio .....	13
Tabla 1.2 Propiedades Eléctricas de la alúmina.....	15
Tabla 1.3 Propiedades Mecánicas de la alúmina.....	16
Tabla 1.4 Propiedades Térmicas de la alúmina.....	16
Tabla 1.5 Series de transformaciones térmicas de los hidróxidos de aluminio y de las fases de transición de la alúmina (Mc Leod C.; 1985).....	20
Tabla 2.1. Resultados de pruebas de pérdidas por calcinación en el Sulfato de Aluminio grado industrial.....	35
Tabla 2.2. Datos para las composiciones a partir de solución de sulfato de aluminio grado industrial.....	38
Tabla 2.3. Datos para las composiciones a partir de solución de sulfato de aluminio grado reactivo.....	39
Tabla 3.1 Dosis de respuesta de alúmina sin dopar, obtenidas con precursores industrial y reactivo. (SI=Sulfato Industrial, SR=Sulfato Reactivo).....	66
Tabla 3.2 Dosis de respuesta de alúmina dopadas, obtenidas con precursores industrial y reactivo. (SI=Sulfato Industrial, SR=Sulfato Reactivo).....	67
Tabla 3.3 Dosis de respuesta de alúmina dopada a 0.5%, obtenidas con precursor industrial.....	68
Tabla 3.4 Dosis de respuesta de alúmina sin dopar, obtenidas con precursor reactivo.....	68

## RESUMEN

La alúmina como material luminiscente, así como el efecto que la radiación ionizante tiene sobre esta ha sido estudiado por varios investigadores, sin embargo, por si sola su sensibilidad luminiscente es muy baja, por esta razón se han propuesto diferentes dopantes como tierras raras para incrementar la sensibilidad de la Alúmina, con lo cual se ha llegado a tener polvos que han resultado ser buenos candidatos en aplicaciones fotónicas. En el presente trabajo se realiza la síntesis de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$  mediante la ruta de obtención de Pseudoboehmita obtenida a partir de sulfato de aluminio grado industrial y reactivo, y europio (Eu) como dopante para obtener el efecto en las propiedades luminiscentes y estructurales.

La síntesis se llevó a cabo a partir de la preparación de Soluciones de Sulfato de Aluminio grado industrial y grado reactivo ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), con una concentración de 0.126 gr ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )/ml. El óxido de europio grado reactivo se llevó a solución con ácido nítrico en exceso, tomándose en cuenta la reacción (1).

Para la obtención de la Pseudoboehmita, se hizo gotear la solución de sulfato de aluminio junto con la solución de óxido de europio en una solución amoniacal a una temperatura en el rango de 60-70°C llevándose a cabo la reacción (2), posteriormente el precipitado se lavó con agua amoniacal y con agua caliente (60-70°C) con la finalidad de remover los sulfatos remanentes, para comprobar que ya no haya sulfatos se hizo la prueba con Cloruro de Bario, tomando una gota del agua de los lavados y agregando una gota de Cloruro de Bario, si se pone blanco, aun hay presencia de sulfatos y se continua con los lavados hasta que no estén presentes. El precipitado lavado se secó en una estufa durante 24 horas a 80°C.



Las concentraciones formuladas fueron de 0.1%, 0.5% y 1.0% mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  respecto a la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los polvos aglomerados fueron calcinados a diferentes temperaturas (1200° y 1600°C) para obtener la fase de la alfa alúmina. Los polvos calcinados fueron caracterizados mediante las técnicas de Microscopia Electrónica

de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX), Fotoluminiscencia (FL), así como mediante la exposición a la radiación ionizante para obtener sus propiedades termoluminiscentes (TLD), para su posible propuesta en la aplicación como dosímetro en la detección de las radiaciones.

Los resultados obtenidos muestran como se ve manifestada la presencia del europio cuando se encuentra presente en la matriz de la alúmina en el retardo de la formación de la fase alfa-alúmina. Para el caso del efecto en la respuesta luminiscente se pudo observar a que temperaturas y cantidad de dopante se obtiene una mejor respuesta al haber sido irradiados los polvos con radiación gamma Co60 y a su vez se comparan los resultados dependiendo de la materia prima de la que se partió, en donde se obtuvo un mejor resultado con los polvos de precursores industriales, ya que aparte del mayor costo que implican los materiales grado reactivo, los resultados del dopaje resultaron más benéficos para los polvos que partían de sulfato de aluminio grado industrial por el contrario de los polvos obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado reactivo. De acuerdo a los resultados de microscopía electrónica de barrido (MEB), las micrografías de la Alúmina sin dopar y dopadas y calcinadas mostraron que las diferentes concentraciones de Europio no afectan significativamente la microestructura del material debido a que la tierra rara se adicione en cantidades muy pequeñas, se observa también que a temperatura de 1200°C los tamaños de grano oscilan desde media micra hasta cuatro micras aproximadamente, también se pudieron observar las diferencias entre los polvos calcinados a diferentes temperaturas a una misma concentración, en el caso de los calcinados a 1600°C, se mostró inicios de sinterización por la presencia de cuellos entre partículas, se ve un incremento en el tamaño de las partículas que va de dos hasta diez micras aproximadamente, mostrándose también el crecimiento típico de la alúmina en forma de plaquetas, sin embargo, se pudo ver que la adición del europio en sus diferentes concentraciones sigue sin afectar de una manera significativa la microestructura de los polvos de alúmina. En el caso de los resultados de Fotoluminiscencia arrojaron que la adición de europio en la alúmina, mediante esta ruta de síntesis, fue llevada a cabo, debido a la presencia de los picos

característicos de este en las longitudes de onda de 590 y 615 nm, los cuales no se presentan en los espectros de alúmina sin dopar, lo cual indica que el europio si fue incorporado en la estructura de la alúmina. En el caso de las pruebas de Termoluminiscencia a los polvos irradiados con rayos gamma de Co60, se pudo observar la diferencia de incrementos, en el caso de los polvos dopados con 0.5%, de hasta 45000 u.a. respecto a los polvos sin dopar, lo cual indica que el método propuesto es interesante para continuar con los estudios de este material así como de uso de otros lantánidos como dopantes.

Así pues, se tiene que a pesar de estar partiendo del mismo material, pero de purezas diferentes, los polvos obtenidos de precursores grado industrial mostraron mejores resultados de respuestas luminiscentes, en comparación a los de precursores grado reactivo, minimizando esto los costos de obtención.

## INTRODUCCION

La alúmina, es el cerámico de mayor uso, tanto en forma pura o como materia prima para mezclarse con otros óxidos, tiene una elevada dureza y una resistencia moderada.

Polvos de óxido de aluminio de alta pureza son ampliamente utilizados para la producción de diferentes cerámicos. Las impurezas, aun en muy pequeñas cantidades, pueden afectar sus propiedades (por ejemplo: ópticas, eléctricas, mecánicas entre otras). La alúmina como cerámico o como monocristal ha sido estudiada para diferentes aplicaciones<sup>[1]</sup>.

La luminiscencia en diferentes materiales matriz dopados con tierras raras, ha sido de gran interés tanto para las comunidades científicas como tecnológicas<sup>[2]</sup>. La mayoría de estos intereses recae a partir de las propiedades físicas y químicas únicas de los óxidos dopados con lantánidos, lo cual hace a estos materiales útiles para una amplia variedad de aplicaciones, como son, materiales para láseres, amplificadores ópticos, fósforos y foto catalizadores. Uno de los materiales que ha sido estudiado para su posible uso como dosímetro es el oxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a pesar de que este material fue hecho a un lado debido a que presenta baja sensibilidad en comparación con el TLD-100<sup>[3]</sup>, recientemente se ha ido incrementando su estudio debido a la introducción de cristales de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ , sin embargo, existe muy poco estudio en el uso de tierras raras como dopantes.

La mayoría de los iones de las tierras raras, por ejemplo iones de  $\text{Eu}^{3+}$ , han atraído significativa atención debido a su gran potencial para aplicaciones en algunos campos de la óptica, como fosforo, propósitos luminiscentes, etcétera. Se propone este método U. G. de preparación para la obtención de alúmina a partir de Pseudoboehmita ya que compuestos cristalinos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  donde  $1 < x < 2$  son conocidos como pseudoboehmita (PB) los cuales son precursores de la alúmina y son obtenidos a partir de la desulfatación alcalina de compuestos básicos ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), así pues, aprovechan el proceso de precipitación de PB para coprecipitar el europio y lograr así una mejor distribución de este elemento que será el dopante de la alúmina.

## JUSTIFICACION

La alúmina fue uno de los materiales propuestos para determinar la radiación ionizante, sin embargo, debido a su baja sensibilidad se suspendió su estudio. Es sabido por la literatura que los iones de tierras raras son elementos utilizados como materiales dopantes para obtener materiales luminiscentes. Por consiguiente el uso de las tierras raras incorporadas en óxidos metálicos tienden a incrementar su sensibilidad para utilizarse como materiales luminiscentes. Debido a que la alúmina dopada con Europio ha resultado un material conveniente en el área de medidores de radiación, gracias a sus propiedades luminiscentes, se propone el uso del método UG para la obtención de pseudoboehmita precursora de la alúmina, partiendo de sulfato de aluminio grado industrial que es de bajo costo, y se comparan los resultados partiendo de una sal grado reactivo. Además, se agrega europio coprecipitado como dopante durante la etapa de precipitación del monohidróxido de aluminio hidratado, asegurando de esta manera una mejor distribución.

## **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar Alúmina dopada con Europio a partir de materia prima grado industrial y grado reactivo, y caracterizar sus propiedades como material termoluminiscente para su posible aplicación en el área de dosimetría.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

- ✓ Obtener Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  a partir de Pseudoboehmita obtenida de Sulfato de Aluminio grado industrial y reactivo, y Eu coprecipitado.
- ✓ Caracterizar los polvos de alúmina mediante DRX, MEB, con la finalidad de correlacionar los resultados obtenidos con la propiedad de Termoluminiscencia.
- ✓ Determinar el efecto del dopante en las propiedades Termoluminiscentes.

## **HIPOTESIS**

Partiendo del método de obtención de Pseudoboehmita, las partículas son del orden de nanómetros, por lo que si se coprecipita otro elemento se puede favorecer una mayor dispersión además de que se puede tener un mejor control del tamaño de partícula en función de la Temperatura de calcinación, factores que influirán en la cristalización de las fases y en la respuesta Termoluminiscente de este sistema.

## **CAPITULO I MARCO TEÓRICO**

En este capítulo se muestran las bases teóricas que fundamentan el presente trabajo de investigación principalmente obtenidas de publicaciones recientes mismas que han tenido gran relevancia debido al interés científico y tecnológico que se tienen sobre los materiales cerámicos avanzados a base de alúmina en sus diferentes aplicaciones y específicamente como material funcional por sus propiedades luminiscentes.

### **1.1 MATERIALES CERÁMICOS**

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas constituidas por elementos metálicos y no metálicos, unidos entre sí principalmente por enlaces iónicos y/o covalentes lo cual les confiere una alta estabilidad y son resistentes a alteraciones químicas <sup>[4]</sup>. Actualmente es común hablar de “nuevos materiales cerámicos” o bien de “cerámicos avanzados” así pues, sin importar el término, un aspecto importante en su procesamiento es el control de los polvos iniciales y de la estructura final. Se menciona así, a materiales sinterizados no tradicionales fabricados a partir de nuevas materias primas, es decir con un alto valor agregado (generalmente productos químicos muy puros y con características granulométricas muy acotadas) y mediante nuevos procesos que permiten la obtención de productos mejorados o nuevos.

La ingeniería cerámica ha cambiado considerablemente desde la aplicación de las herramientas de caracterización: XRD, SEM y TEM, y los conceptos de la teoría cuántica y la mecánica de fractura. Todas estas herramientas han incrementado el entendimiento de la naturaleza atómica de los cristales y la relación con sus propiedades y han servido para el diseño y desarrollo de nuevos materiales, muchos de ellos llamados cerámicas avanzadas, clasificados como cerámicos estructurales, cerámicos electrónicos, materiales de recubrimiento y compósitos <sup>[5]</sup>.

Las tecnologías de fabricación de materiales cerámicos avanzados utilizan una vasta gama de materias primas procesadas, es decir, materias primas especiales de alta pureza, obtenidas sometiendo a los minerales correspondientes (muchos de ellos escasos) a sofisticados tratamientos de concentración y purificación. Esto trae lógicamente consecuencias en sus costos.

La gran versatilidad de aplicaciones de los materiales cerámicos se debe a que poseen propiedades muy características que no pueden ser obtenidas con otro tipo de materiales, por ejemplo su amplia gama de propiedades mecánicas, sin embargo, su comportamiento mecánico real suele ser menos predecible que el de los metales, lo que es de importancia fundamental es su constitución estructural, es decir que fases cristalinas y no cristalinas la constituyen, estas a su vez dependen de las transformaciones que experimentan durante su fabricación y también durante su utilización en especial a altas temperaturas<sup>[4,5]</sup>. Los materiales cerámicos no son tan simples, pero pueden clasificarse y estudiarse en función de sus estructuras cristalinas.

## 1.2 PROCESAMIENTO DE MATERIALES CERÁMICOS

Los pasos fundamentales del procesamiento cerámico se muestran en el diagrama de bloques de la figura 1.1,

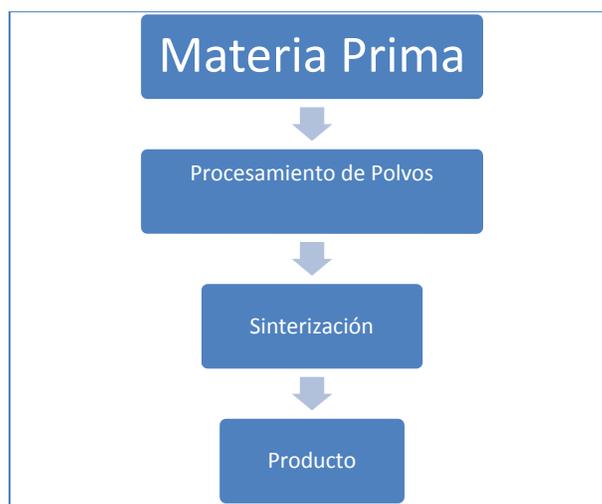


Figura 1.1 Procesamiento Cerámico.

### 1.2.1 PROCESAMIENTO DE POLVOS.

Para llevar a cabo el procesamiento de polvos cerámicos <sup>[6]</sup> es necesario tomar en cuenta algunos parámetros importantes tales como selección de la materia prima, el tamaño de los polvos y la homogenización.

### 1.2.2 CRITERIOS DE SELECCIÓN DE LA MATERIA PRIMA.

El criterio de selección de polvos cerámicos <sup>[6]</sup> depende de las propiedades requeridas en el producto terminado. La pureza, la distribución del tamaño de partícula, la reactividad y la forma polimórfica pueden afectar las propiedades finales, por lo que deben ser consideradas desde el inicio.

a) Pureza

El efecto de las impurezas dependen de: la química del material base y del tipo de impurezas y las condiciones de servicio del componente (el tiempo, la temperatura, el esfuerzo y del medio ambiente). La presencia de inclusiones no afecta apreciablemente, pero ocasionan grietas que pueden concentrar fuerzas y disminuir la resistencia a la tensión del material. El efecto de la fuerza depende del tamaño de la inclusión comparado con el tamaño del grano del cerámico, de la expansión térmica relativa, de las propiedades elásticas del material base y de las inclusiones. Los efectos de impurezas modifican las propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas y eléctricas.

Las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas son cuidadosamente controladas para cada aplicación específica, frecuentemente mediante la adición controlada de un dopante. Para variar o modificar las propiedades iniciales de un material, generalmente se adiciona un dopante, el cual es un compuesto que adicionado en pequeñas cantidades induce los cambios requeridos en el material, las impurezas son controladas cuidadosamente utilizando dopantes con alta pureza (grado reactivo).

b) Distribución de Tamaño de Partícula y Reactividad.

La distribución del tamaño de partícula <sup>[6]</sup>, es importante, de acuerdo a la técnica de consolidación o formado que se vaya a requerir. El objetivo principal de la consolidación es alcanzar el máximo empaquetamiento de las partículas y uniformidad, y así mismo, durante la densificación resulten un mínimo encogimiento y porosidad retenida. Un solo tamaño de partícula no nos puede producir un buen empaquetamiento, y para ello, es necesario contar con un rango de tamaños de partícula.

Para lograr la máxima resistencia se requiere un control en la distribución de tamaño de partículas. La resistencia, es controlada por defectos del material. Un defecto crítico se puede dar en los límites de la resistencia del componente final, cuando una partícula es mucho más grande que otras en la distribución. Similarmente, un hueco grande resultante de la mala distribución de tamaño o bien de partículas con tamaño similar puede ser no eliminado durante la sinterización y llegar a ser un defecto limitante de resistencia. Por lo tanto, si nuestro objetivo es tener una alta resistencia, es necesario contar con tamaños de partículas pequeñas. Sin embargo, existen muchas aplicaciones donde la resistencia no es el principal objetivo, como por ejemplo los refractarios que contienen partículas grandes y alta porosidad.

En la densificación de un polvo compacto a alta temperatura, la principal fuerza impulsora es el cambio en la energía libre de la superficie. Muchas partículas con alto valor de área superficial tienen alta energía libre y de este modo tienen una fuerte termodinámica de conducción, la cual decrece al decrecer sus áreas de superficie. Varias partículas pequeñas de aproximadamente 1 micra ó menores, pueden ser compactadas en una forma porosa y sinterizadas a alta temperatura para obtener densidades muy cercanas a la teórica.

La distribución del tamaño de partícula y la reactividad son importantes en la determinación de la temperatura y el tiempo para llegar a la temperatura de sinterización. Comúnmente los polvos más finos y con un área de superficie mayor

requieren menor tiempo y de temperatura más baja para alcanzar la densificación. Esto tiene un efecto importante en la resistencia, cuando se requiere un largo periodo de tiempo para alcanzar la temperatura, el resultado es un incremento en el crecimiento de grano y una menor resistencia. Para optimizar la resistencia es deseable que los polvos puedan ser densificados rápidamente con un crecimiento de grano mínimo.

c) Forma Polimórfica.

Muchos de los materiales cerámicos <sup>[6]</sup> se encuentran en la naturaleza en diferentes formas polimórficas. Pero para la mayor parte de las aplicaciones es preferible tener la forma polimórfica más estable, en el caso de la alúmina la forma estable es la alfa-alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) <sup>[7]</sup>.

### 1.2.3 PROCESAMIENTO SOL-GEL

El procesamiento sol-gel se encuentra entre las nuevas tecnologías de desarrollo más rápido para la fabricación de vidrios y cerámicos como lo son materiales con una gran variedad de propiedades: polvos ultra finos, cerámicos monolíticos y vidrios, fibras cerámicas, membranas inorgánicas, revestimientos de películas delgadas y aerogeles. El proceso sol-gel es un proceso para fabricar materiales vitro-cerámicos. Dicho proceso implica el mezclado de moléculas o partículas coloidales en una suspensión con algunos aditivos, estas partículas se unen en redes continuas denominadas gel. Los científicos lo han usado para producir los materiales más ligeros y algunos de estos cerámicos con alta dureza <sup>[8]</sup>.

-*Un sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido; la agregación de estas partículas permite el crecimiento de agregados producto de la condensación del sol, lo que conduce a la formación de un gel.

-*Un gel* es un sistema coloidal en el cual una red porosa de nanopartículas interconectadas abarca el espacio del volumen de un medio líquido. En general, los geles son aparentemente sólidos, materiales como gelatina. Así un gel es una

sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo encerrando una fase líquida continua ambos de dimensiones coloidales.

En el proceso sol-gel, los precursores para la preparación de un coloide consisten de un elemento metal o metaloide rodeado por varios ligantes (ligandos que no incluyen otros átomos de metal o metaloides), el precursor se sujeta a una serie de hidrólisis y reacciones de polimerización para formar una suspensión coloidal. Más allá, el proceso "sol-gel" permite hacer materiales cerámicos en formas diferentes. Con el secado y tratamiento térmico, el "gel" se convierte en un cerámico denso o artículo Vitro-cerámico<sup>[9]</sup>.

### ***1.2.3.1 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL***

El proceso de síntesis vía sol-gel se puede dividir en varias etapas fundamentales, que son:

1.- *Preparación del sol.* Existen dos vías básicas para obtener los soles: los sistemas acuosos y los sistemas no acuosos (contienen solventes en vez de agua o adicionados al agua). En los sistemas acuosos se utilizan como precursores óxidos, hidróxidos y sales tanto orgánicas como inorgánicas. En los sistemas no orgánicos se obtienen a partir de compuestos organometálicos disueltos en un solvente orgánico que, generalmente, es un alcohol o agua.

2.- *Gelación.* Cuando una solución pierde su fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico. El cuadro más simple de gelación es el crecimiento de clusters por condensación o por agregación de partículas, hasta que estos topan o chocan; después se forman uniones entre los clusters para producir un solo cluster gigante llamado gel. Al momento que el gel se forma, algún cluster podría estar presente en la fase sol, enredado, pero no atado al cluster expandido; progresivamente con el tiempo es conectado a la red y la rigidez del gel incrementará. De acuerdo a esto, el gel aparece cuando la última unión o enlace está formado entre dos grandes clusters para crear el cluster final expandido. Este enlace no es diferente

de los otros innumerables que lo forman antes y después del punto de gelación excepto que es responsable de la elasticidad creando una red sólida continua, y ocurre un cambio abrupto de la viscosidad. El proceso de gelación puede acelerarse mediante el uso de calor, agitación y por la adición de un electrolito al medio.

3.- *Envejecimiento*. El envejecimiento de una solución permite la reorganización de la estructura por disolución y reprecipitación, resultando en un producto cristalino o amorfo; por lo tanto involucra un proceso de cambio después de la gelación que es caracterizado como:

a) Polimerización.- éste proceso aumenta la interconexión del esqueleto sólido, en consecuencia, aumenta la densidad y la resistencia mecánica del sólido.

b) Maduración.- este proceso se debe a la disolución y precipitación producida por la diferencia de solubilidad entre las partículas y es influenciada por los factores que afectan la solubilidad, como temperatura, pH, concentración y tipo de solvente.

c) Transformación de fase.- en todo el proceso de envejecimiento pueden ocurrir otros cambios de fases además de la sinéresis (contracción del esqueleto sólido de gel, acompañada de la expulsión de la fase líquida contenida en los poros), por ejemplo, la fase líquida se puede dividir en dos, también puede ocurrir cristalización de sales utilizadas en los sistemas multicomponentes.

4.- *Secado y tratamiento térmico*. El secado es la separación de fase líquida que constituye la mayor parte (70-90%) del volumen del gel húmedo y cuando ésta se evapora se observa una contracción acompañada de endurecimiento del gel.

#### 1.2.4 SINTERIZACIÓN

La densificación de un material compacto particulado<sup>[10]</sup> es técnicamente conocida como sinterización. La sinterización es uno de los métodos de fabricación de metales y cerámicos más antiguos, hoy en día se usa para obtener cuerpos sólidos a partir de polvos metálicos, cerámicos y, más recientemente, algunas formas de polímeros<sup>[11]</sup>.

La sinterización es la eliminación de poros entre las partículas iniciales que está acompañada de un encogimiento del componente, al mismo tiempo se da el crecimiento y la unión de las partículas adyacentes. De acuerdo con Kingery, para que se lleve a cabo la sinterización, es necesario que existan las siguientes condiciones:

- 1) Presencia de un mecanismo de transporte de material.
- 2) Presencia de una fuente de energía para activar y mantener el transporte de material.

La sinterización es llevada a cabo en materiales previamente compactados o formados. En un cuerpo en verde, la unión entre las partículas se debe principalmente, a fuerzas de adhesión que, si se comparan con el enlazamiento en una red cristalina resultan muy pequeñas. La resistencia en verde puede llegar a ser relativamente alta cuando la geometría y la superficie irregular de las partículas del polvo permiten la formación de grandes áreas de contacto; sin embargo, cada partícula mantiene su particularidad. Así, durante la sinterización se incrementa el contacto entre partículas a través del enlace entre átomos o iones que puede ser comparado a la resistencia de unión en una red<sup>[12,13]</sup>. La sinterización puede ocurrir acompañada de encogimiento que conduce a una densificación, especialmente en polvos finos; en polvos gruesos puede ocurrir sinterización manteniéndose una estabilidad dimensional.

### 1.2.4.1 ETAPAS DE SINTERIZACIÓN

El proceso de sinterización (estado sólido) puede ser subdividido en etapas que, fenomenológicamente aparecen y se pueden identificar.

Las etapas de sinterización se diferencian a partir de la forma y mecanismos de transporte que empiezan a dominar a medida que se evoluciona en la sinterización. Existe una fase inicial donde se unen los polvos sin haber contracción. En esta fase los mecanismos de transporte superficial son de vital importancia. Usualmente, se llega a un valor de equilibrio en el tamaño del grano debido a las tensiones superficiales. Posteriormente, al activarse en mayor medida los procesos de relleno o transporte de masa, se empieza a ver una contracción grande. Los poros toman formas cilíndricas para minimizarse y, posteriormente, se llega a una etapa final donde se cierran los poros y se dispersan <sup>[12,14]</sup>. En la Figura 1.2 se pueden apreciar las distintas etapas en la sinterización <sup>[14]</sup>.

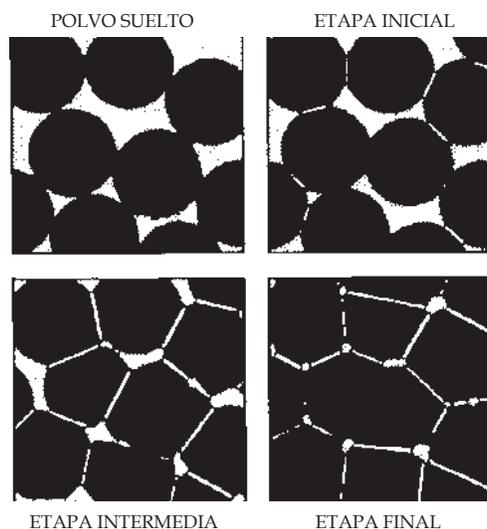


Figura 1.2 Etapas de la sinterización.

- *Etapa inicial.* En esta etapa, se inicia el proceso de sinterización con un reagrupamiento de las partículas y una desaparición de la frontera al comenzar a generarse un cuello en los puntos de contacto entre las partículas. Se forman límites de grano entre dos partículas adyacentes en el

plano de contacto. El centro de las partículas se aproxima sólo ligeramente, lo cual implica muy poco encogimiento.

- *Etapa intermedia.* En la etapa intermedia los poros se han reducido debido al crecimiento del cuello de la etapa inicial. Se observa una gran contracción comparativamente con las otras etapas, los poros se reorganizan para poder dejar maximizada el área de contacto de una partícula con las otras partículas obteniéndose una estructura de poros como la que se observa en la Figura 1.2.
- *Etapa final.* Pasando a una etapa final, donde los poros entran en un estado de inestabilidad, estos prefieren dividirse y esparcirse homogéneamente por el material. Se alcanza entre el 90 y 95 % de la densidad teórica del material. La cantidad de porosidad cerrada se incrementa rápidamente y los poros aislados toman forma esferoidal. La densificación es casi nula y ocurre un fuerte crecimiento de grano.

### 1.3 ALÚMINA

El óxido de aluminio o alúmina se ha convertido en uno de los cerámicos más estudiados y de mayor importancia comercial a causa de sus múltiples aplicaciones. Las primeras investigaciones involucraron el estudio y caracterización de minerales encontrados en la naturaleza, cuya composición contenía un alto porcentaje de óxido de aluminio.

La alúmina es un material cerámico muy versátil y es considerado uno de los más útiles, porque tiene una amplia gama de aplicaciones tanto estructurales como funcionales. La palabra “alumine” fue sugerida por de Morveau en 1786 como el nombre propio para la tierra básica de alumbre. Esto fue anglicanizado a “alúmina” en Inglaterra, mientras en Alemania es usada la palabra “tonerde” que significa

tierra de arcilla <sup>[12]</sup>. El término “alúmina” es usado indefinidamente en la literatura cerámica para definir: a) todos los tipos de materiales aluminosos, b) óxidos de aluminio anhidros e hidros tomados indiscriminadamente, c) óxidos de aluminio substancialmente libres de agua o calcinados sin distinción de las fases presentes y d) específicamente corindón o  $\alpha$ -alúmina. Actualmente, en general, es utilizada la fórmula molecular  $Al_2O_3$ .<sup>[15]</sup>

Böhm y Nidassen descubrieron un nuevo patrón de difracción para un hidróxido de aluminio precipitado a partir de un sulfato de aluminio a 100°C. Böhm identificó subsecuentemente este patrón en un hidróxido de aluminio dirigido y en muestras puras de bauxita francesa, ambos tenían aprox. 15% de agua quimiabsorbida ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ). El asumió que la fase era un isómero del diásporo. El nombre “boehmita” fue sugerido por De Lapparent tanto para el mineral natural como para el producido artificialmente. También Böhm identificó otra una nueva fase en hidróxidos de aluminio precipitados, donde el contenido de agua fue aproximadamente el de la gibsita pero el patrón de difracción de RX fue diferente, indicando que era un isómero de la gibsita. Esta fase fue denominada “bayerita” por Fricke en 1928 por la suposición equivocada de que era el producto normalmente obtenido mediante el proceso Bayer. L. Milligan <sup>[10]</sup> mostró en 1922 que el producto del proceso Bayer es predominantemente gibsita.

En 1925, Haber <sup>[10]</sup> (tabla 1.1) propuso un sistema de nomenclatura para las diferentes fases de la alúmina conocidas hasta ese tiempo. La serie “alfa” incluía diásporo y corindón; la serie “gamma” incluía gibsita, bauxita, buehmita, y gamma alúmina. Esta clasificación obviamente está basada en el producto final de la calcinación, pero al mismo tiempo es también arbitraria debido a que la fase gamma alúmina también se transforma a  $\alpha$ -alúmina. La falla del sistema de Haber para distinguir entre bayerita y gibsita impulsó otro sistema de nomenclatura propuesto por la compañía Alcoa (Frary).

En este sistema, el uso de letras griegas inicialmente se basó en la abundancia relativa del mineral en la naturaleza. La gibsita fue denominada alfa trihidrato de alúmina; la boehmita, alfa monohidrato de alúmina; la bayerita, beta trihidrato de alúmina, y el diásporo, beta monohidrato de alúmina. La gamma y alfa alúmina tuvieron el mismo significado que en el sistema de Heber. En la actual terminología, trihidrato de alúmina es usado intercambiamente con trihidróxido de aluminio. Similarmente, monohidrato de alúmina es utilizado indistintamente con monohidróxido de aluminio u óxido hidróxido de aluminio.

Frary <sup>[10]</sup> en 1946 y Stump en 1950 continuaron las series de Alcoa dando nombre a cinco fases de alúminas de transición, estas fueron alúminas delta, eta, theta, kappa y chi. La estandarización de la nomenclatura de las alúminas fue necesaria particularmente a partir de la confusión de las fases hidratadas. Gihberg reportó las conclusiones de un simposio realizado en 1957 en el que fue hecha la propuesta de una nomenclatura estándar universal, de esta manera se resolvió la confusión en la denominación de las fases hidróxido y se incluyó la nomenclatura de Alcoa para las alúminas de transición.

Las terminologías de esta nomenclatura se presentan en la tabla 1.1 en el cual también se incluyen otras nomenclaturas propuestas. Más de 25 fases sólidas de alúmina han sido descritas en los últimos años, pero se mantienen dudas acerca de la existencia de algunas de ellas. Estas fases, o formas, incluyen óxidos hidratados o anhídridos, hidróxidos y óxidos cristalinos, y alúminas conteniendo pequeñas cantidades de óxidos de tierras alcalinas, designadas como beta alúminas.

Tabla 1.1 Nomenclatura de Hidróxidos y Óxidos de Aluminio<sup>[10]</sup>

Nombre Mineralógico	Composición o Nombre de la fase		
	Simposio	Alcoa	Haber
Hidroxidos			
Gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	γ-Al(OH) <sub>3</sub>
Bayerite	Al(OH) <sub>3</sub>	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	α-Al(OH) <sub>3</sub>
Boehmite	AlOOH	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	γ-AlO <sub>2</sub> H
Diásporo	AlOOH	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	α-AlO <sub>2</sub> H
Tohdite	-----	-----	-----
Alúminas	Chi	Chi	-----
	Eta	Eta	-----
	Gamma	Gamma	Gamma
	Delta	Delta	-----
	Kappa	Kappa	-----
Corindón	alfa	alfa	alfa

### 1.3.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ALUMINA

Los cristales de óxido de aluminio son normalmente hexagonales y de tamaño diminuto. Los tamaños mayores de los granos se forman de numerosos cristales como se muestra en la Tabla 1.3. Su peso específico de 3.9, aproximadamente, y la dureza de hasta 2100 Knoop<sup>[17]</sup>.

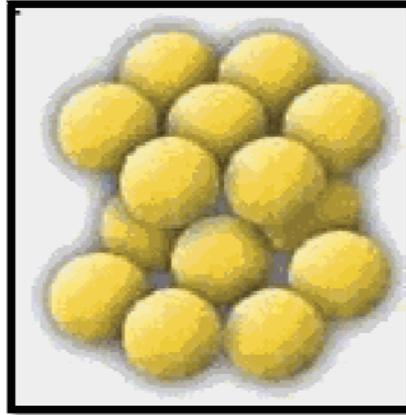


Fig 1.3. La estructura de alúmina

Las propiedades de la alúmina, dependen de la estructura <sup>[18]</sup> o arreglo atómico en las celdas unitarias, las coordinaciones más comunes del aluminio en la alúmina son 4 y 6, dando origen a las formas tetraédricas y octaédricas, respectivamente. La estructura en forma de octaedro, en el cual 6 grupos hidroxilos  $(OH)^-$  o átomos de oxígeno están dispuestos de tal manera que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de aluminio en el centro, algunas veces el aluminio es sustituido por fierro en estado ferroso o férrico. Los octaedros se encuentran unidos entre si en una hoja o lamina conocida como hoja de alúmina u octaédrica fig. 1.4.

En diferentes casos, en función de las condiciones de la génesis de los hidróxidos de aluminio precursores y/o del tratamiento térmico de deshidroxilación de los mismos, la proporción de las formas tetraédricas y octaédricas varía, hasta que se alcanza la estructura termodinámica estable, la alfa-alúmina, cuyo arreglo es octaédrico, esto crea cierta tensión en las redes cristalinas de las formas metaestables de transición de la alúmina, por lo que siempre existe una cierta cantidad de hidroxilos que compensan esa distorsión hasta alrededor de 1000°C. Por otra parte, el arreglo a nivel de grano o textura de las diferentes fases precursoras y de transición determina las propiedades mecánicas de la alúmina <sup>[19-21]</sup>.

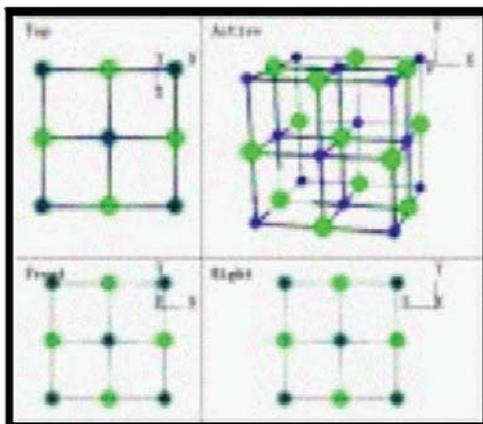


Fig. 1.4 La estructura de alúmina.

### 1.3.2 PROPIEDADES DE LA ALUMINA

En las tablas 1.2 a 1.4 se presentan valores de propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, además de estas propiedades presenta una alta resistencia al ataque químico. Con estas características la alúmina es uno de los materiales que presenta gran variedad de aplicaciones de uso estructural y funcional.

Tabla 1.2 Propiedades Eléctricas de la alúmina.

Constante Dieléctrica	9,0-10,1
Resistencia Dieléctrica ( kV mm-1)	10-35
Resistividad de Volumen @25C (Ohmcm)	>10 <sup>14</sup>

Tabla 1.3 Propiedades Mecánicas de la alúmina.

Dureza –Knoop ( kgf mm <sup>2</sup> )	2100
Dureza – Vickers ( kgf mm <sup>2</sup> )	1500-1650
Modulo de Tracción ( GPa )	300-400
Resistencia a la Cizalla ( MPa )	330
Resistencia a la Comprensión ( MPa )	2200-2600
Resistencia a la Tracción ( MPa )	260-300

Tabla 1.4 Propiedades Térmicas de la alúmina.

Calor Especifico @25C ( J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )	850-900
Temperatura Máxima de Utilización Continua (C)	1700
Dilatación Térmica, 20-1000C ( x 10 K <sup>-1</sup> )	8,0
Conductividad Térmica @20C ( W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	26-35
Punto de Recocido ( C )	2100

## 1.4 HIDRÓXIDOS Y OXI-HIDRÓXIDOS DE ALUMINIO.

Los hidróxidos de aluminio (HA) y los oxihidróxidos de aluminio (OHA), son generalmente las sustancias precursoras que sirven de materia prima para la obtención de alúminas metalúrgicas, cerámicas y activadas de transición con alto valor agregado. Tanto los HA, como los OHA tienen la característica de que son derivados de aluminio, libres de aniones y/o cationes de sus compuestos químicos precursores <sup>[15]</sup>.

Los OHA de fórmula general  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ , donde  $2 > x > 1$  se definen como compuestos boehmiticos mal o poco cristalizados y se conocen con el nombre genérico de pseudoboehmita, boehmita gelatinosa, boehmita microcristalina o boehmita fibrosa. La pseudoboehmita, a diferencia de los trihidróxidos, gibbsita y bayerita, y de los monohidróxidos, boehmita y diásporo, tienen un área superficial de más de 200 m<sup>2</sup>/g, mientras que en los demás es mucho menor. Los precipitados de HA y OHA pueden estar constituidos hasta por tres fases: amorfa, coloidal y cristalina. Esto puede explicar muchos de los resultados de obtención de OHA aparentemente obtenidos en las mismas condiciones pero que presentan diferentes fases en diferentes proporciones, y como veremos enseguida, cada fase se transforma térmicamente en una secuencia determinada.

### 1.4.1 PSEUDOBOEHMITA

El oxihidróxido de aluminio con fórmula general:  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  donde  $1 < x < 2$ , es un componente cristalino que recibe el nombre de boehmita; sin embargo cuando este componente presenta mala o poca cristalinidad es llamado pseudoboehmita, el cual, bajo tratamientos térmicos sufre transformaciones estructurales similares a las de la boehmita <sup>[22]</sup>. Así, la pseudoboehmita es un precursor común para las alúminas de transición y para  $\alpha$ -alúmina.

Las dispersiones coloidales de partículas de boehmita con una estrecha distribución de tamaño de partícula, tienen algunas aplicaciones en adsorbentes,

catalizadores y en la producción de polvos de alúmina, control de contaminación, microelectrónicas y tecnología de separación. El potencial de aplicación de soles de boehmita es en la producción de materiales mejorados como artículos en volumen o revestimientos usando técnicas propias como deep coating, depositación electroforética, etc. [23]

#### 1.4.1.1 ETAPAS DE TRANSFORMACION DE PSEUDOBOEHMITA

La pseudoboehmita sufre varias transiciones cuando es sometida a un tratamiento térmico (como se observa en Figura 1.5), mediante la siguiente secuencia de transformación [24,25], antes de la transformación a la fase final estable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (estructura corindón):



Figura 1.5 Secuencia de transformación de Pseudoboehmita.

Cada fase precursora (gibbsita, boehmita, diásporo) de la alúmina, al ser calentada gradualmente hasta temperaturas elevadas (1000-2000°C), se transforma en una serie de fases intermedias metaestables o de transición de óxidos de aluminio figura 1.6, como se presenta en la tabla 1.5 de acuerdo con dicha tabla, se puede esperar que, favoreciendo predominantemente la formación de cristales finos o gruesos y acondicionando atmósferas secas o húmedas, se podría tener bastante margen de seguridad para obtener alúmina eta o alúmina gamma respectivamente, a partir de la fase bayerítica. En el caso de la secuencia de la transformación térmica boehmita hasta alfa alúmina, la fase estable de la alúmina, un caso especial lo constituye la pseudoboehmita, y que, por lo tanto, también sigue la secuencia de transformaciones térmicas de la boehmita pero que presenta características textuales muy diferentes a las de la boehmita bien cristalizada, por ejemplo: el tamaño del cristal es mucho menor; la superficie específica está muy desarrollada, así como la porosidad es mayor. Esto trae como

consecuencia, entre otras cosas, que el intervalo de temperaturas en la que se presentan las fases de transformaciones de la boehmita se modifique en función de las características textuales señaladas y las condiciones en que tienen lugar dichas transformaciones.

Las temperaturas de las transformaciones de las fases de alúmina y sus fases precursoras pueden variar en función del tamaño del cristalino, grado de cristalinidad, temperatura de calentamiento y de la presencia o ausencia de microporosidad en la fase precursora. Así, la boehmita bien cristalizada tiene un tamaño de cristal de 500 Å de diámetro, mientras que la pseudoboehmita lo tiene de 50 Å. Esto trae consigo que al no tener la boehmita microporosidad y que la pseudoboehmita si la tiene, a la primera es más difícil la eliminación (deshidroxilación) de agua, por lo que, comparativamente con la pseudoboehmita, se requiere de mayor temperatura (Kvashonskin, V.I., et al., 1985) <sup>[26]</sup>. En lo que respecta a la transformación térmica de las fases de los trihidróxidos, Gibbsita y Bayerita, éstas siguen sus respectivos patrones de transformación en función del tamaño de la partícula y de la humedad por lo que respecta a la Bayerita, para que ésta se transforme en alúmina eta, se requiere, que sea de granulometría fina (Me.Leod, C. T., 1985) <sup>[27]</sup> y de que haya un medio seco durante la deshidroxilación, lo que se puede lograr llevándola a cabo en corriente de un gas seco ó al vacío. En caso contrario (tamaño de partícula  $> 0 = 10 \text{ \AA}$ ), se favorece la formación de las fases boehmitica que genera la fase de alúmina gamma en lugar de la eta. En el caso de que haya cristalitas de granulometría intermedios, es decir  $10 < \text{tamaño del cristal} < 100 \text{ micrones}$  se debe esperar como producto resultante de la deshidroxilación, una mezcla de alúmina eta y alúmina gamma.

No obstante que los esquemas de transformaciones térmicas de las fases precursoras de trihidratos en la Tabla 1.5, son los que comúnmente se encuentran en la literatura, también se sabe que la gibbsita, por ejemplo, puede transformarse, aunque sea parcialmente, en boehmita (Rouquerol J., et al., 1975) <sup>[28]</sup>. Tales transformaciones tienen lugar en condiciones hidrotérmicas dentro de los cristalitas de la gibbsita con bajas presiones de vapor de agua. Sabemos que,

además de estas series de transformaciones térmicas de los HA y OHA, existen otras diferentes, por ejemplo: Krivoruchko, et al. 1983 <sup>[28]</sup> señalan que la alúmina eta se forma a partir de la pseudoboehmita compuesta de fibrillas finas formadas al crecer juntas dos agujas de boehmita con un espesor de 4-5 μm, lo que se logra con un tiempo de envejecimiento del precipitado de HA amorfo de 6 horas en autoclave a 200°C.

Tabla 1.5 Series de transformaciones térmicas de los hidróxidos de aluminio y de las fases de transición de la alúmina (McLeod C.; 1985) [32].

Condiciones	Condiciones que Favorecen la vía "a"	Condiciones que Favorecen la vía "b"
Presión	1 atm.	1 atm.
Atmósfera	Aire húmedo	Aire seco
Vel. de Calentamiento	1°C/min.	1°C/min.
Tamaño de Partícula	100 μm	10 μm

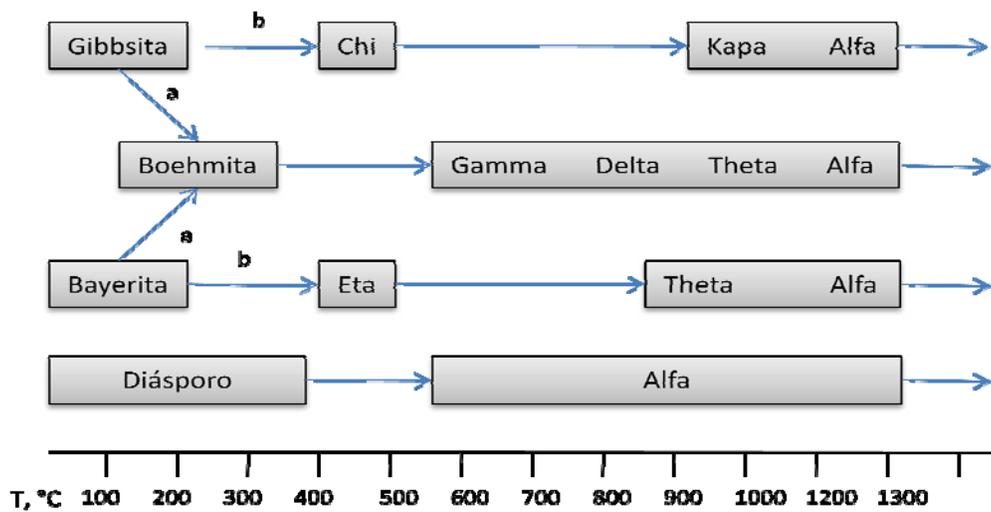


Figura 1.6 etapas de transformación de la pseudoboehmita.

Nota: Las áreas comprendidas dentro de los cuadros indican los intervalos de estabilidad relativa de las fases de transición.

Por otra parte, el envejecimiento de los HA a 12 horas conduce a la formación de la boehmita compuesta de plaquetas de 20-200 nm de espesor mientras que, tiempos de envejecimiento de 24-48 horas favorecen la formación de plaquetas de boehmita acicular que crecen juntas en la dirección [0,2,0]. En estos últimos casos, la fase deshidroxilada que se obtiene térmicamente es la alúmina activada dependen también del carácter de agregación de los cristales de boehmita de la misma forma y distribución de tamaño similar, es decir, la morfología cristalina de la boehmita, además de la composición atómica de los hidróxidos de aluminio iniciales, el carácter agregación y las condiciones del tratamiento térmico, resulta ser factores determinantes de la estructura y distribución atómica de los óxidos de Al(III). Por lo tanto, es necesario controlar la morfología y las otras características determinantes de los precursores de los óxidos de M(III) activos, no solo para el control de su textura sino para conformar el ordenamiento aniónico que modifica la acción catalítica de la alúmina activada (Krivoruchko et al., 1983) <sup>[29]</sup>.

La transformación de boehmita a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toma lugar a ~450° C para formar una espinela metaestable con los átomos de oxígeno en empaquetamiento cúbico y los iones de aluminio en ambas coordinaciones tetraédricas y octaédricas <sup>[30]</sup>. Dicha transformación, toma lugar con la deshidratación y cambia la densidad del cristal de 3.01 a 3.2 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente <sup>[31]</sup>. La transformación de alúminas de transición entre  $\gamma$ -,  $\delta$ - y  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se describe como un incremento más ordenado de la subred de aluminio para producir un intermedio entre la estructura defecto de espinela y corindón; hasta que la densidad teórica incrementa hasta 3.56 g/cm<sup>3</sup> para la  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>[31,32]</sup>. La transformación de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por procesos químicos-húmedos (sol-gel), envuelve un proceso reconstructivo muy significativo en la subred de oxígeno del empaquetamiento cúbico a empaquetamiento hexagonal compacto donde, generalmente, se requieren temperaturas alrededor de ~1200° C para una transformación final a la fase termodinámicamente estable del corindón, además ocurre un encogimiento adicional para  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una densidad teórica final de 3.986 g/cm<sup>3</sup> <sup>[30,31]</sup>; por lo tanto se requiere vencer una considerable barrera de activación para poder sobre llevar dicha transformación.

Por lo tanto, las fuerzas térmicas motrices resultan significativas, ya que conducen al crecimiento de grano del material, una rápida sinterización y redistribución de porosidad dentro del material transformado. Como resultado de esto, se tiene una microestructura de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  que consiste de una estructura porosa interconectada o de tipo vermicular <sup>[25]</sup>.

#### 1.4.2 OBTENCIÓN DE PSEUDOBOEHMITA

La pseudoboehmita se puede obtener a partir del procesamiento del mineral alunita por el proceso "UG" <sup>[33,34]</sup>, el cual es el método más reconocido industrialmente para la síntesis de hidróxidos de aluminio de pseudoboehmita donde se da una precipitación periódica de soluciones de aluminato de sodio con ácido o de soluciones de sales de aluminio (nitratos, sulfatos) con un alcali (NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ); para el segundo caso, la pseudoboehmita es usada como el material de inicio para preparar las soluciones de compuestos de aluminio <sup>[35]</sup>. Las condiciones de precipitación (pH, temperatura), tiempo y temperatura del envejecimiento del precipitado y otros parámetros del proceso determinan las propiedades del hidróxido, así como dispersividad, estructura porosa etc.

Mediante desulfatación alcalina de las sales básicas del proceso o de la desulfatación alcalina de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  neutro en solución amoniacal <sup>[36]</sup>. La reacción que se produce al poner en contacto la solución del sulfato de aluminio en la solución amoniacal es:



Esta parte del proceso es uno de los más importantes, ya que depende del buen control de las variables para producir la fase buscada, variaciones en las condiciones de reacción pueden conducir a la formación de otros cristales tales como bayerita, gibbsita o nostrandita.

La técnica que se utiliza para la formación de esta fases es "el proceso sol-gel", es una técnica vía húmeda para elaborar materiales cerámicos y vítreos. Mediante esta técnica, una suspensión de partículas coloidales puede ser gelificada para formar un sólido. Este proceso, también permite sintetizar materiales de alta pureza y homogeneidad aplicando una técnica diferente a la mezcla convencional de óxidos.

## 1.5 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES

Como es ya sabido existen diferentes tipos de materiales que a su vez se caracterizan uno del otro por contar con distintas propiedades que los hacen únicos, sin embargo, es necesario identificar cada una de estas propiedades para posteriormente enfatizar las que hacen que un material tenga diferentes utilidades<sup>[37]</sup>.

### a) PROPIEDADES MECÁNICAS

A Continuación se enlistan y definen algunas de las propiedades mecánicas generales de los materiales

- Dureza: es la resistencia de un cuerpo a ser rayado por otro.
- Resistencia: se refiere a la propiedad que presentan los materiales para soportar las diversas fuerzas.
- Plasticidad: se refiere a la propiedad que presentan los materiales de deformarse permanente e irreversiblemente.
- Ductilidad: se refiere a la propiedad que presentan los materiales de deformarse sin romperse obteniendo hilos.
- Maleabilidad: se refiere a la propiedad que presentan los materiales de deformarse sin romperse obteniendo láminas.
- Elasticidad: se refiere a la propiedad que presentan los materiales de volver a su estado inicial cuando se aplica una fuerza sobre él.

## b) PROPIEDADES TÉRMICAS

Materiales conductores o aislantes térmicos. Las propiedades térmicas determinan el comportamiento de los materiales frente al calor. Conductividad térmica: es la propiedad de los materiales de transmitir el calor, produciéndose, lógicamente una sensación de frío al tocarlos. Un material puede ser buen conductor térmico o malo. Fusibilidad: facilidad con que un material puede fundirse. Soldabilidad: facilidad de un material para poder soldarse consigo mismo o con otro material. Lógicamente los materiales con buena fusibilidad suelen tener buena soldabilidad.

## c) PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Materiales magnéticos. En física se denomina permeabilidad magnética a la capacidad de una sustancia o medio para atraer y hacer pasar a través de sí los campos magnéticos, la cual está dada por la relación entre la intensidad de campo magnético existente y la inducción magnética que aparece en el interior de dicho material.

## d) PROPIEDADES ÓPTICAS

Se relacionan con la interrelación entre un material y las radiaciones electromagnéticas en forma de ondas o partículas de energía, conocidas como fotones. Estas radiaciones pueden tener características que entren en nuestro espectro de luz visible, o ser invisibles para el ojo humano. Esta interacción produce una diversidad de efectos, como absorción, transmisión, reflexión, refracción y un comportamiento electrónico. Los materiales pueden ser:

- Opacos: no dejan pasar la luz.
- Transparentes: dejan pasar la luz.
- Traslúcidos: dejan pasar parte de la luz.

## 1.6 LUMINISCENCIA

En tanto que los rayos X se producen por las transiciones de los electrones en los niveles inferiores de energía de un átomo, la luminiscencia es la conversión de radiaciones y otras formas de energía en luz visible. La luminiscencia ocurre cuando una radiación incidente excita a los electrones de la banda de valencia para pasar a través de la brecha de energía y llegar a la banda de conducción. Los electrones excitados se quedan brevemente en los niveles superiores de energía. Cuando regresan a la banda de valencia, emiten fotones. Si la longitud de onda de estos fotones está en el espectro de luz visible, se presenta la luminiscencia<sup>[38]</sup>.

La luminiscencia se define como la desexcitación de un átomo, molécula, cristal o polímero que da por resultado la reemisión de la energía absorbida en forma de fotones. Este fenómeno se presenta en cualquier estado de la materia, y puede ocurrir en materiales orgánicos e inorgánicos que en general son llamados fósforos. En la mayoría de los sólidos inorgánicos la luminiscencia está asociada a impurezas y defectos estructurales que actúan como activadores, como es el caso de metales de transición, actínidos, cristales iónicos puros, semiconductores, lantánidos o tierras raras<sup>[39]</sup>. En estos materiales luminiscentes se observan dos efectos diferentes: la fluorescencia y la fosforescencia.

En la fluorescencia, todos los electrones excitados vuelven a la banda de valencia, emitiendo fotones correspondientes después de un breve lapso de tiempo ( $\sim 10^{-8}$  segundos) después de haber desaparecido el estímulo. Los materiales fosforescentes contienen impurezas que introducen un nivel de donante dentro de la brecha de energía. Los electrones excitados bajan primero al nivel del donante y quedan atrapados. Los electrones deben entonces escapar de la trampa antes de volver a la banda de valencia. Existe un retardo antes de que se emitan fotones. Cuando se elimina la fuente, los electrones en las trampas se van escapando gradualmente y emiten luz durante un periodo adicional de tiempo.

### 1.6.1 TERMOLUMINISCENCIA

La termoluminiscencia es un fenómeno físico que consiste en la emisión de luz cuando se calienta a un sólido sin llegar a la temperatura de incandescencia. [xxx]. Los materiales utilizados poseen defectos estructurales, llamados “pozos” o “trampas” con carga eléctrica, y que al pasar la radiación ionizante produce el atrapamiento en dichos lugares de algunos de los electrones producidos<sup>[40]</sup>.

La cantidad de los electrones producidos y a su vez atrapados en esos pozos es directamente proporcional a la cantidad de radiación ionizante que incide en el material. Las cargas eléctricas se extraerán de esos “pozos o trampas” al aumentar la temperatura, de forma tal que estos se recombinarán con las cargas de signo contrario emitiendo luz <sup>[40]</sup>.

### 1.6.2 MATERIALES LUMINISCENTES

Generalmente estos materiales luminiscentes son sólidos con estructura cristalina aunque también los hay amorfos. La mayoría de estos materiales deben sus propiedades luminiscentes a que son “cristales impuros” o bien que dentro de su estructura existe algún defecto que da al cristal su nombre de material dopado o impuro<sup>[40]</sup>.

### 1.6.3 MATERIALES TERMOLUMINISCENTES

En la década de los 60's, Cameron y colaboradores de la University of Wisconsin<sup>[40]</sup> experimentaron con algunos materiales termoluminiscentes y fueron capaces de demostrar que la exposición a radiaciones ionizantes hacía que algunos minerales brillaran particularmente de forma intensa cuando posteriormente se calentaban.

Muchos materiales<sup>[40]</sup>, exhiben la propiedad de termoluminiscencia inducida por radiación. Los materiales que se usan para la dosimetría, sin embargo, tienen un

número limitado y son principalmente tipos de cristales inorgánicos. Algunos ejemplos son:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; dentro de cada una de estas familias de fósforos existen distintas variedades de materiales. Las diferencias entre estas variedades se basan en el contenido de impurezas que presentan, pudiendo modificar notablemente las propiedades dosimétricas del material. Como ejemplo pueden citarse tres variedades de Sulfato de Calcio  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$  y  $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ .<sup>[41]</sup>

Una ventaja principal de los dosímetros por termoluminiscencia (DTL), es el tamaño. Los DTL se pueden obtener de diferentes formas y tamaños de cristal solido. Las formas más populares son piezas rectangulares que miden 1x1x6 mm y chips planos que miden 3x3x1 mm. Los DTL también pueden obtenerse en forma de polvo, lo cual permite su irradiación en casi cualquier configuración.

Los DTL son reutilizables. Cuando se irradia, la radiación es absorbida por el DTL y permanece almacenada hasta que es liberada en forma de luz visible por el calor durante el análisis. El calor restaura el cristal a su condición inicial y lo prepara para otra exposición<sup>[40]</sup>

#### **1.6.4 ALÚMINA COMO MATERIAL TERMOLUMINISCENTE**

El óxido de aluminio ha sido ampliamente utilizado debido a sus buenas propiedades mecánicas y su buena estabilidad química, es sabido que la alúmina por si sola presenta propiedades luminiscentes, sin embargo, es necesario agregar alguna especie de dopante para incrementar este tipo de propiedades, y estos dopantes principalmente pueden ser las tierras raras, diferentes autores como J. Azorín, Nikifor Rakov, Aneida Esparza, Hirata, Vinícius S. M. de Barros, Azevedo W. M.,[1,2,3,42] han trabajado con óxido de aluminio dopado con Europio, encontrando incrementos en las propiedades luminiscentes cuando se han adicionado a la estructura de la alúmina pequeñas cantidades en forma de dopante del ion Europio.

La mayoría de los estudios basados en la caracterización luminiscente de los materiales dirigidos al área de dosimetría de radiaciones únicamente relaciona el tipo de dopante usado y las cantidades de este, en este trabajo se busca la obtención de la fase alfa-alúmina dopada con europio así como correlacionar los aspectos microestructurales y morfológicos de esta a partir del método propuesto, se ha encontrado que la mayoría de los casos de síntesis de materiales enfocados a la caracterización luminiscente parten de materias primas de costos elevados como es el caso de Nikifor Rakov,<sup>[1]</sup> en donde parte de nitratos de europio y aluminio grado industrial agregando además hidracina para prevenir la contaminación por carbono, obteniendo alúmina dopada con europio mediante el método de síntesis por combustión, método que probablemente disminuya la cantidad de impurezas en el resultado final, sin embargo, resulta tener muchos pasos al momento de la síntesis, incrementando el tiempo de obtención del material.

Por otra parte A. E. Esparza-García<sup>[43]</sup> igualmente partieron de nitrato de aluminio y cloruro de europio mezclados con etanol, método de coprecipitación, sin embargo, los polvos obtenidos mediante este método resultan con tamaños de partícula de entre 4 a 10 micras, sin embargo se ha encontrado que el fenómeno de termoluminiscencia se ve favorecido mientras más pequeño sea el tamaño de partícula.

Otros métodos de obtención se muestran en la bibliografía<sup>[44]</sup> donde por el método de spray pirolisis son depositados en solución acetilacetatos de aluminio y europio para su posterior calcinación a 500, 550 y 600°C, en los cuales la mejor respuesta luminiscente es a 600°C se puede observar que la respuesta luminiscente también se ve relacionada con la formación de fases de la alúmina en comparación con fases amorfas, en nuestro caso se llega a la fase alfa, debido a que esta es la fase más estable de los óxidos de aluminio, debido también a su transparencia óptica que va desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano<sup>[44]</sup>.

También se manejan el métodos de síntesis por combustión de polvos de alúmina dopados con europio, además, se resalta el interés en el uso de  $\text{Eu}^{+3}$  debido a su emisión correspondiente a la transición  $^5D_0-^7F_2$  centrado cerca de los 612nm y es uno de los tres colores fundamentales (rojo, azul y verde)<sup>[45]</sup>.

## 1.7 TECNICAS DE CARACTERIZACION DE MATERIALES

### 1.7.1 DIFRACCION DE RAYOS X

La difracción de rayos X por el método de polvo cristalino es una de las técnicas de mayor potencial para la cuantificación de fases cristalinas y se viene utilizando desde los años 30's. La estructura de un material se puede analizar usando difracción de rayos X o difracción de electrones<sup>[46]</sup>.

Cuando un haz de rayos X de una longitud de onda específica del mismo orden de magnitud de las distancias interatómicas del material llega a éste, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la radiación dispersada en otros átomos. Sin embargo los rayos X que llegan a ciertos planos cristalográficos formando ángulos específicos con ellos se refuerzan, en vez de aniquilarse. A este fenómeno se le llama difracción. Los rayos X se difractan, o el haz se refuerza, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg ( $2d_{hkl}\text{Sen}\theta=\lambda$ ), en donde el ángulo  $\theta$  es la mitad del ángulo que forma el haz difractado y el haz original,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar que produce refuerzo constructivo del haz<sup>[38]</sup>.

Cuando la muestra se prepara en forma de polvo fino, siempre hay al menos algunas partículas de dicho polvo (cristales diminutos o agregados de cristales) cuyos planos (hkl) están orientados con el ángulo  $\theta$  adecuado para satisfacer la ley de Bragg. En consecuencia, se produce un haz difractado que forma un ángulo  $2\theta$  con el rayo incidente. En un difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos  $2\theta$  con los cuales se difracta el haz y se obtiene una figura característica de difracción. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X, se

pueden determinar las distancias entre planos y, finalmente, la identidad de los planos que causan la difracción.

En un difractómetro de rayos X, estos últimos se producen bombardeando un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía. Los rayos X emitidos por el cobre tienen una longitud de onda  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$  (línea  $K_{\alpha 1}$ ) y por ello es que se usan.

Normalmente, se puede hacer un análisis de difracción de rayos X en forma bastante rápida (~30 minutos a una hora por muestra), en muestras pulverizadas representativas, que no requieren preparación detallada. Esta técnica también se puede usar para determinar si los granos de un material están orientados en una determinada dirección cristalográfica (textura) en materiales volumétricos o en películas delgadas. En consecuencia, la difracción de rayos X se usa en muchas industrias como herramienta para fines de control de calidad de sus productos.

### 1.7.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

El límite de aumentos del microscopio óptico es de aproximadamente 2000 aumentos. Algunos elementos estructurales son demasiado pequeños para su observación mediante microscopía óptica. En estas circunstancias, se utiliza el microscopio electrónico, capaz de conseguir muchos mas aumentos<sup>[47]</sup>.

La imagen de la estructura investigada se genera utilizando haces de electrones en lugar de radiación lumínica. De acuerdo con la mecánica cuántica, un electrón de elevada velocidad actúa como una onda, con una longitud de onda inversamente proporcional a su velocidad. Los electrones, acelerados mediante altos voltajes, pueden conseguir longitudes de onda del orden de 0.003 nm (3 pm). Estos microscopios tienen grandes aumentos y elevado poder resolutivo como consecuencia de la corta longitud de onda del haz de electrones. Lentes magnéticas focalizan e haz de electrones y forman la imagen. La geometría de los componentes del microscopio es, esencialmente, igual que la del óptico<sup>[47]</sup>.

Es el microscopio electrónico de barrido (SEM) una herramienta de investigación extremadamente útil. La superficie de la probeta a examinar se barre con un haz de electrones y el haz reflejado de electrones (“back-scattered”) se recoge y se muestra con la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos. La imagen que aparece en la pantalla, que puede fotografiarse, representa las características de la probeta. La superficie debe de ser eléctricamente conductora, independientemente de que esté o no pulida y atacada. Son posibles aumentos de 10 a 50000 diámetros, con gran profundidad de campo. Equipado con accesorios, consigue el análisis químico elemental cualitativo y semicuantitativo en áreas superficiales muy localizadas<sup>[47]</sup>.

El examen microscópico constituye una herramienta muy útil para el estudio y caracterización de materiales. Si un haz de electrones se dirige hacia una muestra sólida, los electrones o bien no se desvían o bien atraviesan la muestra y son dispersados y luego absorbidos, reflejados y transmitidos<sup>[48]</sup>. En SEM se usan se usan generalmente haces incidentes de 1 a 50 KeV y, bajo ciertos modos de operación, se estudian los electrones dispersados hacia atrás o “reflejados” y los electrones secundarios o “emitidos”.

El microscopio electrónico de barrido SEM permite generar imágenes de una superficie, con una resolución alta y una apariencia tridimensional dentro de un intervalo amplio de aumentos lo cual facilita el estudio topográfico de la muestra. Otra función importante del SEM es que permite realizar micro análisis para determinar la presencia cualitativa y/o semicuantitativa de elementos en detalles microscópicos<sup>[49]</sup>.

### 1.7.3 FOTOLUMINISCENCIA

La técnica de excitación fotoluminiscente (PLE) se ha convertido en estándar para obtener información sobre la naturaleza de las nanoestructuras de puntos cuánticos<sup>[50]</sup>. En los materiales voluminosos el espectro luminescente frecuentemente se asemeja a un espectro de absorción normal, por lo que se

convierte en una ventaja para estudiarlos detalladamente<sup>[50]</sup>. Las altas energías de excitación fotónica, por encima de la banda gap, pueden ser las más útiles en cuanto a los materiales voluminosos, pero se ha descubierto que en el caso de las nanopartículas la eficiencia de la luminiscencia disminuye a altas energías del fotón. Los caminos de la relajación no radiante pueden establecer una conexión corta con la luminiscencia a altas energías, y resulta interesante investigar la naturaleza de esos campos.

La técnica de excitación fotoluminiscente implica el barrido de frecuencias de la señal de excitación y el registro de la emisión dentro de un intervalo espectral muy estrecho<sup>[50]</sup>.

#### **1.7.4 MECANISMO DE TERMOLUMINISCENCIA**

Después de la irradiación de un material, el fosforo de TLD es colocado en un disco especial o plancheta para su análisis en un instrumento llamado analizador de TLD<sup>[40]</sup>. Cuando la temperatura de la plancheta aumenta, la cantidad de luz emitida por el TLD se incrementa de una manera irregular. Suelen existir una o más picos prominentes en el gráfico obtenido, y cada uno ocurre debido a la transición electrónica específica en los cristales de TL.

Dicho gráfico se conoce como curva de brillo, y cada material de TL tiene una curva de brillo característica. Ambos, la altura del pico de temperatura más alto y el área total bajo la curva, son directamente proporcionales a la energía depositada en el TLD por la radiación ionizante. Los analizadores de TLD son los instrumentos electrónicos diseñados para medir la altura de la curva de brillo o el área bajo la curva, y los relacionan con la exposición a la dosis a través de un factor de conversión<sup>[40]</sup>.

## **CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En este capítulo se describen los métodos experimentales llevados a cabo durante el proyecto de investigación, en donde se da la obtención de la alúmina dopada con europio, así como sus tratamientos previos a la caracterización y las pruebas de luminiscencia.

Básicamente las etapas constan de la preparación de la materia prima, la obtención de los polvos de alúmina dopados con europio y su caracterización, basándose en el diagrama de la figura 2.1.

Figura 2.1 Diagrama de bloques del desarrollo experimental del proyecto.

## 2.1 MATERIA PRIMA

La materia prima utilizada fue el sulfato de aluminio grado industrial y grado reactivo para su comparación en cuanto a resultados de las diferentes caracterizaciones a evaluar, así como también se empleó el óxido de europio grado Reactivo como fuente del ión  $\text{Eu}^{3+}$ . Al sulfato de aluminio grado industrial se le realizó un secado a  $100^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas, previo a la preparación de la solución, para eliminar rastros de humedad, mientras que para el sulfato de aluminio grado reactivo y el óxido de europio no fue necesario el secado debido al sellado de su embalaje.

## 2.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Una vez que se tiene el sulfato de aluminio sin humedad, se procede a pesar 200 gramos de esta sal por cada litro de agua destilada. Se calienta el agua a  $70^{\circ}\text{C}$  y se mezcla vigorosamente con un agitador magnético durante dos horas. Cabe señalar que esta concentración es de saturación. Se deja reposar esta solución durante dos días para que así se sedimenten las sales que quedaron sin disolver. Posteriormente se realiza una decantación para separar los insolubles de la solución. En esta etapa solo se contempla la preparación de la solución de sulfato de aluminio grado industrial, sin embargo, la preparación de sulfato de aluminio grado reactivo se diferencia de la cantidad de sal agregada para la preparación. Previamente, se calculó el contenido de sulfato de aluminio en la solución de sulfato de aluminio grado industrial. En donde se llevaron a cabo los siguientes cálculos:

Se tomaron dos alícuotas de 100 ml. cada una de la solución de sulfato de aluminio preparada, se llevaron a la estufa de secado a  $100^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas para retirar la mayor cantidad de humedad presente en las muestras, posteriormente las muestras secas se pesaron en una balanza analítica y se llevaron a calcinación a  $700^{\circ}\text{C}$  pesándose nuevamente para a su vez hacer los

cálculos de pérdidas por calcinación lo cual refleja la cantidad de agua que se encuentra quimisorbida en el material, arrojando los datos de la tabla 2.1:

Tabla 2.1. Resultados de pruebas de pérdidas por calcinación en el Sulfato de Aluminio grado industrial.

	Peso (gramos) de muestra seca.	Peso (gramos) de muestra calcinada a 700°C	% Pérdidas por calcinación
Alícuota 1	18.8113	12.7248	32.35
Alícuota 2	18.9865	12.7902	32.63
Promedio	18.8989	12.7575	32.49

Por lo tanto, la cantidad de sulfato de aluminio sin hidratación fue en promedio 12.7575 gramos por cada 100 ml de solución teniéndose entonces una concentración de sulfato de aluminio grado industrial de 0.1275 gr/ml de solución, entonces, se calculó la cantidad tanto de sulfato ( $\text{SO}_4$ ) como de aluminio por separado.



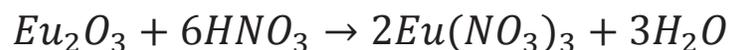
Figura 2.2. Preparación y separación de insolubles de solución de sulfato de aluminio grado industrial.

Teniendo en cuenta los datos anteriores, de la fórmula química del sulfato de aluminio grado reactivo tal cual viene en su empaque original marcando  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  se tiene que el 51.34% en peso es de  $Al_2(SO_4)_3$  y por lo tanto el 48.66% le corresponde al  $H_2O$ , entonces considerando la concentración de la solución de sulfato de aluminio grado industrial (0.1275 g/ml o bien 127.5 g/l) la cantidad de sulfato de aluminio grado reactivo que se debe tomar para preparar un litro de solución tal que se respeten las mismas concentraciones por mililitro de ambas soluciones es de:

$$\frac{127.5 \text{ gr } Al_2(SO_4)_3}{51.34 \text{ gr } Al_2(SO_4)_3} * 100 \text{ gr } Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O = 248.3444 \text{ gr } Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$$

Posteriormente se afora a un litro con agua destilada, teniéndose una cantidad de 20.1067 gramos de Al dentro de esta solución.

Ahora bien, para las preparaciones de la solución de europio se toma en cuenta la cantidad de Europio a disolver en agua destilada para obtener una solución de 0.5% peso de óxido de europio, se pesaron aproximadamente 0.5 gramos de óxido de europio y a su vez se tomó en cuenta la siguiente reacción para cuantificar la cantidad de ácido nítrico necesario para disolver el óxido de europio:



Entonces vemos que por cada mol de óxido de europio son necesarios seis moles de ácido nítrico, por lo que se necesitó hacer las siguientes operaciones, recordando la relación siguiente:

$$No. Moles = \frac{W_{gramos}}{PM_{gramos/mol}}$$

$$W_{gramos} = No. Moles * PM_{gramos/mol}$$

$$W_{gramos Eu_2O_3} = (1 \text{ mol})_{Eu_2O_3} * (351.92 \text{ gramos/mol})_{Eu_2O_3} = 351.92 \text{ gramos } Eu_2O_3$$

$$W_{\text{gramosHNO}_3} = (6 \text{ mol})_{\text{HNO}_3} * (63 \text{ gramos/mol})_{\text{HNO}_3} = 378 \text{ gramos HNO}_3$$

Relacionando los pesos anteriores, resulta:

$$\frac{W_{\text{gramosHNO}_3}}{W_{\text{gramosEu}_2\text{O}_3}} = \frac{378 \text{ gramos HNO}_3}{351.92 \text{ gramos Eu}_2\text{O}_3} = \frac{1.074 \text{ gramos HNO}_3}{1 \text{ gramo Eu}_2\text{O}_3}$$

Teniendo ya esta relación, se procedió a preparar la solución de óxido de europio, en donde se tomaron ~0.5 gramos de oxido de europio y se mezclaron con ~1.5 ml de ácido nítrico y finalmente se aforaron a 100 ml con agua desionizada.

### 2.3 PREPARACION DE POLVOS PRECURSORES POR MEDIO DE LA RUTA DE LA PSEUDOBOEHMITA

Primeramente se toma en cuenta la solubilidad del europio en el óxido de aluminio, con base en el diagrama de equilibrio mostrado en la figura 2.3:

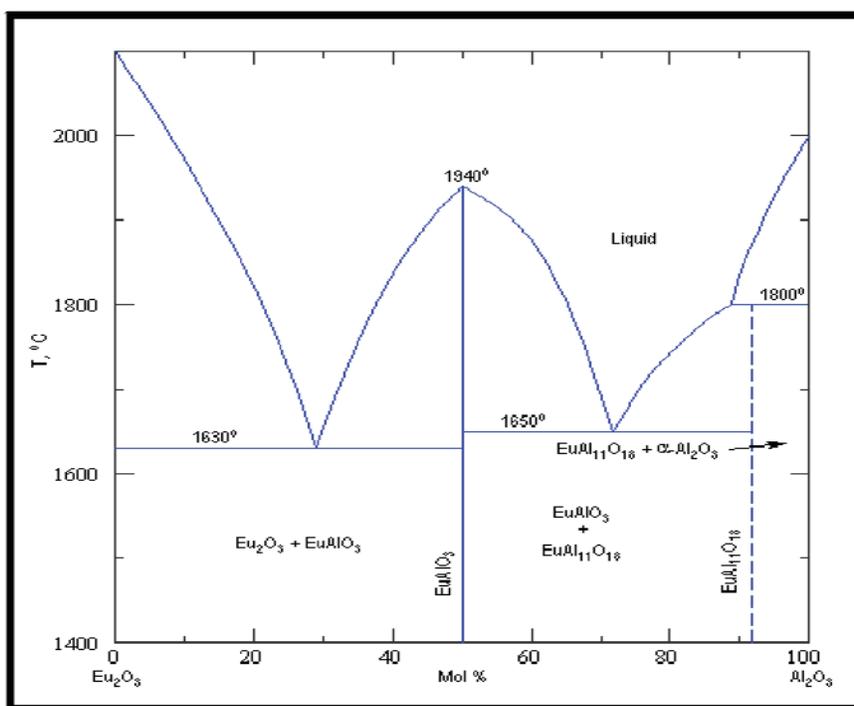


Figura 2.3 Diagrama de equilibrio del sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ <sup>[51]</sup>.

Buscando mantener la composición global dentro de la zona de formación de alfa óxido de aluminio y europio, se observa que a las cantidades de óxido de europio a agregar serán 0.1%, 0.5% y 1.0% en mol, en base a la referencia<sup>[42]</sup> el máximo porcentaje de emisión del  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  se tiene con una concentración de 0.5% mol de Europio [3+], de esta forma se decidió, en este trabajo, tomar esa cantidad como intermedia.

Tomando en cuenta lo anteriormente mencionado, se calculó la cantidad de sulfato de aluminio que se debió usar en las soluciones preparadas y a su vez la cantidad de solución de óxido de europio correspondiente para que se cumplan los porcentajes iniciales tanto de aluminio como de europio. En las tablas 2.2 y 2.3 se presentan los datos de preparación de cada una de las composiciones partiendo de Sulfato de aluminio grado comercial y grado reactivo, respectivamente.

Tabla 2.2. Datos para las composiciones a partir de solución de sulfato de aluminio grado industrial y europio.

% Europio	% Aluminio	No. Moles Europio	No. Moles Aluminio	W (gr) Europio	W (gr) Aluminio	Cant. Solución (ml) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Cant. Solución (ml) $\text{Eu}_2\text{O}_3$
0.1	99.9	$3.744 \times 10^{-4}$	0.3726	0.0656	10.0534	500	12.94
0.5	99.5	$1.1872 \times 10^{-3}$	0.3726	0.328	10.0534	500	64.7
1.0	99	$3.744 \times 10^{-3}$	0.3726	0.656	10.0534	500	129.4

Tabla 2.3. Datos para las composiciones a partir de solución de sulfato de aluminio grado reactivo.

% Europio	% Aluminio	No. Moles Europio	No. Moles Aluminio	W (gr) Europio	W (gr) Aluminio	Cant. Solución (ml) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Cant. Solución (ml) $\text{Eu}_2\text{O}_3$
0.1	99.9	$3.772 \times 10^{-4}$	0.3754	0.05734	10.1294	500	11.30
0.5	99.5	$1.886 \times 10^{-3}$	0.3754	0.2867	10.1294	500	56.51
1.0	99	$3.772 \times 10^{-3}$	0.3754	0.5734	10.1294	500	113.03

Fijando las cantidades en volumen de las soluciones, se procedió a seguir la ruta de obtención de pseudoboehmita la cual consistió en lo siguiente:

En un matraz de tres bocas se adicionó  $\frac{1}{4}$  de agua destilada con respecto a la cantidad que se dosificó de la solución de sulfato de aluminio obtenida anteriormente, en este caso se utilizó un volumen de 125 ml de agua destilada, la cual se calentó previamente a  $50^\circ\text{C}$ , en otra parrilla se calentó al mismo tiempo hasta  $60^\circ\text{C}$ , 1500 ml de agua destilada. Se colocó en otro matraz de 500 ml la solución de sulfato de aluminio junto con la solución de óxido de europio y se introdujo una manguera de bomba peristáltica la cual realizó el goteo de la solución, el extremo de esta manguera se coloca en la boca central del matraz de tres bocas. En la boca del lado izquierdo se colocó el termómetro y en la boca del lado derecho se colocó la manguera que inyecta gas amoniaco. En donde se colocó el termómetro se adaptó una entrada especial a la cual se conecta una manguera que conecta al matraz que contiene los 1500 ml de agua destilada, esto es con la finalidad de que el exceso de amoniaco no sea desperdiciado y con lo cual se pueda obtener agua amoniacal saturada, que servirá como medio de lavado para eliminar sulfatos remanentes, en la figura 2.4 se muestra el arreglo experimental.

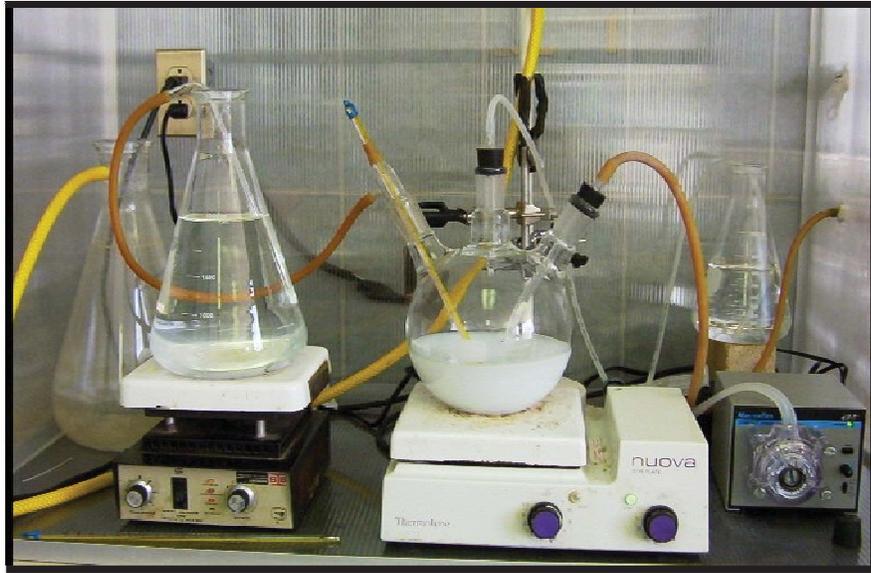


Figura 2.4 Esquema de Proceso de obtención de Pseudoboehmita.

Cuando el agua del matraz de tres bocas alcanza los 50°C, y el matraz con los 1500 ml de agua destilada se aproxima a 60°C, se abre la llave del gas amoniacal y este se comienza a inyectar al matraz de tres bocas, esto provoca una reacción exotérmica la cual eleva la temperatura hasta 70°C, el burbujeo de gas debe ser controlado de tal manera que sea suficiente para que se absorba en el agua. Durante este proceso el agua debe ser agitada con la ayuda de un agitador magnético. Se deberá comprobar que el agua contenida en el matraz de 2000 ml no sea absorbida hacia el matraz de tres bocas. Se deberá alcanzar un pH > 10 con el burbujeo con gas amoniacal a la solución.

Cuando se alcanza la temperatura de 70°C y un pH > 10 se inicia el goteo de la solución de sulfato de aluminio y la solución de óxido de europio con una velocidad aproximada de 11ml/min, al contacto con el agua amoniacal saturada se torna turbia de color blanco, como se puede observar en la figuras 2.5, durante el goteo se vigiló que la temperatura se mantuviera estable a 70°C para asegurar que se esté obteniendo pseudoboehmita.

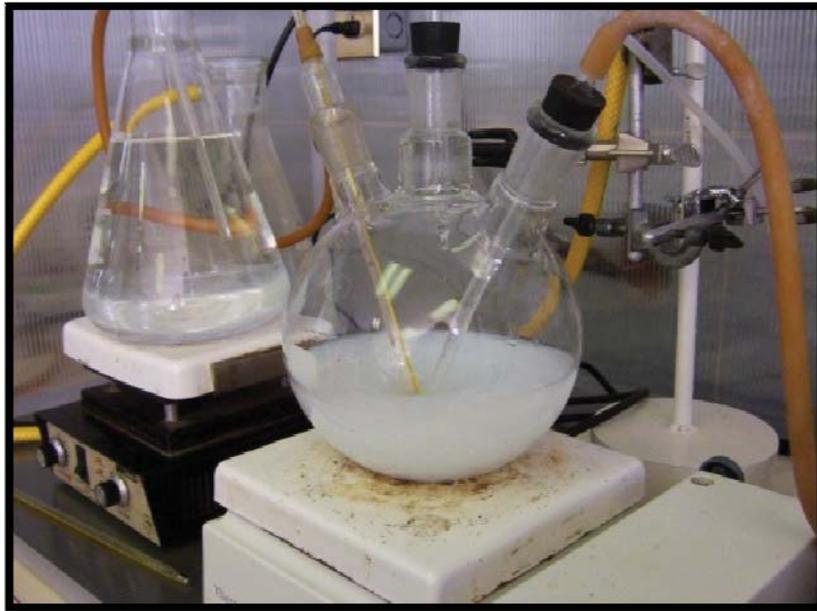


Figura 2.5 Comienzo de precipitación de Pseudoboehmita.

En esta parte del proceso, se lleva a cabo una reacción de hidrólisis selectiva, la cual requiere que los reactantes involucrados estén sujetos a una agitación vigorosa permanente, para asegurar una reacción uniforme y un contacto íntimo de estos. La reacción que ocurre cuando el gas amoníaco es inyectado en el agua es:



Al gotear la solución de sulfato de aluminio, la reacción que ocurre es:



La reacción produce un sol de monohidróxido de aluminio hidratado el cual se manifiesta en el matraz cuando su contenido toma un aspecto lechoso (ver figura 2.5). Es recomendable no olvidar que esta parte del proceso es la más importante de controlar y observar, puesto que es el punto clave para obtener la fase de pseudoboehmita buscada. Variaciones en las condiciones de reacción conducen a la formación de otros cristales tales como bayerita, gibbsita o nostrandita, en lugar de pseudoboehmita.

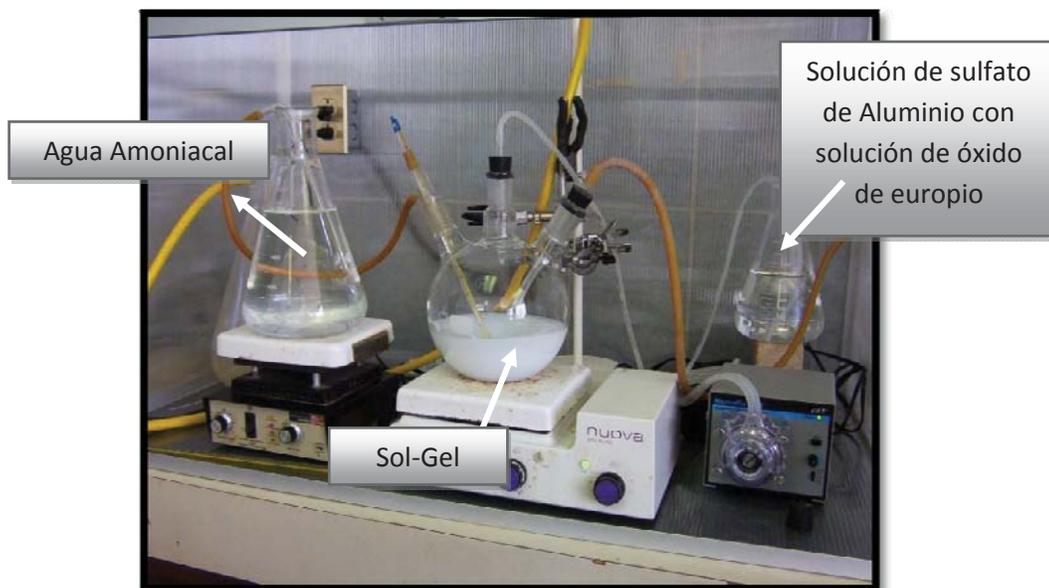


Figura 2.6. Unidad de reacción para la obtención de PB.

El sol que se formó se filtra con un embudo Buchner con ayuda de una bomba de vacío, para separar el precipitado de la solución líquida. Se vacía la solución del matraz de tres bocas de manera homogénea en el embudo como se muestra en la figura 2.7.



Figura 2.7. Proceso de filtración del gel

Mientras se lleva a cabo el filtrado, el agua amoniacal saturada contenida en el matraz de 2000 ml es ajustada a una temperatura de 70°C y un pH > 10, esta agua es utilizada para lavar la torta de gel y eliminar el sulfato remanente. En otro recipiente se calentó a 70°C, 1500 ml de agua destilada la cual es usada para

eliminar la solución de amoníaco remanente, cuidando que sea homogéneamente distribuida en toda el área de la torta para evitar agrietamientos, y de esta manera asegurar la eliminación de la solución de reacción. Si aparecen las grietas, son cerradas a presión con ayuda de una espátula de acero inoxidable.

Posteriormente, a las últimas gotas del filtrado se les hizo la prueba de sulfatos, mezclándolas con una solución de cloruro de bario al 5% en un portaobjetos. La presencia de turbiedad indica que hay sulfatos en la torta de pseudoboehmita y se procede a un repulpe, el cual consiste en dispersar la torta resultante en suficiente agua caliente y amoniacal (temperatura entre 65–70°C y  $\text{pH} > 10$ ), manteniendo las condiciones de operación alrededor de 15 minutos; se vuelve a lavar la solución con agua amoniacada y después con agua destilada, se hace la prueba de sulfatos, si sale positiva se vuelve a repulpar y lavar hasta que la prueba resulte negativa. Entonces, el precipitado se lleva a secar a 80°C durante 24 horas, para posteriormente realizar la prueba de determinación de agua estructural. En la figura 2.8 se observa como sale la torta de la pseudoboehmita después del secado.



Figura 2.8 Torta de pseudoboehmita secada a 80°C

Una vez obtenida la pseudoboehmita seca, se disgrega en un mortero hasta obtener un polvo fino haciéndolo pasar por la malla #100. Como se muestra en la figura 2.9:



Figura 2.9 Disgregación en mortero de ágata de polvos secos, de pseudoboehmita.

Posteriormente, estos polvos fueron calcinados en un horno a temperaturas de 1200°, 1400° y 1600° C con el fin de observar las diferencias tanto estructurales como en la respuesta luminiscente. En esta fase es donde se llevan a cabo las caracterizaciones estructurales de los polvos obtenidos secos y calcinados mediante Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.

## 2.5 CARACTERIZACION LUMINISCENTE

### 2.5.1 CARACTERISTICAS FOTOLUMINISCENTES

El método de caracterización fotoluminiscente, se llevó a cabo mediante el encapsulado de una pequeña cantidad de muestra en forma de capa, esto es entre un porta objetos y cubre objetos y para sostener la muestra se usa una lámina de acetato con un hueco en el centro, así como se muestra en la figura 2.10

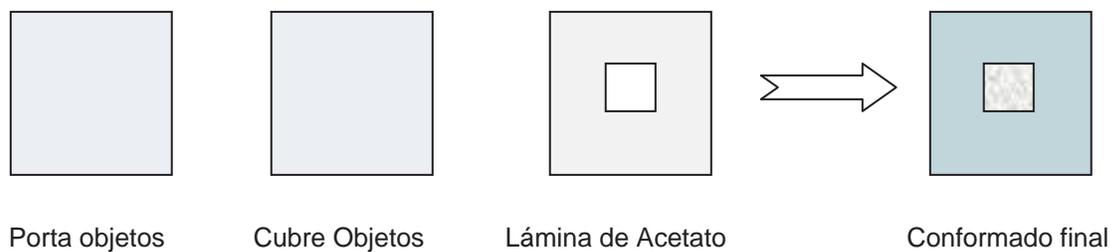


Figura 2.10 Esquema que muestra la forma de montaje de muestras para caracterización fotoluminiscente.

Posteriormente este montaje se coloca en el equipo de lector fotoluminiscente, para hacerles incidir luz a diferentes longitudes de onda para así obtener en forma electrónica las curvas de emisión y excitación de los polvos, para la determinación si es que esta ruta resultó funcional en la incorporación del Europio.

### 2.5.2 CARACTERISTICAS TERMOLUMINISCENTES

Una vez que las muestras han sido calcinadas a las diferentes temperaturas se encapsularon como se muestra en la figura 2.11:



Figura 2.11. Disposición de las muestras encapsuladas para irradiación

Y se separaron en tres grupos diferentes para su irradiación a diferentes dosis las cuales fueron 100 cGy, 250 cGy y 500 cGy, estas irradiaciones se llevaron a cabo en el Hospital Central Militar, utilizando una unidad de cobalto 60 TheraTron 780 C emisor de radiación gamma, dicho irradiador se muestra en la figura 2.12:



Figura 2.12 Irradiador gamma de Co-60

Una vez que las muestras fueron irradiadas a las dosis mencionadas las muestras fueron llevadas al lector de termoluminiscencia Harshaw TLD 3500, el equipo tiene acoplado a una PC para almacenar los datos obtenidos para su posterior análisis, mostrado en la figura 2.13:

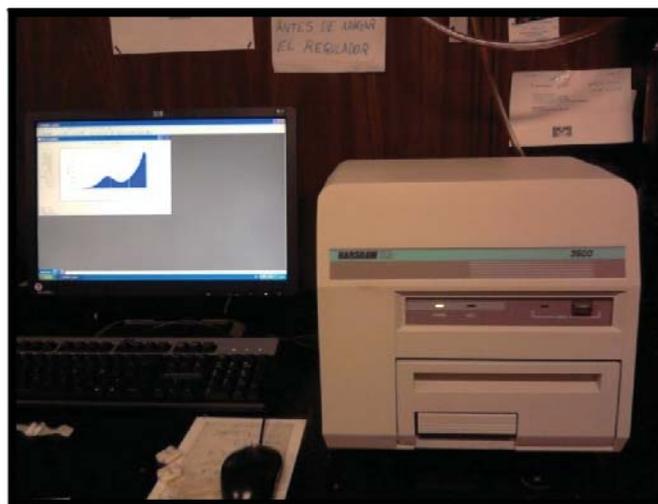


Figura 2.13 Equipo Lector de Termoluminiscencia

Todas las lecturas se llevaron a cabo utilizando gas nitrógeno para eliminar la emisión espúrea. De donde se lograron obtener las curvas de brillo y así analizarlas con base a las variables que se establecieron para el proyecto.

Para llevar a cabo el análisis de fotoluminiscencia, se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin-Elmer modelo 650-10S, el análisis de las muestras en este equipo fue para la obtención de los espectros de emisión y excitación.

## CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la caracterización de las muestras de alúmina dopada con europio obtenida mediante la ruta de procesamiento de pseudoboehmita,

### 3.1 DIFRACCION DE RAYOS X

#### 3.1.1 Análisis de difractogramas de Alúmina y sus diferentes dopajes obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado industrial.

En la figura 3.1 se presentan los resultados del análisis de las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopadas con ion  $\text{Eu}^{3+}$ , se ilustran los difractogramas a) Sin dopar, b) Dopado con 0.1 %, etc. europio (0.1%, 0.5% y 1.0% consecutivamente) se observa que la fase alfa-alúmina está presente en todas las muestras arrojando su patrón de difracción característico, se muestran también picos definidos y angostos, variando las intensidades conforme se adiciona e incrementa la cantidad del dopante.

La figura 3.2 se muestran los patrones de difracción de rayos X de la alúmina sin dopar y dopada al 0.1% calcinadas a las tres temperaturas manejadas de 1200°, 1400° y 1600°C donde se observa la formación de la fase alfa-alúmina, habiéndose obtenido a partir de solución de sulfato de aluminio grado industrial. En estos espectros se observa la dependencia de la formación de fase alfa con la temperatura de calcinación ya que conforme se incrementa esta última la formación de fase alfa se favorece sin embargo esta se ve retardada cuando se incrementa la adición de dopante.

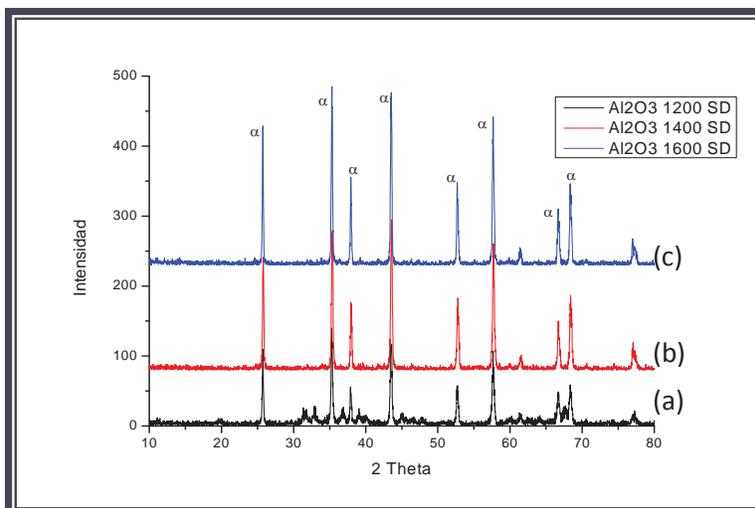


Figura 3.1 XRD Patrones de Difracción de polvos sin dopar. Calcinados a) 1200°C, b) 1400°C y c) 1600°C.  $\alpha$ - $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

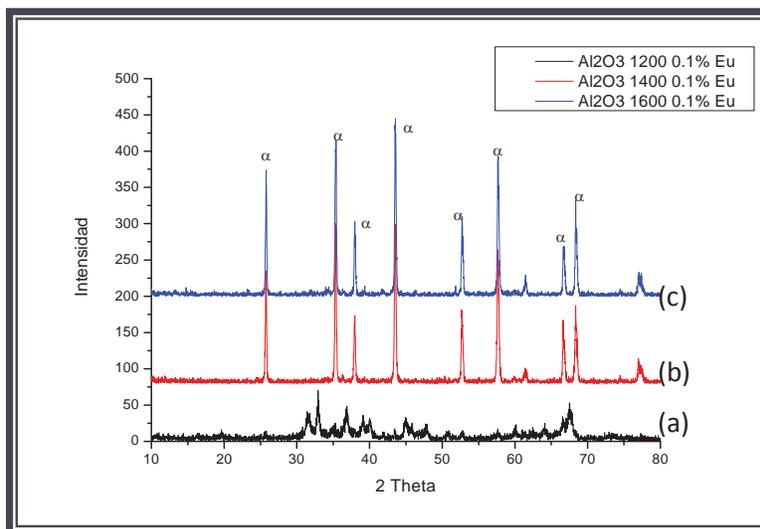


Figura 3.2 Patrones de difracción XRD de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopada al 0.1%at.Eu, Calcinados a)1200°, b) 1400° y c) 1600°C.

Para observar y puntualizar la dependencia del material dopante, en las figuras 3.3, 3.4 y 3.5 se hace un análisis de los patrones de difracción de rayos x al variar la concentración del material dopante, las siguientes figuras muestran las diferencias arrojadas en el análisis, agrupándose ahora por temperaturas de calcinación.

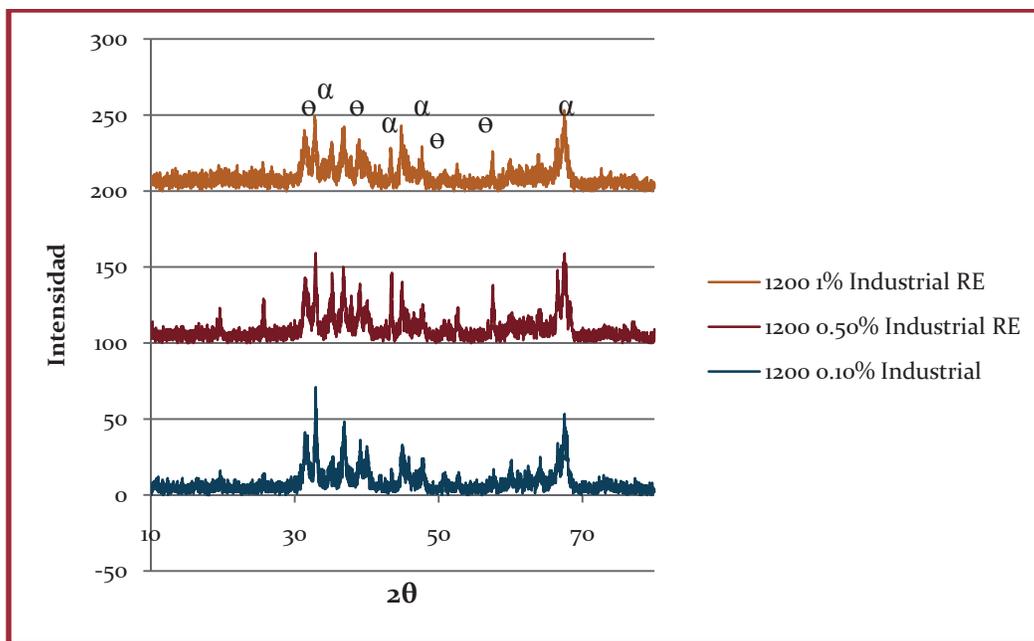


Figura 3.3 Patrón de difracción de RX comparativos de diferentes cantidades de dopante calcinados a 1200° C.

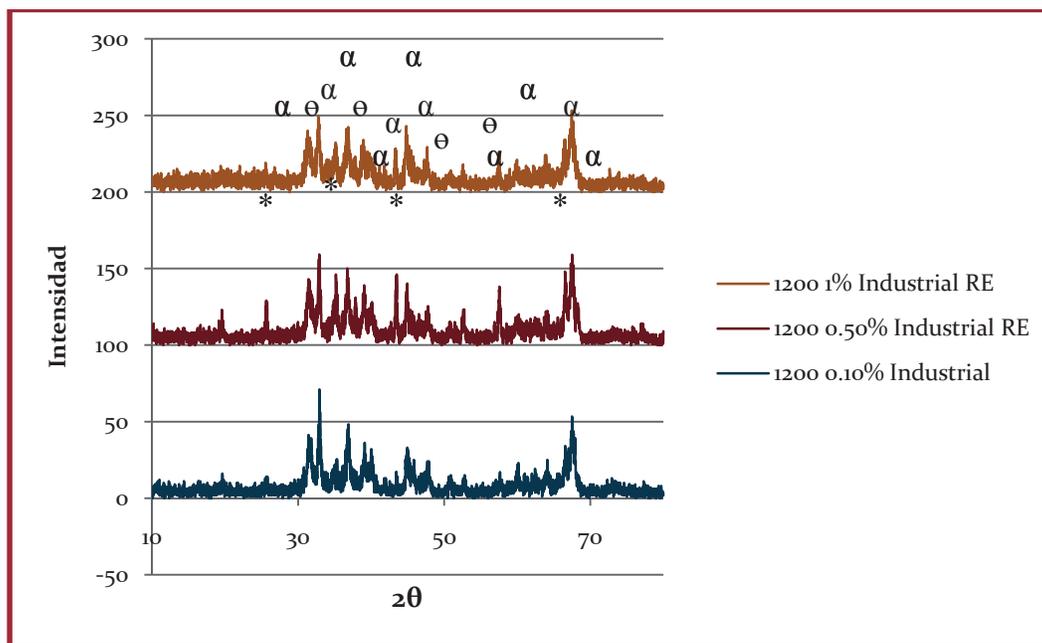


Figura 3.4 Patrón de difracción de RX comparativos de diferentes cantidades de dopante calcinados a 1400° C.

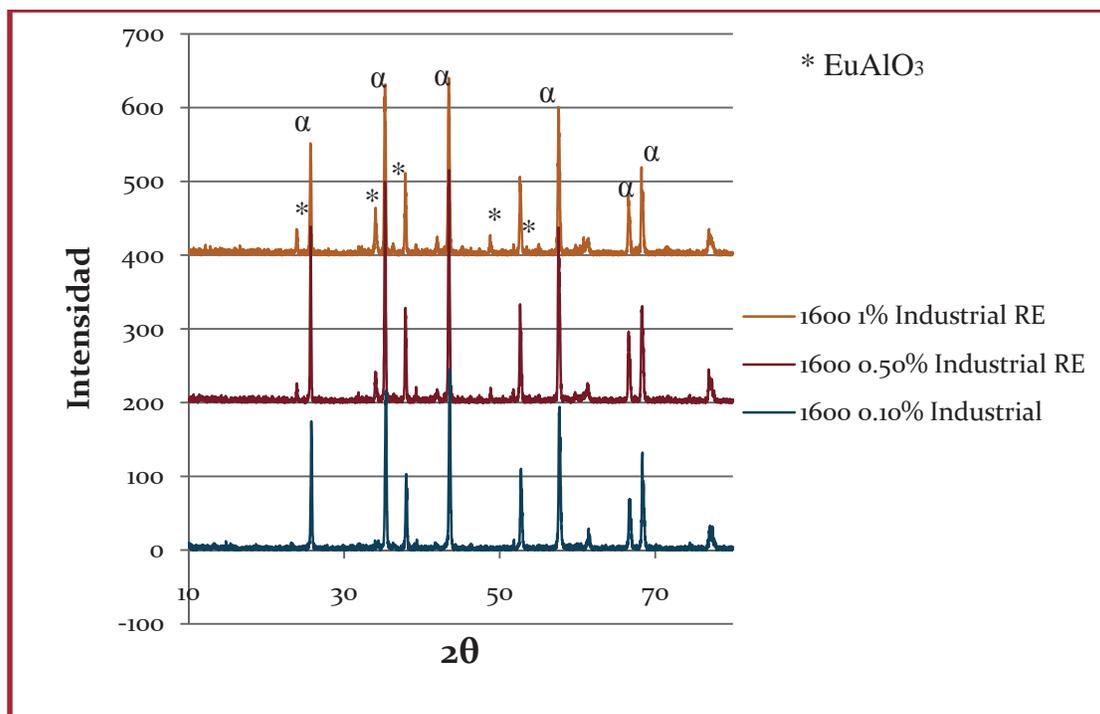


Figura 3.5 Patrón de difracción de RX comparativos de diferentes cantidades de dopante calcinados a 1600° C.

### 3.1.2 Análisis de difractogramas de Alúmina y sus diferentes dopajes obtenida a partir de sulfato de aluminio grado reactivo.

Los patrones de difracción corresponden a la alúmina sin dopar (figura 3.6) y dopada con 0.1% de europio (figura 3.7) calcinada a diferentes temperaturas y obtenida a partir de sulfato de aluminio grado reactivo. Mostrándose los patrones de difracción en las figuras agrupados sin dopar y dopado, analizando las diferencias de estos en base a la temperatura de calcinación.

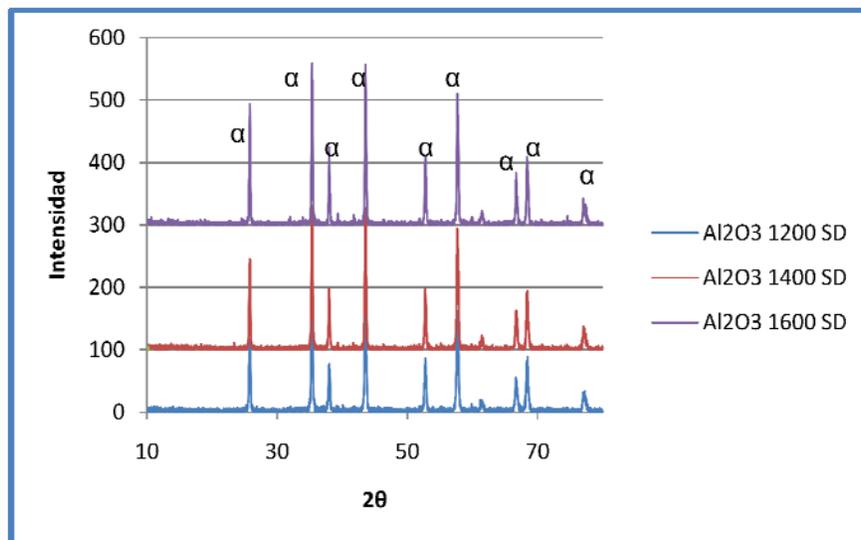


Figura 3.6 Patrones de difracción XRD de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sin dopar

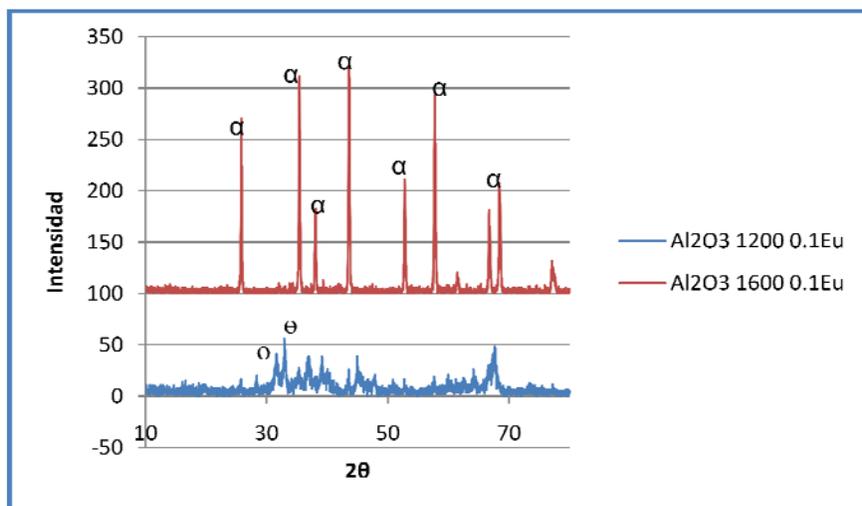


Figura 3.7 Patrones de difracción XRD de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopada al 0.1%at.Eu

Y también se hace la comparación de los patrones de difracción de las muestras a diferentes cantidades de dopante, pero de la misma temperatura de calcinación, como se muestra a continuación, tomando únicamente los patrones correspondientes a las temperaturas de los extremos, ya que como se ve en el caso anterior (figuras 3.6 y 3.7), la diferencia entre los patrones de 1400° y 1600° C no resulta ser tan significativa como se observa entre los comparativos a temperaturas de 1200° (figura 3.8) y 1600° (figura 3.9) donde se aprecia de una mejor manera las diferencias entre la calcinación a una y otra temperatura.

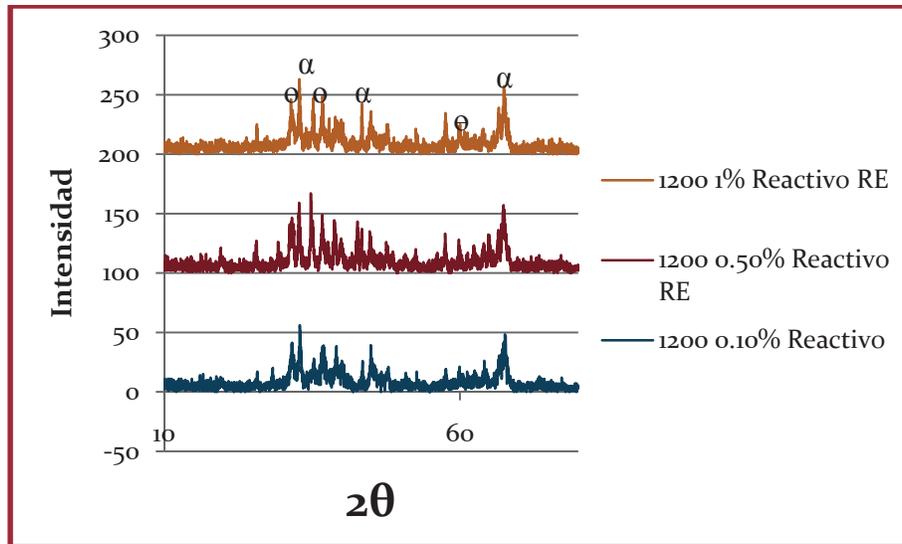


Figura 3.8 Patrón de difracción de RX comparativos de diferentes cantidades de dopante calcinados a 1200° C.

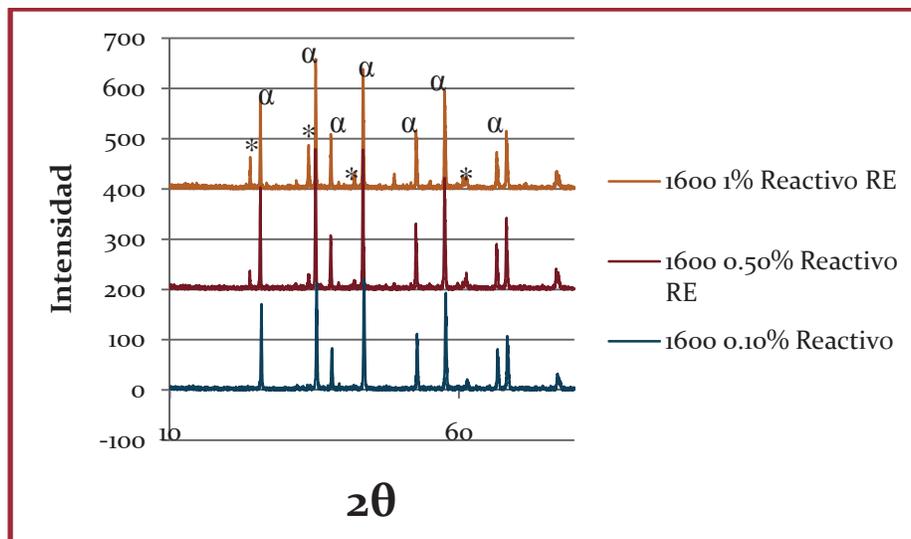


Figura 3.9 Patrón de difracción de RX comparativos de diferentes cantidades de dopante calcinados a 1600° C.

Analizando con cuidado las figuras 3.8 y 3.9, se observa la influencia de la temperatura de sinterizado, en esta figuras se aprecia una diferencia en la intensidad de los picos sobre todo si se comparan los extremos de las temperaturas a las que se trabajó, es decir entre las temperaturas 1200° y 1600° C, ya que como se sabe a esas temperaturas de calcinación ya se presenta la

fase alfa-alúmina, sin embargo lo que nos arrojan estos resultados, es que a medida que se va incrementando la cantidad de dopante en nuestras muestras, se ven disminuidas las intensidades de los picos principales que corresponden a esta fase de la alúmina, como se puede ver en la siguiente referencia, se menciona que la formación de la fase alfa alúmina se ve retardada debido a la presencia del dopante, según previos autores<sup>[1]</sup>, se debe a que el europio inhibe la difusión hacia los bordes de grano y esto se ve reflejado en el retraso de la formación de la fase<sup>[1]</sup>.

### **3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

En este apartado se analizaron gráficamente las micrografías y los resultados de los microanálisis realizados a las muestras mediante este método de caracterización, con el cual se pretende observar y posteriormente enfatizar en las diferencias morfológicas de las muestras. Se busca básicamente revisar la microestructura y tener un panorama en lo que a microanálisis se refiere de los polvos obtenidos mediante la ruta de procesamiento propuesta para a su vez poder realizar una correlación entre los resultados que este método arroje y las propiedades luminiscentes de este material.

#### **3.2.1 Micrografías de alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio grado industrial, sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de europio y calcinada a 1200, 1400 y 1600°C.**

En la figura 3.10, se observa en el caso de los polvos sin dopar (a) una mayor compactación de los agregados de partículas, esto puede ser debido a que se ve retardada la formación de la fase alfa alúmina en presencia de europio en el caso de b), c) y d), debido a esto existe una mayor difusión hacia los bordes de grano, resultando también en una mayor respuesta termoluminiscente.

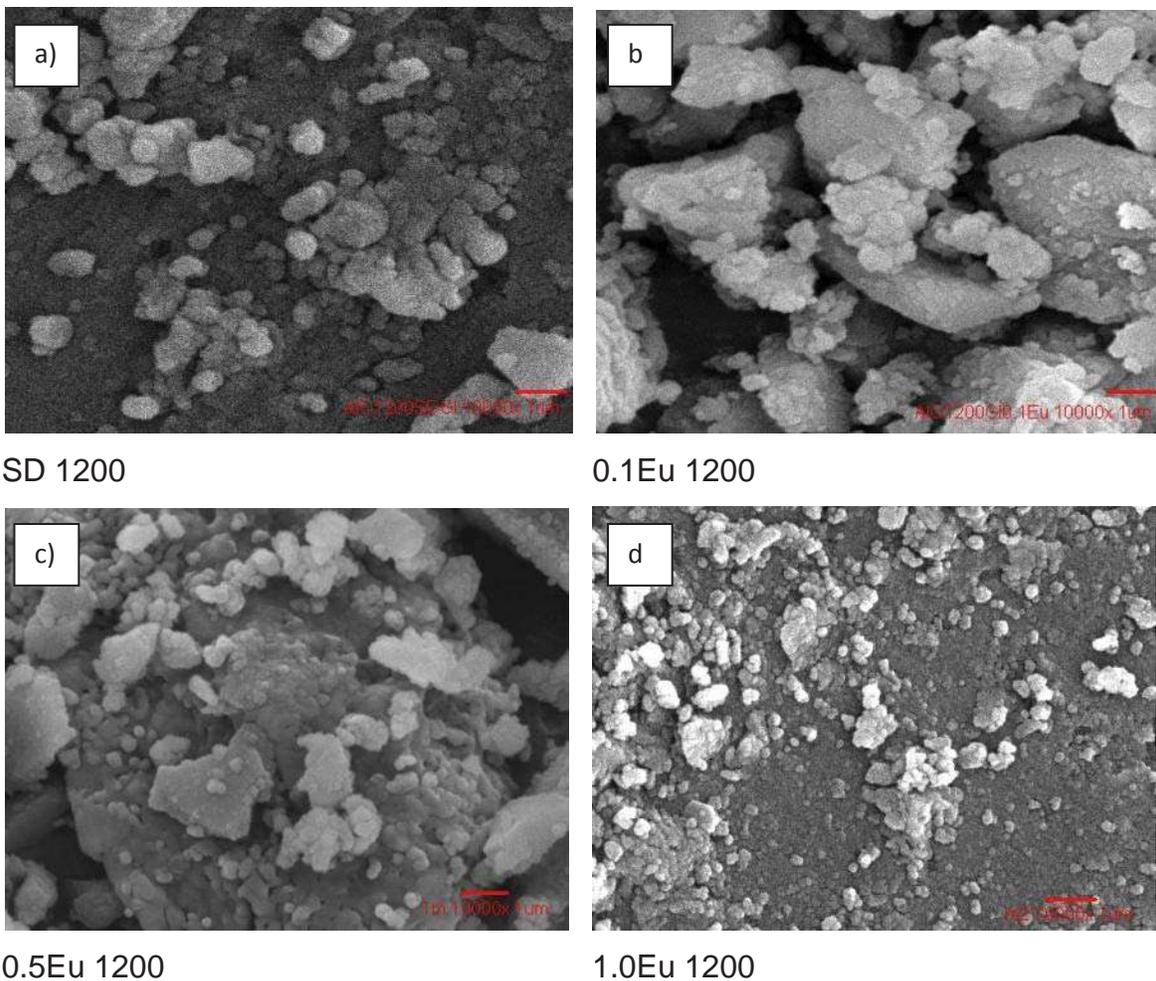


Figura 3.10 Micrografías de alúmina sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de dopante y calcinada a 1200°C, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado industrial.

Como se observa en la figura 3.11 en las muestras sin dopar se ve la estructura característica de la alumina en forma vermicular, caso contrario de las muestras dopadas en donde se observa una menor porosidad vermicular, y una mayor sinterización al interior de los aglomerados de polvos, así pues, comparando con los resultados obtenidos de curvas de brillo en termoluminiscencia, presentados mas adelante, se ve una mayor respuesta en el caso de los polvos dopados a 1.0%, pudiera ser debido a que a mayores concentraciones mas pequeño el tamaño de grano pero menor difusion hacia los bordes de estos, y se ve reflejado

en la respuesta luminiscente que se ve favorecida a mayor concentración pero también a mayor volumen.

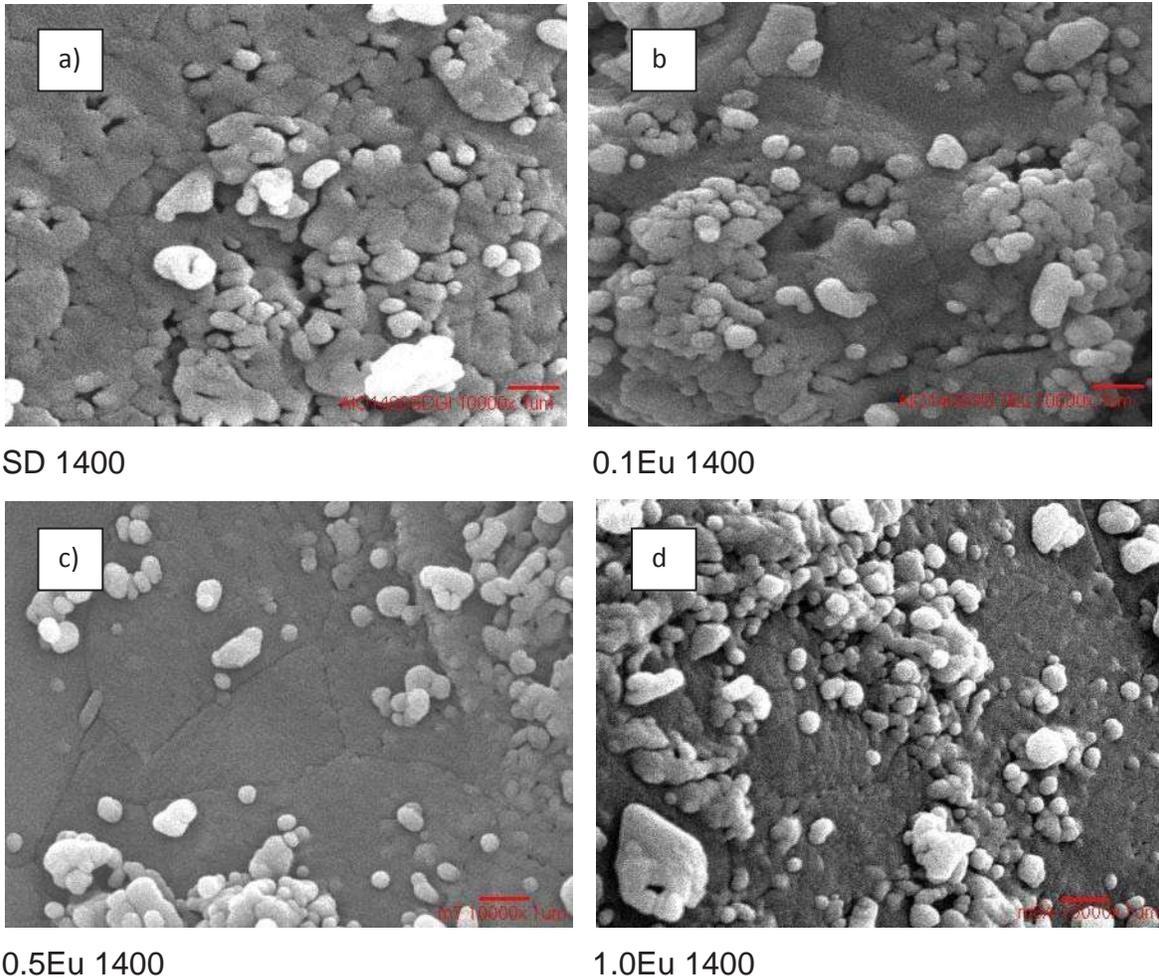


Figura 3.11 Micrografías de alúmina sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de dopante y calcinada a 1400°C, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado industrial.

De igual forma, analizando las figuras 3.12 se ve una aceleración de crecimiento de grano, menor porosidad en las regiones más compactas, se conserva una estructura vermicular, especialmente en la muestra sin dopar, en el caso de la muestra dopada a 0.5, que desde un inicio el tamaño de partícula es pequeño en comparación con la muestra sin dopar, existe una gran área de contacto,

provocando una mayor crecimiento de grano durante la sinterización a temperaturas más altas.

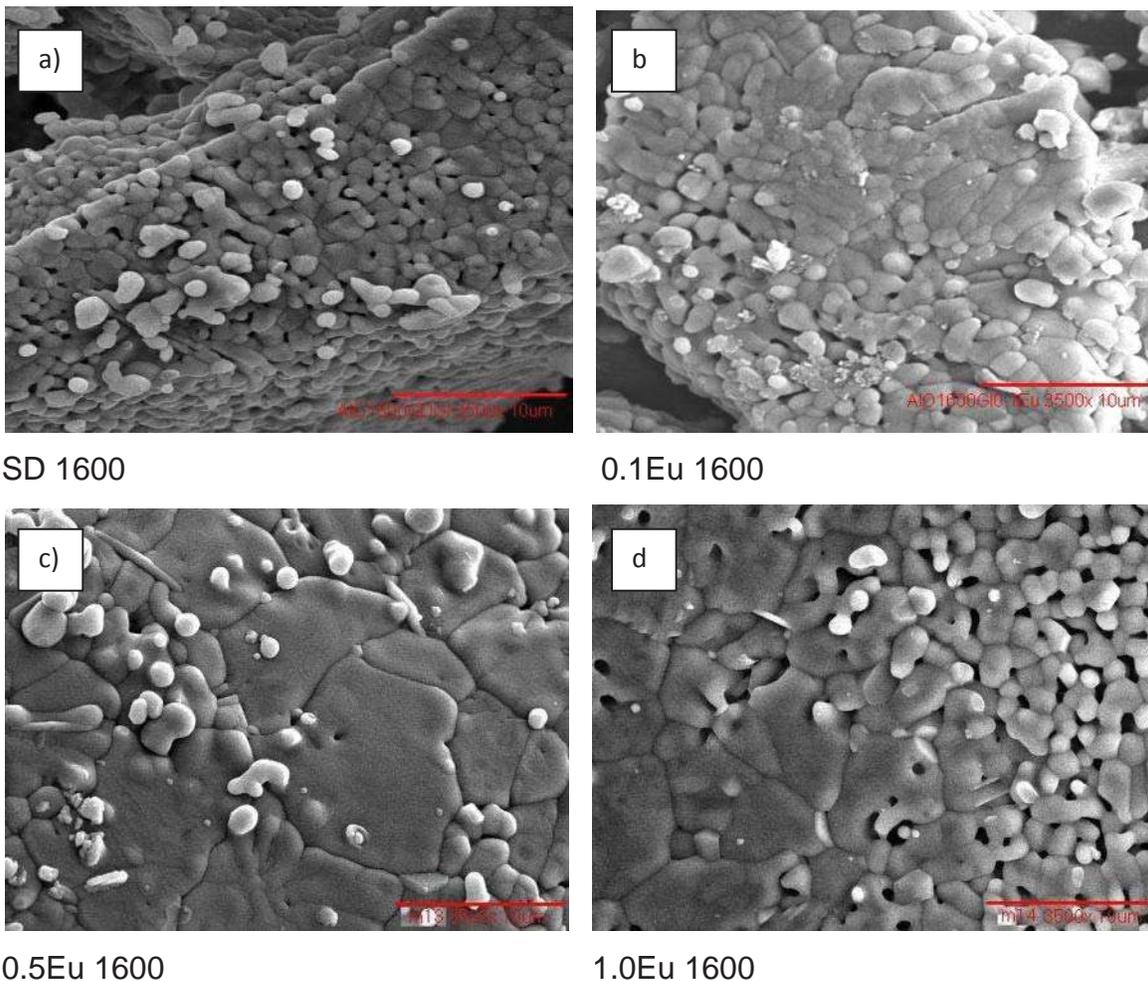


Figura 3.12 Micrografías de alúmina sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de dopante y calcinada a 1600°C, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado industrial.

### 3.2.2 Micrografías de alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio grado reactivo, sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de europio y calcinada a 1200, 1400 y 1600°C.

Observando la figura 3.13 correspondiente a polvos de alúmina dopados (b-d) con europio obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado reactivo, calcinados a 1200° C, se ve poca aglomeración y menor tamaño de partícula en el caso de los

polvos dopados, sin embargo en los polvos que no han sido dopados, se puede ver una mayor aglomeración debido a que existe una mayor difusión hacia los bordes de grano.

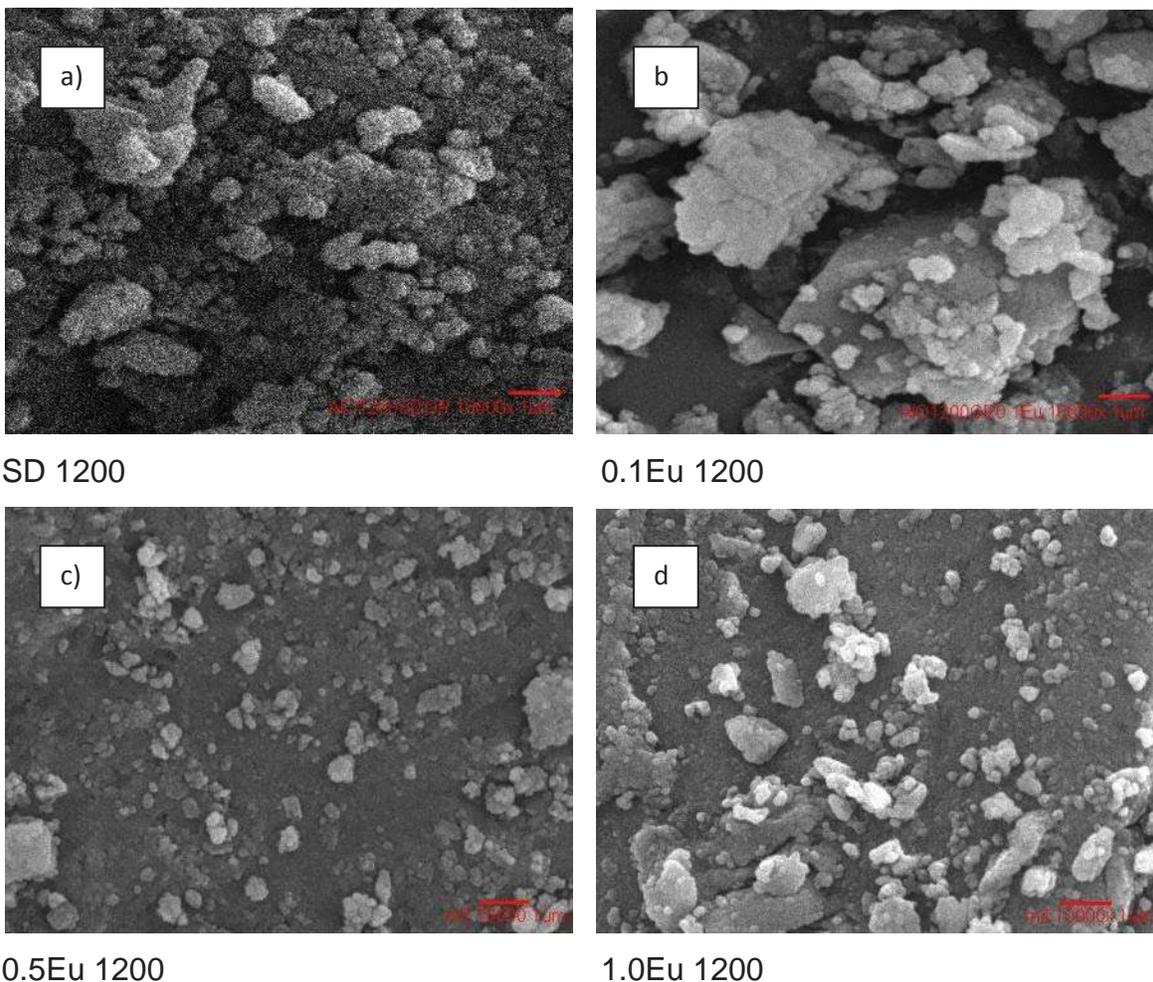


Figura 3.13 Micrografías de alúmina sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de dopante y calcinada a 1200°C, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado reactivo.

Ahora bien, en los polvos calcinados a 1400° C (figura 3.14), ya se observa mayor aglomeración, aun a esta temperatura de calcinación. Observándose menores tamaños de partícula en los polvos dopados (b-d), sin embargo se toma en cuenta la menor difusión hacia los bordes de grano, provocado por la presencia del europio.

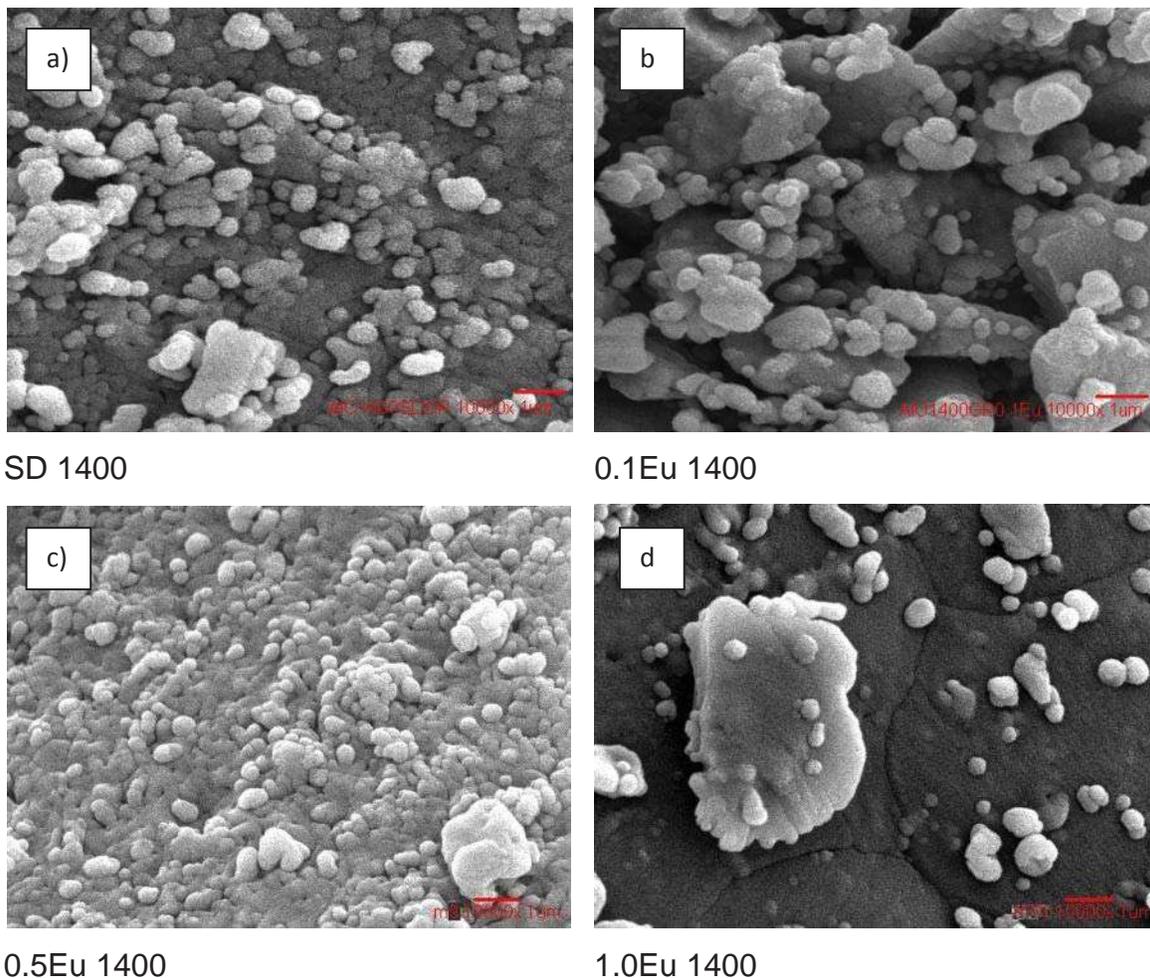


Figura 3.14 Micrografías de alúmina sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de dopante y calcinada a 1400°C, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado reactivo.

En el caso de los polvos a 1600° C (figura 3.15), con base a las micrografías en el caso de los no dopados (a) , se ven los comienzos de la sinterización y en el caso de los dopados (b-d) se observa un crecimiento de grano mayor con porosidad intergranular, puede ser esto debido a que como ya se trata de una temperatura mayor, y como desde un comienzo de la calcinación, eran tamaños de partícula mas pequeños por lo tanto había mayor área de contacto, entonces a mayor temperatura se presenta mayor grado de sinterización y un aumento de tamaño de grano en comparación con los polvos no dopados a).

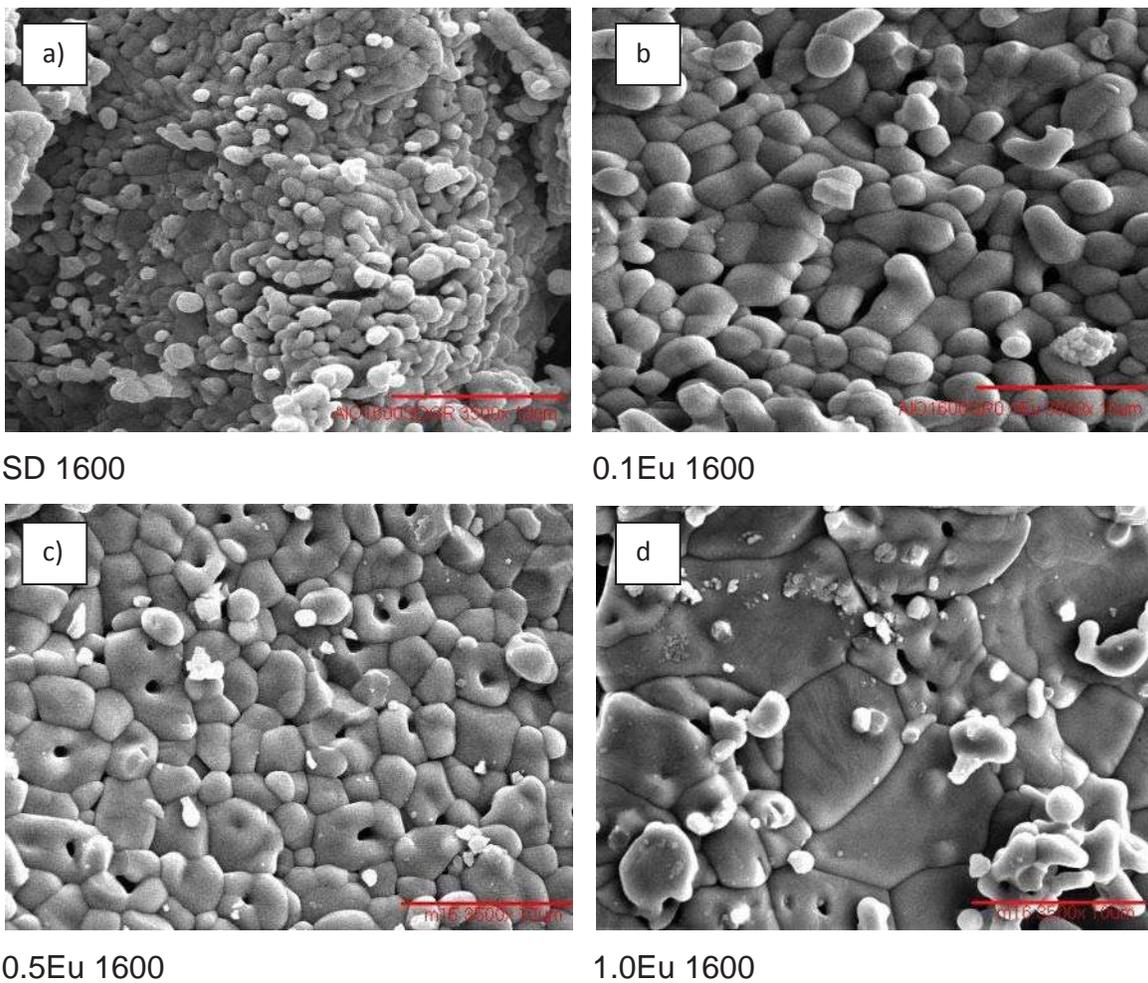


Figura 3.15 Micrografías de alúmina sin dopar y dopada a diferentes concentraciones de dopante y calcinada a 1600°C, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado reactivo.

### 3.3 CARACTERÍSTICAS FOTOLUMINISCENTES

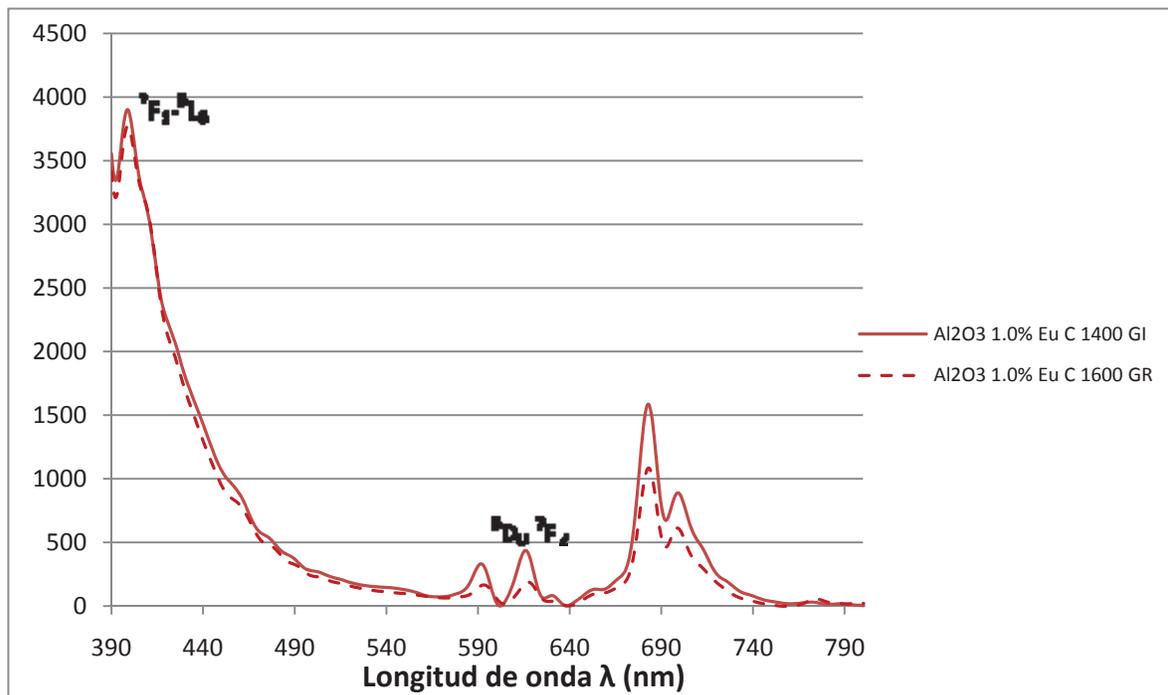


Figura 3.16. Espectro de emisión de alumina dopada con europio a 340 nm, obtenida a partir de sulfato de aluminio grado industrial y reactivo, calcinada a 1400° y 1600° C, respectivamente

En la figura 3.16, se observa las emisiones de las transiciones  ${}^5D_0-{}^7F_1$  y  ${}^7F_2$ , en 590 y 615<sup>[43]</sup>, respectivamente, mediante lo cual se puede decir que efectivamente hubo integración del europio dentro de la matriz de alúmina.

En la figura 3.17 se puede apreciar de una mejor manera lo anteriormente comentado, observándose que efectivamente se tiene una emisión a una longitud de onda de 590 y 615 nm.

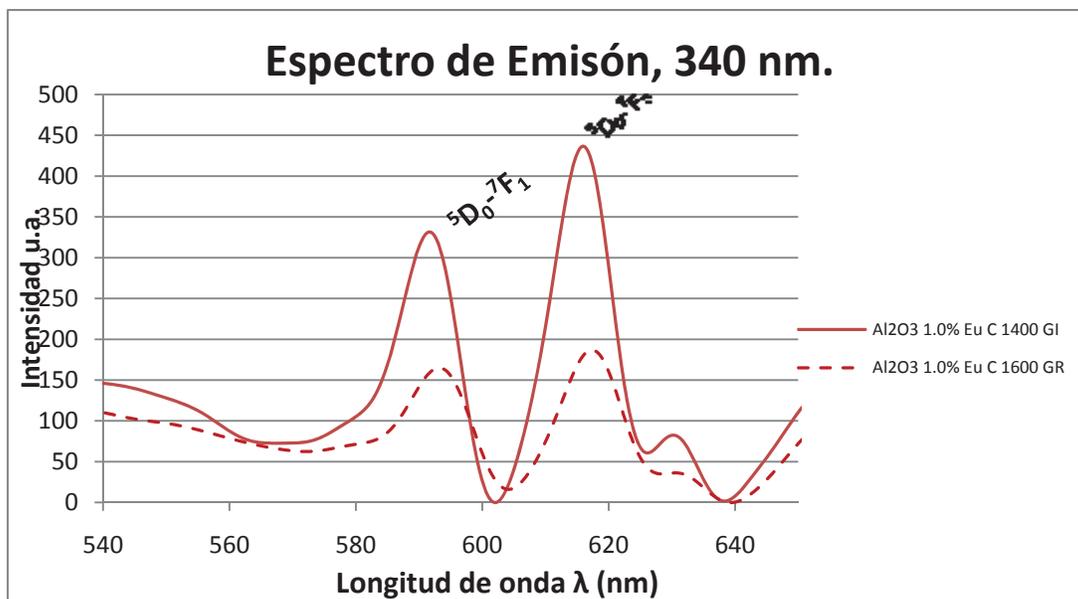


Figura 3.17 Espectro de emisión a una longitud de onda de 340 nm

La figura 3.18, muestra el espectro de emisión a 390 nm, donde se sigue corroborando la presencia de los picos característicos de emisión del europio.

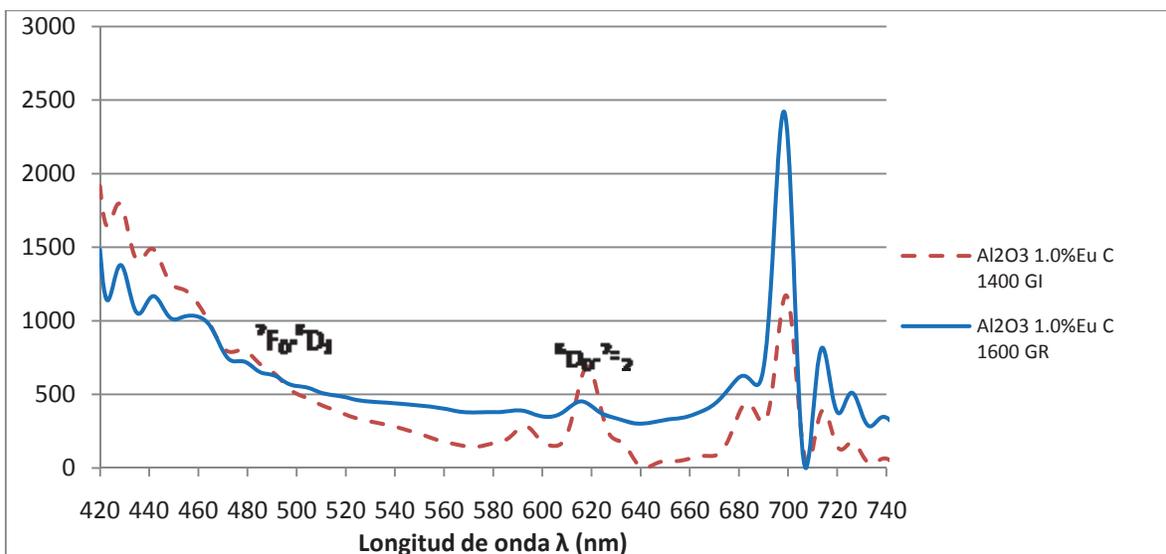


Figura 3.18. Espectro de emisión a 390 nm de alumina dopada con europio, obtenida a partir de sulfato de aluminio grado industrial y reactivo, calcinada a 1400° y 1600° C, respectivamente

La figura 3.19, se presentan de una manera mas definida los picos correspondientes a la emisión del ión europio, series A y B que son las muestras

de los polvos dopados a 1.0% calcinados a 1600°C obtenidas de precursores industrial y reactivo, se aprecia que en el caso de la serie C, el espectro de muestra sin dopar, pudiendose ver la diferencia de emision cuando es adicionado el europio.

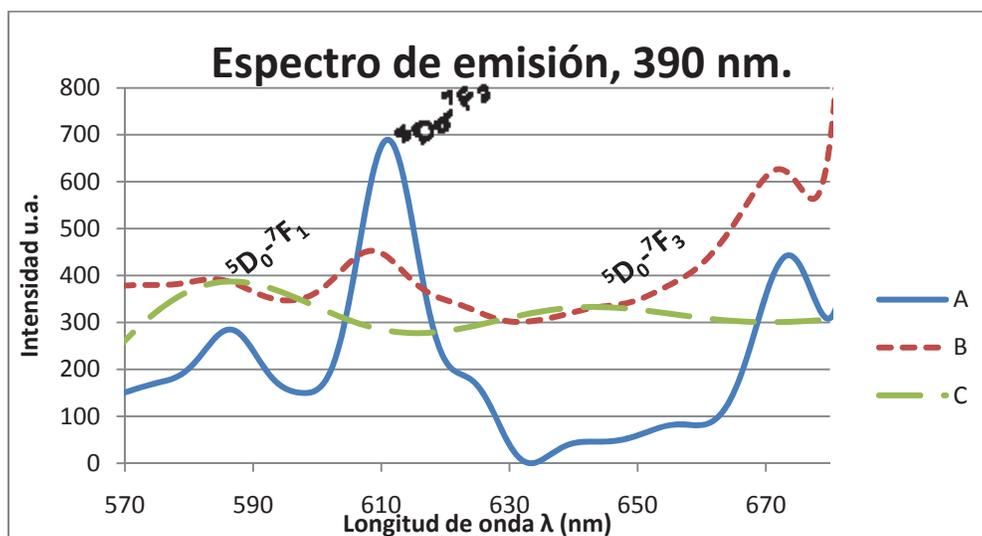


Figura 3.19 Espectro de emisión a una longitud de onda de 390 nm

En la figura 3.20, se muestra el espectro de absorción de los polvos dopados, principalmente es para la obtención de las longitudes de onda a donde trabajó para la obtención de los espectros de emisión.

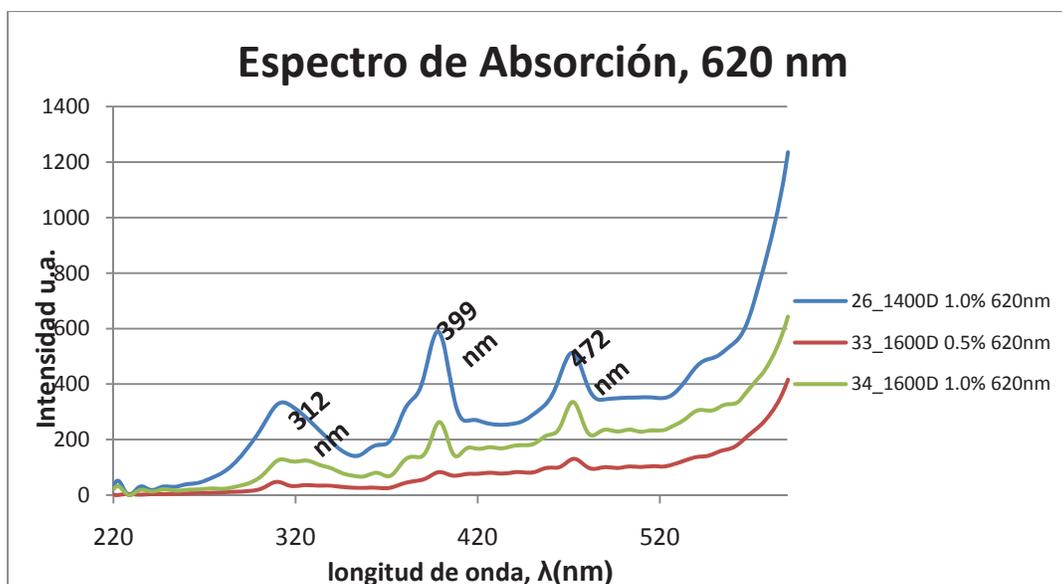


Figura 3.20 Espectro de emisión a una longitud de onda de 340 nm.

### 3.4 CARACTERÍSTICAS TERMOLUMINISCENTES

En este apartado se muestran las curvas de brillo de la alumina dopada con ion  $\text{Eu}^{3+}$  obtenidas por la ruta de la pseudoboehmita e irradiadas previamente con radiación gamma de Co-60, a 100 cGy con rayos gamma en un campo de 10x10 y 80 cm de distancia, de las muestras de alumina sin dopar y dopada con europio en sus diferentes concentraciones. En la figura 3.21 se muestra la diferencia las curvas de brillo de la alúmina sin dopar y dopada con Europio, donde se puede apreciar la influencia de la adición de europio, aun cuando son plovos calcinados a temperaturas diferentes, se tomaron las curvas de brillo que mostraron mas dosis de respuesta tanto de alúmina sin dopar y dopada.

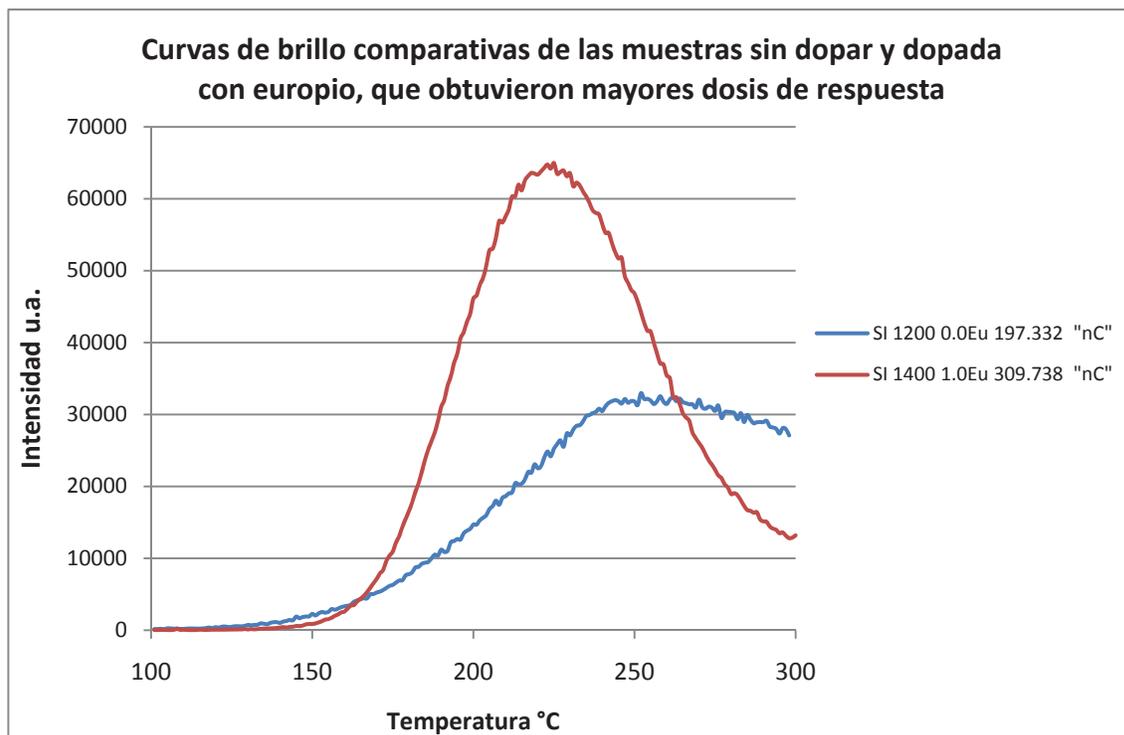


Figura 3.21 Curvas de Brillo de dosis de respuestas máximas, tanto de alúmina sin dopar y dopada.

La figura 3.22 describe la dependencia la temperatura de calcinación para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1200, 1400 y 1600°C) obtenido a partir de sulfato de aluminio grado industrial mostrado para el caso de concentración 0.5% atom de europio, donde se observa

una tendencia de aumentar la dosis de respuesta mientras la temperatura de calcinación es mas alta, puede ser debido a la formación de la fase alfa, debido al la inhibición que se tiene al tener presente en su estructura la tierra rara.

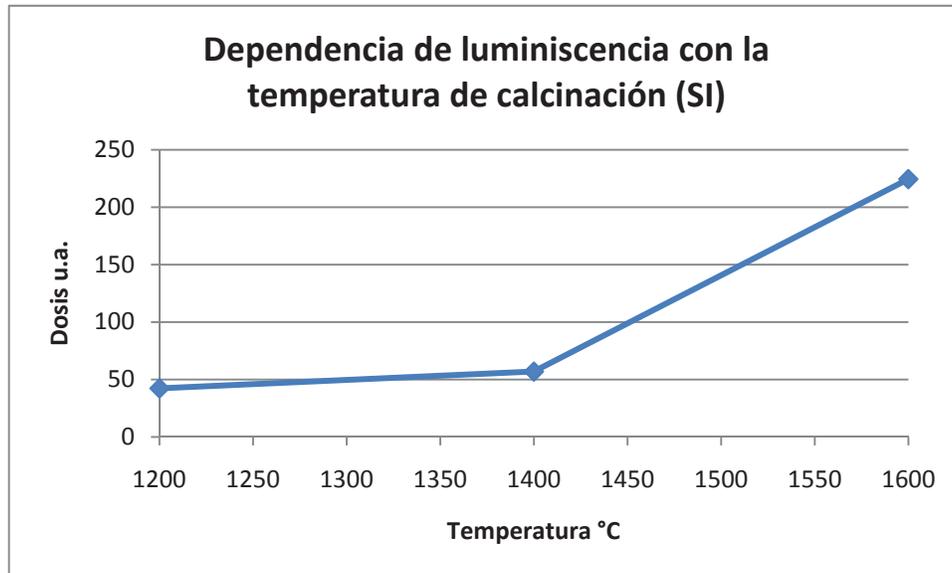


Figura 3.22 Dosis de respuesta de muestra dopada a 0.5% de Europio

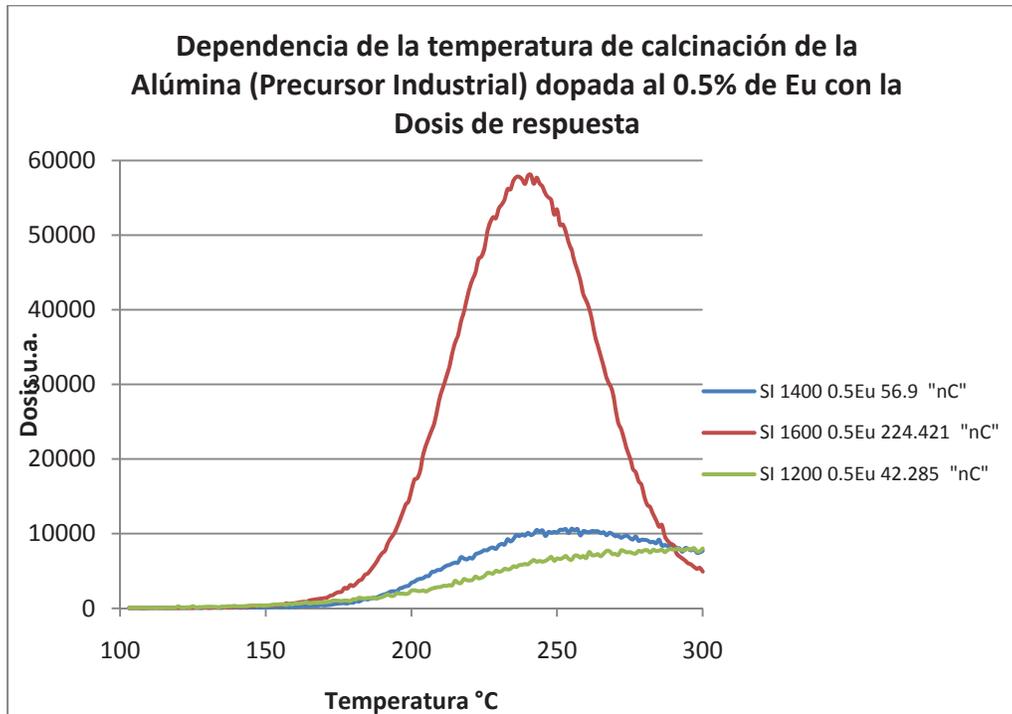


Figura 3.23 Curvas de brillo comparativas de alúmina dopada con 0.5% de europio calcinada a diferentes temperaturas.

Como se observa en la figura 3.23 la cual muestra el efecto de la temperatura de tratamiento respecto a la respuesta termoluminiscente, se puede ver que conforme se va incrementando la temperatura, se va definiendo la curva de brillo, y esto puede ser relacionado con el numero de defectos que van siendo eliminados al momento de la calcinación a diferentes temperaturas, o bien por las transiciones de fase que van ocurriendo en ese rango de temperaturas<sup>[43]</sup>.

Considerando las curvas de brillo mostradas en las irradiadas previamente a 100 cGy d, se obtuvieron los siguientes datos los cuales se resumen en la tabla 3.1, donde se muestran la intensidad la respuesta termoluminiscente de las muestras de alúmina sin dopar:

Tabla 3.1 Dosis de respuesta de alúmina sin dopar, obtenidas con precursores industrial y reactivo. (SI=Sulfato Industrial, SR=Sulfato Reactivo)

Sin Dopar				
Temperatura	Muestra	Dosis	Muestra	Dosis
1200	SI	197.332	SR	187.12
1400	SI	146.006	SR	147.219
1600	SI	48.998	SR	280.174

En la tabla 3.2 se muestra la dependencia de la respuesta TL de la alúmina en función del material dopante, en la figura 3.24 se observa que la intensidad de la respuesta de mayor dosis es para la muestra dopada a una concentración de 0.5%.

Tabla 3.2 Dosis de respuesta de alúmina dopadas, obtenidas con precursores industrial y reactivo. (SI=Sulfato Industrial, SR=Sulfato Reactivo)

Dopadas				
Temp	Muestra	Dosis	Muestra	Dosis
1200	SI 0.1	109.356	SR 0.1	84.328
1200	SI 0.5	42.285	SR 0.5	55.748
1200	SI 1.0	35.094	SR 1.0	50.616
1400	SI 0.1	85.461	SR 0.1	54.993
1400	SI 0.5	56.9	SR 0.5	96.342
1400	SI 1.0	309.738	SR 1.0	101.881
1600	SI 0.1	35.435	SR 0.1	72.507
1600	SI 0.5	224.421	SR 0.5	226.723
1600	SI 1.0	136.258	SR 1.0	241.464

Lo que se aprecia es que en el caso de las muestras que no están dopadas la dosis mayor se presenta a una temperatura de calcinación de 1200° C en el caso de la alúmina preparada a partir de sulfato de aluminio grado industrial y a 1600° C en el caso de la preparada a partir de sulfato de aluminio grado reactivo.

Mientras que para el caso de las muestras dopadas, la mayor dosis presentada en la alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio grado industrial fue con una concentración de 1.0% europio calcinada a 1400° C, a su vez que la mayor dosis de la alúmina obtenida de sulfato de aluminio grado reactivo fue con la de concentración de 1.0% pero calcinada a 1600° C. Resultando la siguiente variación:

Con base a estos resultados, y sabiendo a que temperatura de calcinación y concentración de dopante de la muestra es la que da mayor respuesta termoluminiscente se procedió con la irradiación a diferentes intensidades de

rayos gamma, las cuales fueron 100 cGy, 250 cGy y 500 cGy, teniéndose la siguientes tablas de referencia:

Tabla 3.3 Dosis de respuesta de alúmina dopada a 0.5%, obtenidas con precursor industrial.

Muestra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sulf Ind)	Calc. 1400 C	Dosis (nC)		
Concentración Dopante	Num. Identif.	1 Gy	2.5Gy	5Gy
0.5%	25	29.9075	509.6995	613.0525

Tabla 3.4 Dosis de respuesta de alúmina sin dopar, obtenidas con precursor reactivo.

Muestra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sulf Reac)	Calc. 1600 C	Dosis (nC)		
Concentración Dopante	Num. Identif.	1 Gy	2.5Gy	5Gy
1.0%	34	21.931	418.017	445.12

En la figura 3.24 se muestra la dependencia del material dopante en el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grado industrial. Donde se observa como se da un incremento en la respuesta luminiscente, a medida que se incrementa la cantidad de dopante sin embargo, se observa que disminuye cuando rebasa el 0.5% de dopante, Esto puede deberse a que mientras la concentración aumenta la fase alfa se retrasa en su formación, por lo que puede desfavorecer la respuesta luminiscente<sup>[42]</sup>.

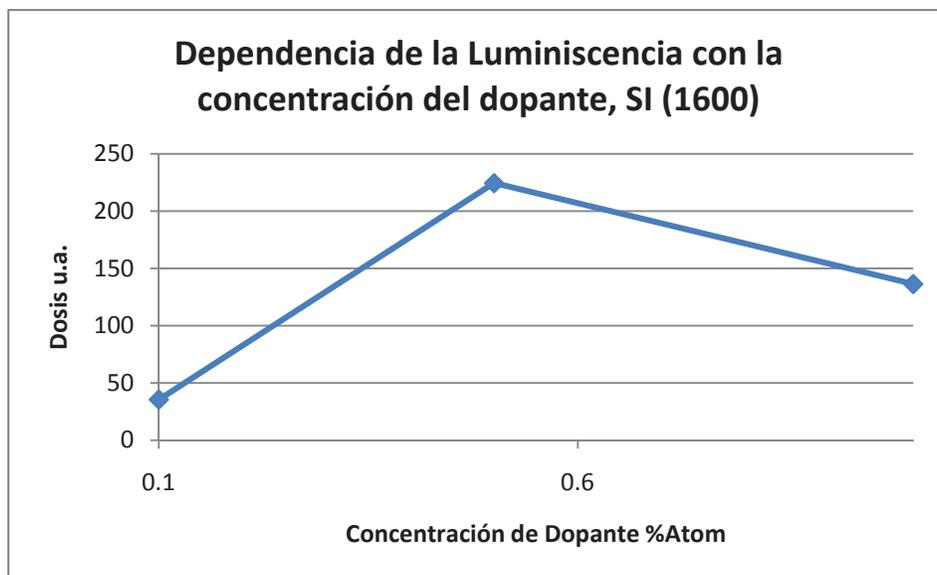


Figura 3.24. Dependencia de la concentración de dopante con la Respuesta Luminiscente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtenida a partir de sulfato de aluminio grado industrial, calcinada a 1600°C

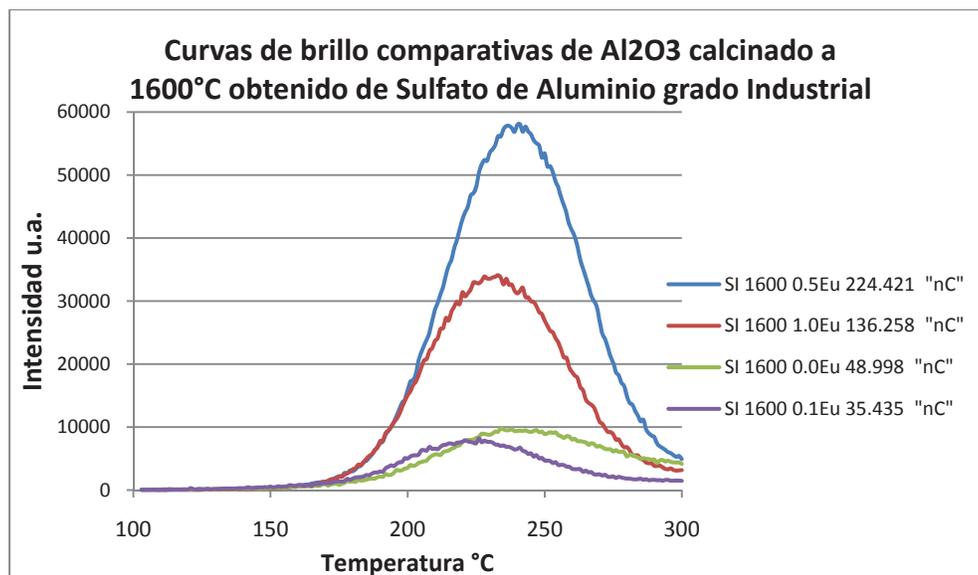


Figura 3.25. Curvas de Brillo de Alúmina dopada con diferentes concentraciones de Eu, calcinadas a 1600° C, obtenidas de materia prima grado industrial.

La figura 3.26 muestra la tendencia de la dosis de respuesta luminiscente cuando se aumenta la intensidad de la radiación a polvos de alúmina dopados con 0.5% de Europio, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado industrial

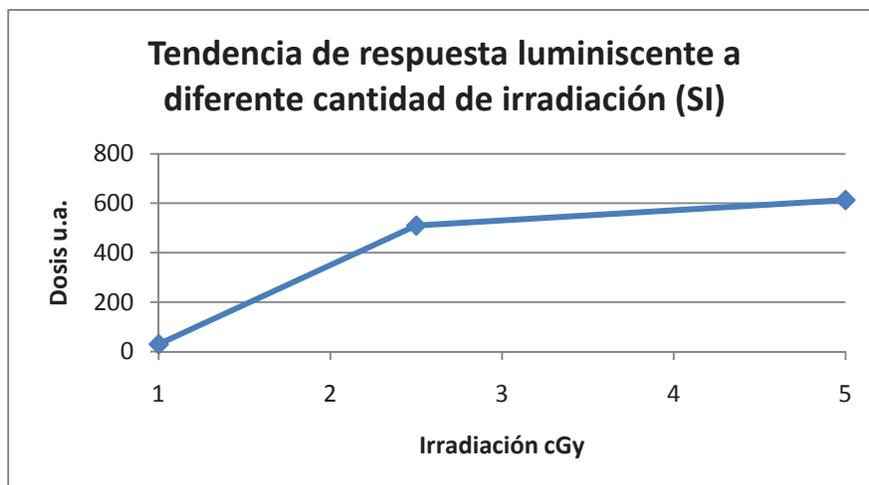


Figura 3.26 Dosis de respuesta de Alúmina obtenida a partir de Sulfato de Aluminio grado Industrial irradiada con diferentes dosis.

En la figura 3.27 se muestra la diferencia de las curvas de brillo de alúmina dopada y sin dopar obtenida a partir de sulfato de aluminio grado reactivo, de los polvos que tuvieron mayor dosis de respuesta.

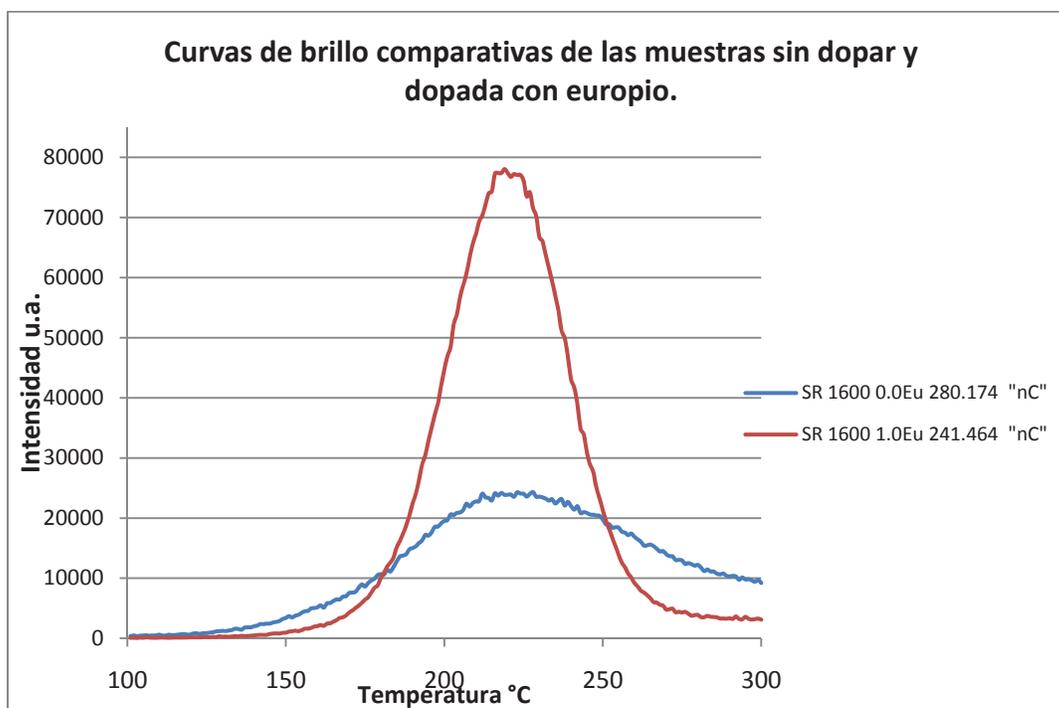


Figura 3.27 Comparacion de dosis de respuesta de alumina sin dopar y dopada, obtenida a partir de sulfato reactivo.

En las figuras 3.28 se muestra la dependencia de la temperatura de calcinacion y del material dopante en la alumina con precursor grado reactivo, en esta figura se observa que de igual manera, es necesaria mayor temperatura de calcinación para así mismo tener mas definición en las curvas de brillo.

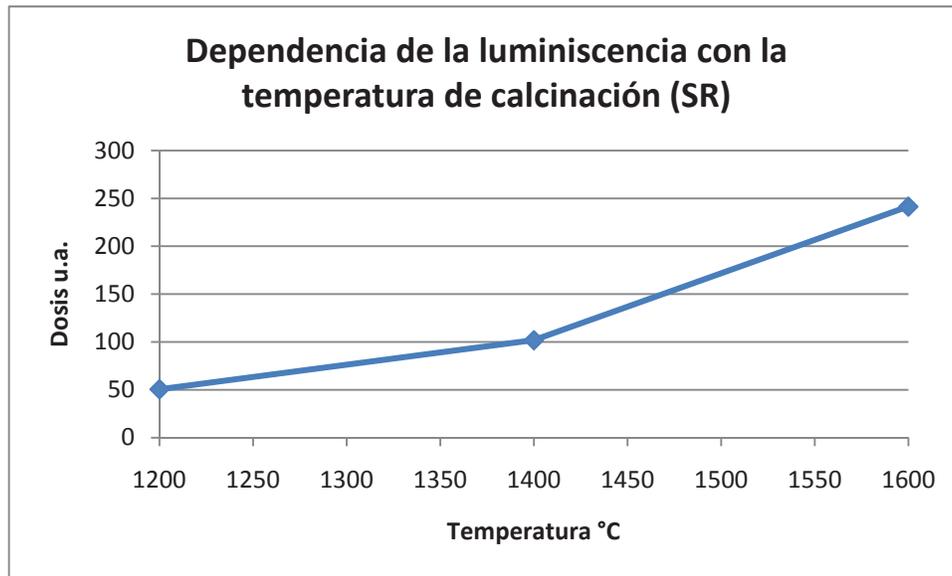


Figura 3.28 Dosis de respuesta de muestra dopada a 0.5% de Europio

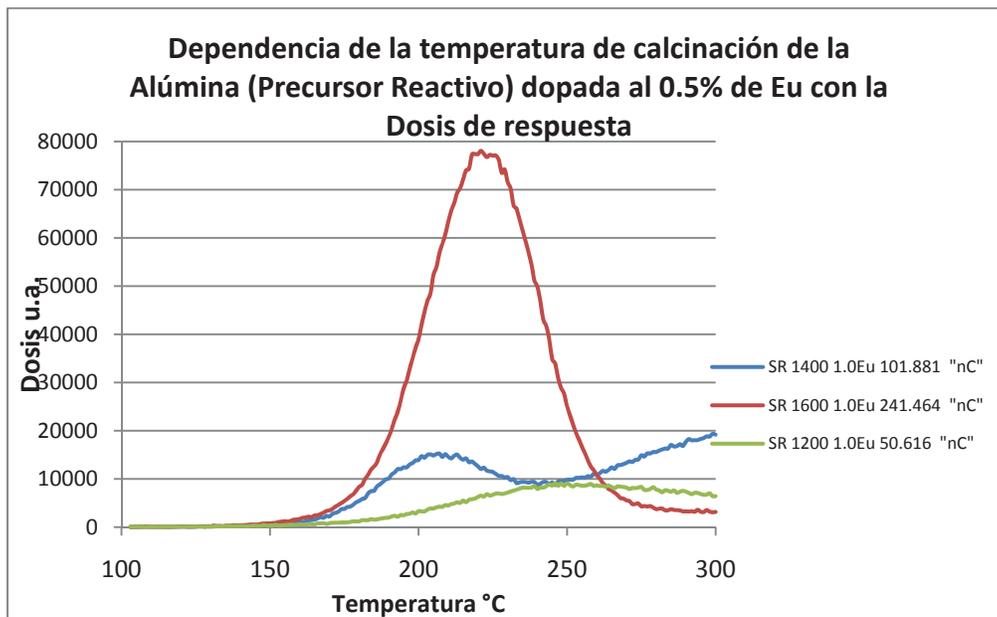


Figura 3.29 Curvas de brillo comparativas de alúmina dopada con 1.0% de europio calcinada a diferentes temperaturas.

En la Figura 3.29, se ilustra la tendencia de incrementar la respuesta termoluminiscente, sin embargo, se observa que pasando la concentración de 0.5% de dopante, se mantiene casi sin mayor cambio en la respuesta luminiscente, puede ser que a mas altas concentraciones el material presente menos presencia de fase alfa, por lo tanto la respuesta luminiscente no tenga mayor cambio.

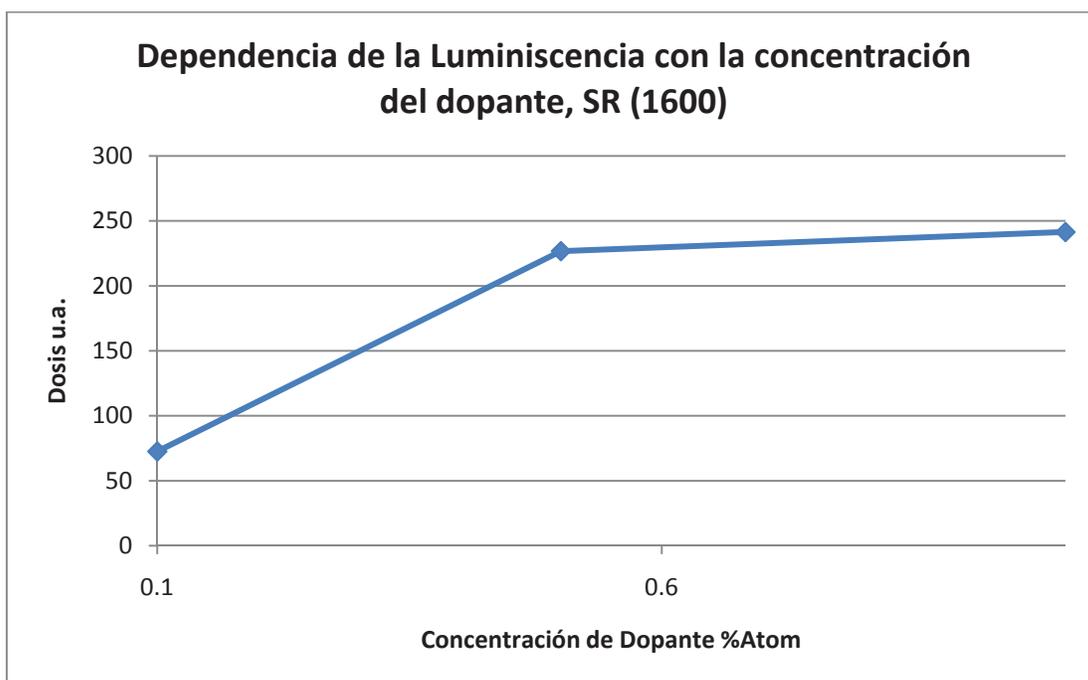


Figura 3.30 Dependencia de la concentración de dopante con la Respuesta Luminiscente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtenida a partir de sulfato de aluminio grado reactivo, calcinada a  $1600^\circ\text{C}$

En la figura 3.30 se muestra la dependencia del material dopante en el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grado reactivo. Donde se observa que a partir de 0.5% de europio, se da una posible saturación, debido a que no se ve mayor cambio entre 0.5 y 1.0% de europio.

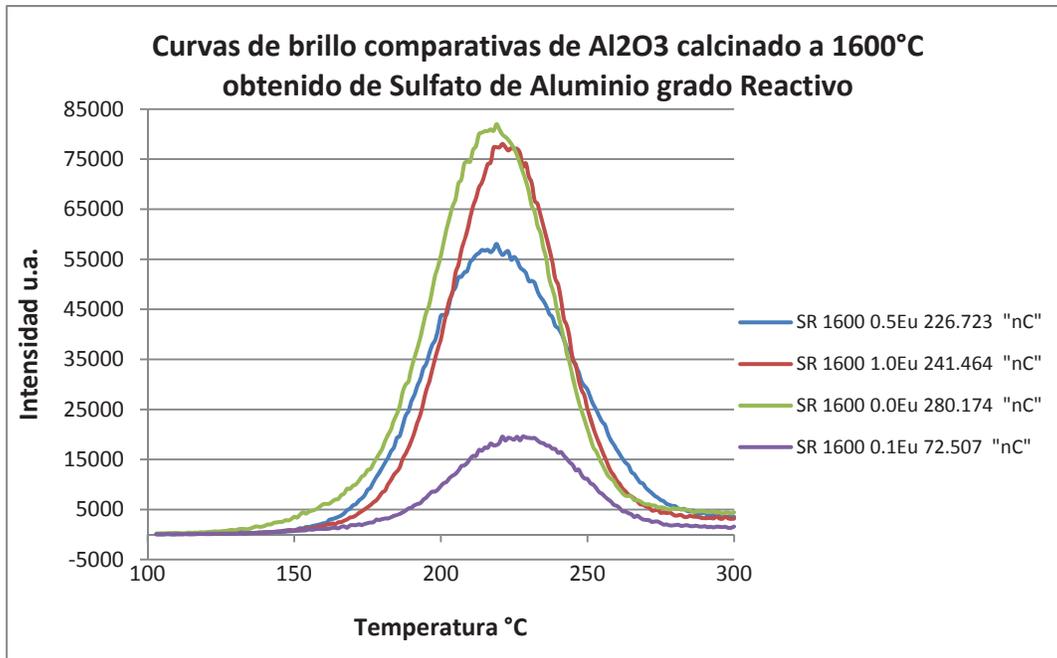


Figura 3.31 Respuesta Luminiscente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopada a diferentes concentraciones de europio, obtenida a partir de sulfato de aluminio grado reactivo, calcinada a 1600°C

En la figura 3.31, se muestra la tendencia de la dosis de respuesta luminiscente cuando se irradió a diferentes intensidades los polvos de alumina dopados con 1.0% de europio, calcinados a 1600° C, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado reactivo.

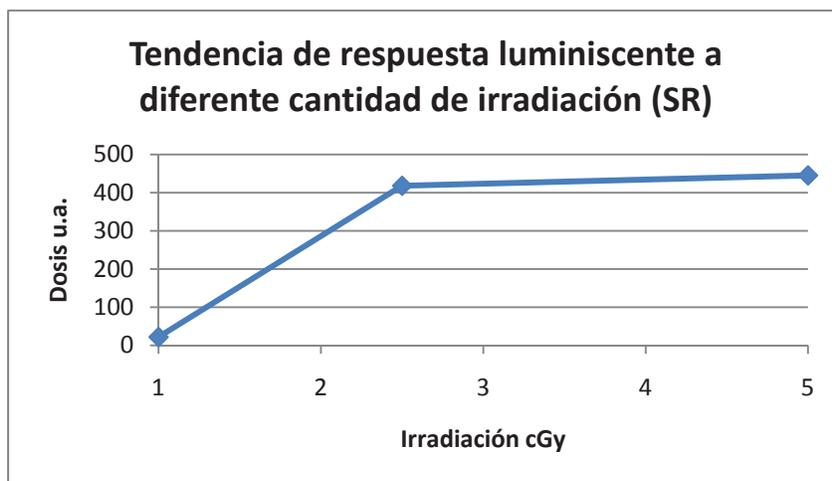


Figura 3.32 Dosis de respuesta de Alúmina obtenida a partir de Sulfato de Aluminio grado reactivo irradiada con diferentes dosis.

La figura 3.32 muestra la tendencia de la dosis de respuesta luminiscente cuando se aumenta la intensidad de la radiación a polvos de alúmina dopados con 1.0% de Europio, obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado industrial

## CAPITULO IV CONCLUSIONES

- Fue posible sintetizar alúmina dopada con europio mediante el método de obtención de Pseudoboehmita a partir de sulfato de aluminio grado industrial y reactivo, corroborándose esto con las comparaciones de los polvos sin dopar y dopados con europio, a sus diferentes concentraciones. Se observó que la síntesis fue llevada a cabo a sin mayor problema para los dos precursores usados, debido a que se trató de sulfato de aluminio únicamente de purzas diferentes, se pudo obtener de una manera eficiente pseudoboehmita.
- Se pudo observar de una manera significativa los efectos que provocó el dopante añadido en esta caso a una matriz de óxido de aluminio, observándose desde los resultados de Difracción de Rayos X y el posterior análisis de los polvos obtenidos mediante la ruta propuesta, pudiéndose comparar las respuestas luminiscentes del material a sus diferentes concentraciones, encontrando que la adición del dopante efectivamente aumenta la respuesta luminiscente, sin embargo esto no es tan notorio en el caso de los polvos calcinados a la temperatura de 1200° C, teniéndose en cuenta el retraso de la formación de la fase cristalina alfa, en el caso de los polvos que han sido dopados, siendo este un factor importante en la respuesta termoluminiscente. Se pudo comparar la diferencia entre los polvos obtenidos de precursores grado reactivo e industrial, para la cual se observó que para el caso de los polvos obtenidos a partir de sulfato de aluminio grado reactivo, los picos tienen mayor intensidad que los de precursores grado industrial, esto puede ser debido a las impurezas de éstos últimos que sean los que provoquen esta menor orientación de los planos de la alúmina al contrario de los polvos con precursores reactivos los cuales tienen menor cantidad de impurezas.

- Con base a las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, las diferencias microestructurales principales se dan en los polvos sin dopar y dopados, donde en el caso de los polvos dopados se mantienen calcinados 1200°C presentan menor tamaño de partícula, esto puede ser debido a la inhibición de la difusión hacia los bordes de grano a causa de la presencia de europio, sin embargo cuando se va incrementando la temperatura de calcinación se observa un mayor crecimiento de grano con relación a los polvos sin dopar, los cuales presentan comienzos de sinterización pero el crecimiento de grano no se ve incrementado como en el caso de los polvos dopados, esto debido a que como se tienen menores tamaños de partícula en los polvos dopados se cuenta con más área de contacto y por consiguiente se ve reflejado en un mayor grado de sinterización. En el caso de los polvos obtenidos a partir de sulfato industrial presentan un mayor tamaño de grano en los polvos dopados con 0.5% de europio, al contrario de los polvos con precursores grado reactivo donde se da un mayor crecimiento de grano para los polvos dopados con 1.0%.

- Con base a los resultados de fotoluminiscencia, se pudo observar que efectivamente mediante esta ruta de procesamiento se pudo integrar el europio en la matriz de la alúmina, corroborándose esto al hacer la comparación de los espectros de emisión de los polvos dopados y los no dopados, viéndose en el caso de los polvos no dopados, que no presentan los picos característicos de las bandas de emisión del europio, por lo cual se puede decir que la ruta propuesta resultó eficaz para la adición del europio a la alúmina.

- La revisión de los resultados de termoluminiscencia muestra que en el caso de los polvos obtenidos, independientemente de la materia prima de la que se haya partido, la dependencia que tienen con la temperatura de calcinación es importante debido a que se observa que a mayores

temperaturas se mejora la calidad de la respuesta luminiscente, resultando esto con picos más definidos y a su vez esto se traduce en trampas más definidas, se puede observar también que para el caso de este proyecto mediante la ruta de procesamiento propuesta, se obtiene un mejor resultado termoluminiscente a partir de la concentración de 0.5% de europio, en el caso de las muestras obtenidas a partir de sulfato de aluminio grado industrial inclusive baja la intensidad de respuesta luminiscente al incrementar la concentración a 1.0%, y en el caso de las muestras obtenidas a partir de sulfato reactivo, se mantiene una constancia presentándose en menor cambio en la respuesta luminiscente al incrementar la adición de europio, así pues se observa que esta ruta resulta efectiva para la preparación de polvos de alúmina dopados con europio, debido a que si se ve incrementada la respuesta luminiscente así como la definición de esta respuesta en cuanto a los polvos que no fueron dopados.

## PROPUESTAS DE TRABAJO FUTURO

- Como trabajo futuro se propone el análisis a profundidad de los cambios en los resultados de las pruebas de caracterización debido a las diferentes cantidades de dopante y temperaturas de calcinación. El estudio de la interacción del europio con la matriz alúmina.
- Así pues, se propone el uso de la ruta pero para continuar el estudio a diferentes y posiblemente mayores concentraciones de dopante.
- La calcinación de los polvos a tiempos más prolongados para ver el efecto que se tiene cuando estos se incrementan.
- Trabajar con la misma ruta de procesamiento pero variando ahora la tierra rara para ver los efectos con otros elementos.
- Implementar procesos de formado para obtener mayor área de contacto y, por lo tanto, mayor tamaño de grano para su análisis de respuesta luminiscente.

---

**REFERENCIAS**

1. Nikifor Rakov, Francisco E. Ramos, Gustavo Hirata and Mufei Xiao. "Strong Photoluminescence and Cathodoluminescence due f-f transitions in  $\text{Eu}^3$  doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders prepared by direct Combustion Synthesis and thin films deposited by laser Ablation" American Institute of Physics (2003)
2. W. M. Azevedo, G.B. de Oliveira, E.F. da Silva Jr., H.J. Khoury and E.F. Oliveira de Jesus. Radiation Protection Dosimetry. 119 (2006) 201-205
3. J. Azorín, A. Esparza, C. Falcony, T. Rivera, M. García and E. Martínez Radiation Protection Dosimetry. Nuclear Technology Publishing 100 (2002) 277-279.
4. Noburu Ichinose. "Introduction to Fine Ceramics" – Applications in Engineering. Jhon Wiley and Sons, 1987.
5. Eduardo A. Mari, "Los materiales Cerámicos", Librería y Editorial Alsina.
6. W. Richerson David, "Modern Ceramic Engineering Properties Processing and se in Desing; Mercel Dekker Inc. New York and Basel.
7. J. Zárate, G. Rosas and R. Pérez, "Structural Transformations of the Pseudoboehmite to  $\alpha$ -alumina", Aduances in Tecnology of Materials and Materials Proccessing Journal (ATM), Vol 7[2] 181-186 (2005).
8. Lisa C. Clein "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes", Center for Ceramics Research College of Engineering Rutgers. 1988.
9. C. Jeffrey Brinker, George W.Scherer "SOL-GEL SCIENCE", Academic Press, NY, 1990.
10. Walter H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Material", The American Ceramic Society, Special Publication No. 4, Westerville Ohio, (1998).
11. Jere H. Brophy, Robert M. Rose y John Wulff, "Ciencia II de los materiales", ED. LIMUSA, S.A., Inc. New York. 1984.
12. F. Thümmeler y R. Oberacker, "An introduction to powder metallurgy", The Institute of Materiales, London, 1993, pp. 181-185.

13. Suk-Joong L. Kang "Sintering, Densification, Grain, Growth & Microstructure". ED. Elsevier, 2005.
14. German, Randall M. "Sintering Theory and Practice". John Wiley & Sons, Inc. USA. 1996.
15. Karl Wefers, "Oxides and Hidroxides of Aluminium", Alcoa Laboratorie, Aluminium Company of America (1996).
16. Walter H. Gitzen, "Alumina as a ceramic Material", The American Ceramic Society, No. 4.
17. [www.monografias.com/trabajos35/alúmina](http://www.monografias.com/trabajos35/alúmina).
18. Jorge Fernández Chiti, "Diagnostico de Materiales Cerámicos", Ediciones Condorhuasi, 1986.
19. Alexander Chediak J., (1996) "Ceramic Engineers in the 21 st Century", The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 75, No. 1.
20. Journal of the Canadian Ceramic Society, Vol. 65, No. 1, pp 21-22, 1996.
21. Linsen B. G. "Estructura y Propiedades de los Absorbentes y Catalizadores", (traducción rusa), Edit. Mir., pp. 190 (1973).
22. J. Zarate, G. Rosas, y R. Perez, "Structural Transformations of the Pseudoboehmite to  $\alpha$ -alumina", Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal. ATM, Vol. 7 No. 2, 13-18 (2005).
23. R. Petrovic, S. Milonjic, V. Jokanovic, Lj. Kostic-Gvozdenovic, I. Petrovic-Prelevic, Dj. Janackovic, "Influence of syntesis parameters on the structure of boehmite sol particles", Powder Technology 133 (2003) 185-189.
24. Yiguang Wang, C Suryanarayana, and Linan An, "Phase Transformation in Nanometer-Sized  $\gamma$ -Alumina by Mechanical Milling", J. Am. Ceramic. Soc. 88 [3] 780-783 (2005).
25. Hung Chan Kao and Wen Chen Wei, "Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogeneous Transformation of  $\theta$ -alumina to  $\alpha$ -alumina", J. Am. Ceram. Soc., 83 [2] 362-68 (2000).

26. Kvashonskin V. I. et al., (1985), "Regularidades de la Sinterización y Control de la estructura porosa de los óxidos aluminio", *Kin. Kat.* Vol 26, No. 1, p. [214].
27. McLeod C. T., (1985), "Aluminas for to morrow's ceramics", *Ceramic Proceedings*, Sep.-Oct. p. 1233-1241.
28. Rouquerol J. Et. al., (1975), "Thermal de composition of gibbsite under low pressures Y. Formation of the boehmita phase", *J. of Catalysis*, Vol. 36, p. 99-110.
29. Krivoruchko O. P. et al., (1983). "Laws of formation of coprecipitated Al(III)-Cu(II) hydroxides". *Kinetika. Kataliz*; 24(2), p. 978-983.
30. R. Tertian y D. Papee, "Thermal & Hidrothermal Transformations of Alúmina", *J. Phys. Chem.*, 55, 341-353 (1958).
31. Seongtae Kwon y Gary L. Messing, "Sintering of Mixtures of Seeded Boehmite and Ultrafine  $\alpha$ -Alúmina", *J. Am Ceram Soc.*, 83 [1] 82-88 (2000).
32. Roger B. y Gary L. Messing, "Effect of Seeding and Water Vapor on the Nucleation and Growth of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [4] 825-32 (1999).
33. Martínez Rosales José Merced, "Caracterización de Oxihidróxidos de Aluminio obtenidos a partir del PROD del proceso U.G." Universidad de Guanajuato, Guanajuato, 1986, pp 15-43.
34. López W. X., "Three Methods to produce alumina from alunite", *Ligth Metals*. Vol 2, pp 49-58 (1977).
35. Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina y N.A. Koryabkina, "New Technology for Production of Spherical Alumina Supports for Fluidized Bed Combustion", *Catalysis Today* 47 (1999) 51-71.
36. Juárez M. H. y col., "Obtención de Pseudoboehmita a partir de Sulfato de Aluminio Comercial", Congreso Interamericano de Química Inorgánica de América del Norte, Guanajuato, Gto. (1993).
37. Tecnología de los materiales cerámicos. Juan Morales Güeto. Ed. Díaz Santos. (2005)
38. Donald R. Askeland. Ciencia e Ingeniería de los Materiales.

39. K. Mahechsh, P.S. Weng and C. Furetta. Thermoluminescence in Solids and its Applications. (1989)
40. Stewart C. Bushong. Manual de Radiología para Técnicos: Física, Biología y Protección Radiológica. Elsevier, España (2005)
41. Xavier Ortega Arambarú, Jaumé Jorba Bisbal. Radiaciones Ionizantes. Utilización y sus Riesgos. Ediciones UPC. (2000)
42. Vinicius S.M. de Barros, Walter M. de Azevedo, Helen J. Khoury, Pedro Linhares Filho. "Combustion Synthesis: A suitable method to prepare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped materials for thermoluminescent dosimetry" Elsevier (2008) 345-348.
43. A.E Esparza-García, M. García Hipólito, M.A. Aguilar Frutis and C. Falcony. "Cathodoluminescent and Photoluminescent Properties of Powders Doped with Eu". Physics of Solid State (2002)
44. A.E Esparza-García, M. García, C. Falcony. "Photoluminescent Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu thin film deposited by spray pyrolysis. Superficies de Vacío. (1999)
45. Nikifor Rakov, Glauco S. Maciel, Whualkuer Lozano B., and Cid B. de Araujo. "Europium Luminescence enhancement in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> powders prepared by Direct Combustion Synthesis" Journal of Applied Physics (2007)
46. Vicente José Esteve Cano. Metodo de Rietvelt.
47. William D. Callister. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Ed. Reverté. New York, USA (1996)
48. J.M. Manero Planella. "Metalografía". Vol 16. Univ. Politécnica de Cataluna. Ed. UPC (2005)
49. Hector Hernández Albañil, Edgar Espejo Mora. "Mecánica de Fractura y Análisis de Falla". Universidad Nacional de Colombia (2002)
50. Charles P. Poole, Frank J. Owens. "Introducción a la Nanotecnología". Ed. Reverté. (2007).
51. "Phase Equilibria Diagrams". Database Versión 3, Volumen 14:Oxides (2005)