



Universidad Michoacana de San
Nicolás de Hidalgo



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

SÍNTESIS DEL GARNET DE ÓXIDO DE ALUMINIO E ITRIO A
PARTIR DE PSEUDOBOEHMITA Y Y_2O_3 SECADOS Y
HOMOGENIZADOS POR PULVERIZACIÓN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

CLAUDIA ROBLEDO JIMÉNEZ

ASESOR INTERNO: Dr. Horacio González Rodríguez
ASESOR EXTERNO: Dr. Juan Zárate Medina

Morelia, Michoacán. Diciembre de 2008.



DEDICATORIAS

A mis padres Ma. Gpe. Fabiola Jiménez Merino y Jorge Robledo Quirino que siempre me han ofrecido su apoyo, cariño y compresión en el transcurso de mi vida.

A mis hermanos que de alguna manera contribuyeron para que ahora este en estas instancias.



AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer especialmente al Dr. Juan Gárate Medina y al Dr. Horacio González Rodríguez por sus valiosos consejos y críticas como asesores de este trabajo de tesis, por todo su apoyo, gracias.

A Héctor, Neftali, a la Sra. Vicky y a Sr. Francisco por su disposición y apoyo cuando lo necesité.

Al Instituto de Investigaciones Metallúrgicas, por permitirme trabajar y hacer uso de las instalaciones.

A mis amigas Andrea, Liz y Siloé por su apoyo durante la carrera profesional y la realización de este proyecto.

A Luis por estar a mi lado y demostrarme su cariño, apoyo y comprensión incondicional.



ÍNDICE

ÍNDICE	i
GLOSARIO.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	3
JUSTIFICACIÓN.....	5
OBJETIVOS.....	6
HIPÓTESIS.....	7

CAPITULO I. ANTECEDENTES

1.1 Los materiales cerámicos.....	8
1.2 Alúmina.....	9
1.3 Pseudoboehmita.....	10
1.4 Garnets.....	11
1.4.1 Estructura cristalina.....	11
1.4.2 Química del cristal.....	12
1.4.3 Propiedades de los garnets.....	13
1.4.4 Garnet de Itrio-Aluminio.....	13
1.4.4.1 Aplicaciones generales del YAG.....	14
1.4.5 Diagrama de fases del sistema $Al_2O_3-Y_2O_3$.....	15
1.5 Síntesis de polvos cerámicos.....	16
1.5.1 Técnicas de preparación de polvos a partir de soluciones.....	17
1.5.2 Secado.....	17
1.5.2.1 Evaporación del solvente.....	18
• <i>Secado por pulverización (“Spray Drying”)</i>	18
1.5.3 Producción de YAG mediante otras técnicas.....	20



1.6 Fotocatálisis.....	22
1.6.1 Fundamentos de los procesos fotocatalíticos.....	24
1.6.2 Fotocatálisis heterogénea.....	26
1.6.3 Fotocatalizadores más usados.....	26
1.6.4 Aplicaciones de la fotocatálisis.....	27

CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos de partida.....	29
2.2 Preparación de la solución precursora.....	29
2.3 Ruta de la Pseudoboehmita.....	29
2.4 Preparación del Sol-Gel.....	31
2.5 Secado por pulverización.....	33
2.6 Conformado en barras para la sinterización.....	35
2.7 Dilatometría.....	36
2.8 Tratamiento térmico de las barras.....	37
2.9 Caracterización de polvos y barras sinterizadas.....	37
• <i>Difracción de rayos X, DRX.....</i>	37
• <i>Microscopía electrónica de barrido, MEB.....</i>	37
• <i>Espectroscopía de energía dispersa, EED.....</i>	38
2.10 Determinación de algunas propiedades físicas del YAG.....	38
• <i>Densidad Aparente.....</i>	38
• <i>Densidad Verdadera.....</i>	40
• <i>Área Superficial Específica.....</i>	40
2.11 Determinación de propiedades mecánicas del YAG.....	41
• <i>Dureza Vicker's.....</i>	41
• <i>Módulo de Elasticidad (E).....</i>	42
2.12 Desempeño del YAG como material fotocatalítico.....	43
2.12.1 Preparación de las muestras.....	43
2.12.2 Prueba en reacción de degradación de azul de metileno.....	44
2.12.3 Determinación la Velocidad de Reacción.....	45

**CAPITULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

<i>3.1 Caracterización de materia prima</i>	47
<i>3.2 Caracterización de los polvos y barras sinterizadas</i>	48
<i>3.2.1 Resultados del análisis termodilatométrico</i>	48
<i>3.2.2 Resultados de DRX</i>	50
<i>3.2.2.1 Pseudoboehmita</i>	50
<i>3.2.2.2 Muestras sinterizadas</i>	51
<i>3.2.3 Resultados de MEB</i>	53
<i>3.2.3.1 Muestras del “Spray Dryer”</i>	53
<i>3.2.3.2 Muestras sinterizadas</i>	54
<i>3.2.4 Mapeo de muestras sinterizadas</i>	57
<i>3.2.5 Resultados de EED</i>	58
<i>3.3 Determinación de algunas propiedades físicas y mecánicas del YAG</i>	61
<i>3.3.1 Densidad Aparente</i>	61
<i>3.3.2 Densidad Verdadera</i>	62
<i>3.3.3 Resultados de Área Superficial</i>	63
<i>3.4 Determinación de propiedades mecánicas del YAG</i>	64
<i>3.4.1 Dureza Vicker's</i>	64
<i>3.4.2 Módulo de elasticidad</i>	65
<i>3.5 Desempeño del YAG como material fotocatalítico</i>	66
<i>3.5.1 Prueba en reacción de degradación de azul de metileno</i>	66
<i>3.5.2 Determinación de la velocidad de reacción, r_a</i>	70
<i>3.6 Estimado de costos de materias primas</i>	73
 CONCLUSIONES	74
 RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS	75
 BIBLIOGRAFÍA	76



GLOSARIO

Absorbancia. Grado de absorción de la luz o de otra energía radiante a su paso a través de un medio.

Alúmina. Se le llama así al óxido de aluminio (Al_2O_3). Es un material cerámico muy versátil, sus propiedades la hacen especialmente apta para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico, además de su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos. Junto con la sílice, es el ingrediente más importante en la constitución de las arcillas y los barnices, impariéndoles resistencia y aumentando su temperatura de maduración.

Autoclave. Dispositivo que sirve para esterilizar material de laboratorio, utilizando vapor de agua a alta presión (103 KPa) y temperatura (121° C), de esta manera coagula las proteínas de los microorganismos.

Banda de valencia. En la teoría de sólidos, se denomina así al más alto de los intervalos de energías electrónicas (o bandas) que se encuentra ocupado por los electrones en el cero absoluto.

Banda de conducción. Es el intervalo de energías electrónicas que, estando por encima de la banda de valencia, permite a los electrones sufrir aceleraciones por la presencia de un campo eléctrico extremo y, por tanto, permite la presencia de corrientes eléctricas.

“Band gap”. También conocida como banda prohibida o ancho de banda óptico, es la zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, esto es, entre grupos de estados de energía llenos (banda de valencia) y estados de energía vacíos (banda de conducción). Del valor de este ancho de banda óptico dependen las características electrónicas de un material.



Caracterización. Se refiere al establecimiento de características de un material determinado a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc.

Cerámicos dieléctricos. Materiales cerámicos con propiedad de polarizarse ante la acción de un campo eléctrico.

Cerámicos pizoeléctricos. Materiales cerámicos que se caracterizan por su capacidad de hacer aparecer cargas eléctricas en su superficie al ser sometidas a un esfuerzo, e inversamente, a deformarse al ser sometidas a una diferencia de potencial.

Coloide. Un coloide es una sustancia que consiste de un medio homogéneo y de partículas dispersas en determinado medio, dicha fase dispersada es tan pequeña (~1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones son dominadas por fuerzas de rango corto, como las de Van der Waals y cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es bastante pequeña y exhibe movimiento Browniano, un camino hecho al azar por el momentum impartido por colisiones con moléculas del medio suspendido.

Corrosión. Desgaste total o parcial que disuelve o ablanda cualquier sustancia por reacción química o electroquímica con el medio ambiente.

Densidad aparente. Magnitud referida a la cantidad de masa contenida en un determinado volumen considerando la porosidad del material.

Densidad verdadera. Es la magnitud que toma en cuenta sólo la cantidad de masa de la muestra por unidad de volumen, sin considerar porosidades.

Éter. Grupo funcional del tipo R-O-'R, en donde R y R' son grupos que contienen átomos de carbono. Suelen ser bastante estables, no reaccionan fácilmente.

Eutético. Se le dice así a la mezcla de sustancias en proporciones tales que tienen punto de fusión más bajo que el que poseen dichas sustancias por separado, y que una mezcla con cualquier otra porción de las mismas.

Fotocatálisis. Una reacción fotocatalítica que involucra absorción de luz por un catalizador o por un sustrato.



Garnet. También conocido como granate, es el término mineralógico que reciben algunos óxidos complejos que presentan una estructura cristalográfica cúbica que consiste en un enrejado 3D constituido por octaedros y tetraedros, en que cada octaedro está unido a otros seis a través de tetraedros que comparten vértices.

Indentación. Huella que se produce durante una prueba de dureza al aplicar una carga sobre un material frágil a través de un indentador Vicker's.

Morfología. Descripción del relieve de una superficie.

pH. Llamado potencial hidrógeno, es una medida de acidez o basicidad de una solución. Es la concentración de iones o cationes de hidrógeno (H^+) presentes en determinada sustancia.

Pirolisis. Descomposición química de materia orgánica causada por el calentamiento en ausencia de oxígeno u otros reactivos.

Pseudoboehmita. Nombre que también recibe un sol de óxido hidratado de aluminio ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$ donde $1 < x < 2$), que es un precursor que sirve de materia prima para la obtención de alúmina.

Rayos UV. Denominada también radiación ultravioleta, es la radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 400 nm y los 15 nm. Su nombre proviene de que su rango empieza desde longitudes de onda más cortas de lo que los humanos identificamos como el color violeta.

Reología. Parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir.

Secado por aspersión. También conocida como secado por pulverización o “spray drying” (en inglés), es una técnica de secado que efectúa la transformación de un fluido en un material sólido, atomizándolo en forma de gotas minúsculas en un medio de secado caliente.

Semiconductor. En fotocatálisis, son materiales que tienen la capacidad de adsorber simultáneamente dos reactantes, los cuales pueden ser reducidos y oxidados por una



activación fotónica a través de una eficiente absorción que viene determinada por la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción.

Sinterización. Es un proceso que convierte polvos fundidos en sólidos. Es el tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para incrementar la fuerza y resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre partículas.

Síntesis. Es el proceso de obtener compuestos químicos a partir de sustancias más simples. El objetivo principal, a parte de producir nuevas sustancias químicas, es el desarrollo de métodos más económicos y eficientes para sintetizar sustancias naturales y artificiales ya conocidas.

Sol-gel. Procesamiento que se encuentra entre las nuevas tecnologías de desarrollo más rápido para la fabricación de vidrios y cerámicas, que permite la formación de partículas uniformes y finas de alta pureza a temperaturas relativamente bajas.

“Spray dryer”. Equipo de secado, que trabaja en base a la técnica de secado por aspersión.

Tenacidad. Es la resistencia que opone un material a ser roto, molido, doblado o desgarrado, siendo una medida de cohesión.

Viscosidad. Propiedad de un fluido que tiende a oponerse a su flujo cuando se le aplica una fuerza.

YAG. También conocido como garnet de itrio-aluminio ($Y_3Al_5O_{12}$), es un material cerámico ampliamente usado en la producción de sistemas láser en estado sólido, entre otras aplicaciones.

YAM. O $Y_4Al_2O_9$, Por su nombre en inglés Yttrium Aluminum Monoclinic, es una fase intermedia que se presenta en la síntesis de YAG.

YAP. Fase metaestable que se presenta en algunos métodos de la síntesis de YAG, denominado en inglés yttrium aluminum perovskite, $YAlO_3$.



ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

Figura (1). Sitios <i>a</i> , <i>c</i> y <i>d</i> en la estructura de los garnets. Los átomos más oscuros ocupan los sitios <i>a</i> y <i>d</i> , y corresponden a los átomos más pequeños. Las posiciones <i>c</i> son ocupadas por átomos más grandes, denotados en color gris en esta figura.....	12
Figura (2). Celda unitaria del garnet de itrio-aluminio. Los átomos de oxígeno se encuentran en color azul, los átomos de aluminio en rojo y amarillo, el itrio en verde.....	13
Figura (3). Diagrama de fases del sistema $Al_2O_3-Y_2O_3$	16
Figura (4). Formación de aglomerados en el secado por pulverización.....	19
Figura (5). Representación esquemática de una partícula fotocatalítica.....	24

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura (6). Diagrama de flujo de la ruta experimental utilizada en la Primera Etapa.....	28
Figura (7). Equipo montado para producir pseudoboehmita.....	30
Figura (8). Solución de nitrato de itrio en el momento de la reacción.....	32
Figura (9). Diagrama del equipo de secado.....	34
Figura (10). Fotografía del “Spray Dryer” trabajando.....	35
Figura (11). Formación de barras en la prensa hidrostática.....	36
Figura (12). Dilatómetro diferencial THETA INSTRUMENTS.....	37
Figura (13). Determinación del peso sumergido de la muestra.....	39
Figura (14). Determinación del peso saturado de la muestra.....	39
Figura (15). Geometría y posición del indentador en la prueba Vicker’s.....	41
Figura (16). Ilustración del experimento para determinar el módulo de elasticidad.....	42
Figura (17). Reacción de descomposición del azul de metileno.....	43

**CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Figura (18). Patrón de DRX para el Al_2O_3 grado industrial.....	47
Figura (19). Tabla de base de datos de DRX para el sulfato de aluminio.....	48
Figura (20). Análisis termodilatométrico de polvos de YAG.....	49
Figura (21). Dilatograma de pseudoboehmita tomado del artículo de J. Zárate et.al.....	50
Figura (22). Difractogramas de DRX de polvos de pseudoboehmita.....	51
Figura (23). Difractogramas de DRX de las muestras sinterizadas A, B y C a a)1450°C y b)1550°C.....	52
Figura (24) Micrografía de polvos obtenidos del “Spray Dryer” a un aumento de 5000X.....	53
Figura (25). Micrografías de superficies fracturadas de muestras – MEB aumento 250 X (a) A1450, (b) A1550, (c) B1450, (d) B1550, (e) C1450, y (f) C1550.....	55
Figura (26). Micrografías de superficies fracturadas de muestras – MEB aumento 1000 X (a) A1450, (b) A1550, (c) B1450, (d) B1550, (e) C1450, y (f) C1550.....	56
Figura (27). Micrografías de MEB de muestras sinterizadas B a: (a) 1450°C y (b) 1550°C.....	57
Figura (28). Resultados con aumento 2500 X: (a) micrografía de muestra sinterizada B1450 que presenta fase YAG, (b) mapeo de la misma muestra, (c) patrón de mapeo de Al, (d) patrón de mapeo de Y, (e) patrón de mapeo de O.....	59
Figura (29). Espectros de los análisis de EED para muestras sinterizadas (a) A1450, (b) B1450, y (c) C1450.....	60
Figura (30). Celdas con solución de azul de metileno con catalizador y sin catalizador e irradiadas a $200\times100\mu J/cm^2$ por 5 minutos.....	67
Figura (31). Espectros de la solución de azul de metileno ($10\mu mol/lt$) sin irradiar, e irradiada a 3 minutos, con una intensidad de $200\times100\mu J/cm^2$ sin catalizador y con catalizador (A1450).....	68
Figura (32). Espectros de la solución de azul de metileno ($10\mu mol/lt$) sin irradiar, e irradiada 5 minutos con una intensidad de $200\times100\mu J/cm^2$ sin catalizador y con catalizador (A1450).....	68
Figura (33). Espectros de la solución de azul de metileno ($10\mu mol/lt$) sin irradiar, e irradiada a 10 minutos, con una intensidad de $200\times100\mu J/cm^2$ sin catalizador y con catalizador (A1450).....	69



ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura (34).** Gráfico de $\ln(Ca_0/Ca)$ vs. Tiempo para la reacción de azul de metileno en presencia de catalizador y sin catalizador..... 71
- Figura (35).** Gráfico de r_a vs. Concentración de la reacción de azul de metileno con catalizador y sin catalizador..... 72



ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

Tabla (1). <i>Propiedades del garnet de itrio-aluminio.....</i>	14
--	----

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla (2). <i>Muestras a diferentes composiciones que se manejaron en el proyecto.....</i>	31
Tabla (3). <i>Cantidades ocupadas para la solución de nitrato de itrio.....</i>	32
Tabla (4). <i>Cantidades de reactivos ocupadas para la preparación de las suspensiones.....</i>	33
Tabla (5). <i>Tabla de experimentos.....</i>	44

CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla (6). <i>Relación de Al/Y en diferentes etapas.....</i>	61
Tabla (7). <i>Tabla de resultados para el cálculo de la densidad aparente.....</i>	62
Tabla (8). <i>Tabla de resultados para el cálculo de la densidad verdadera.....</i>	63
Tabla (9). <i>Resultados de área superficial promedio.....</i>	64
Tabla (10). <i>Resultados de dureza Vicker's.....</i>	65
Tabla (11). <i>Resultados de pruebas para Módulo de Elasticidad.....</i>	65
Tabla (12). <i>Valores finales de Elasticidad.....</i>	66
Tabla (13). <i>Datos para el cálculo del Orden de Reacción por método gráfico.....</i>	70
Tabla (14). <i>Constantes de rapidez de reacción k_1.....</i>	71
Tabla (15). <i>Datos para el cálculo de la Velocidad de Reacción.....</i>	72
Tabla (16). <i>Resultados de costos de materias primas.....</i>	73



RESUMEN

“SÍNTESIS DEL GARNET DE ÓXIDO DE ALUMINIO E ITRIO A PARTIR DE PSEUDOBOEHMITA Y Y_2O_3 SECADOS Y HOMOGENIZADOS POR PULVERIZACIÓN”

En el presente trabajo se propone una ruta simple de obtención de la fase YAG a partir de Sulfato de Aluminio grado industrial, usando la ruta de obtención de Pseudoboehmita (PB), como precursor de la alúmina y una Sal de Itrio (Nitrato de Itrio). Existen gran variedad de métodos para la síntesis de YAG, como el mezclado convencional de polvos o bien métodos mediante vía húmeda (sol-gel). Con la finalidad de reducir el tiempo de procesamiento, así como la temperatura de cristalización de la fase YAG, se ha empleado el secado mediante pulverización. Los polvos resultantes, son principalmente esféricos, con un diámetro aproximado de 2 μm .

La temperatura de formación de la fase YAG se presenta a partir de los 1100° C de acuerdo a los análisis termodilatométricos y de difracción de rayos X, por lo que llegando a las temperaturas de 1450° C y 1550° C no hay presencia de fases intermedias, por lo que el YAG se encuentra totalmente puro.

Mediante la determinación de las propiedades físicas en muestras compactadas en forma de barras, se encontró que las muestras sinterizadas presentan densidad aparente de 2.53 g/cm^3 y densidad verdadera de 3.8 g/cm^3 . También fueron determinadas algunas propiedades mecánicas como es el caso del módulo de elasticidad de alrededor de 50 GPa, y la dureza, de aproximadamente de 160 HV_{500} , valores que se ven incrementados debido al proceso de sinterización a que se sometieron.

Estos valores de las propiedades podrán servir en trabajos futuros, como datos comparativos con otros materiales YAG obtenidos por diferentes métodos.



RESUMEN

Adicionalmente se estudió el uso potencial de este material en la reacción fotocatalítica de descomposición del azul de metileno, donde se observó que la presencia del YAG incrementó la velocidad de reacción haciendo que el color característico del colorante desapareciera en un tiempo menor en comparación a aquellas pruebas donde no hubo catalizador.



INTRODUCCIÓN

El Garnet de Itrio y Aluminio (Yttrium Aluminum Garnet), es ampliamente usado en la producción de sistemas láser en estado sólido, en recubrimientos de dispositivos electrónicos, como fósforo o sustancia fluorescente para tubos de rayos catódicos, y últimamente se ha considerado como un buen material para aplicaciones estructurales a elevadas temperaturas, como refuerzo de matrices cerámicas, principalmente alúmina y en la producción de fibras^[1]. Estas aplicaciones están íntimamente relacionadas con sus propiedades ópticas, estabilidad química a elevadas temperaturas, buena resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas.

Existen varios métodos para obtener YAG, entre ellos pueden mencionarse el método tradicional de mezclado de polvos y algunos más complicados como el sol-gel, del cual se obtienen polvos muy finos, el inconveniente es que se presenta la fase intermedia $YAlO_3$ (denominada en inglés yttrium aluminum perovskite, YAP) durante el tratamiento térmico de cristalización, que desaparece hasta aproximadamente 1000° C. Otro de los métodos más utilizados es la precipitación homogénea, el procedimiento es simple, el agente precipitante se genera de manera uniforme mediante un tratamiento térmico, generando núcleos para la posterior precipitación, sin embargo, lo más complicado radica en evitar segregaciones de los componentes, una vez que se tienen los precipitados se realizan varios lavados subsecuentes, que consumen bastante tiempo. En la etapa de calcinación aparecen dos o tres fases intermedias, obteniendo la fase YAG pura cuando se alcanzan los 1100° C.^[2]

En el presente trabajo, se propone una ruta rápida y sencilla de obtención de la fase YAG con un ahorro considerable de tiempo de procesamiento, utilizando el secado por pulverización, donde los componentes en solución tienen el más alto grado de dispersión, y en el momento de secado instantáneo de cada una de las gotas formadas se evita la segregación de los componentes, manteniendo un alto grado de pureza de los polvos obtenidos y una distribución homogénea de tamaño de los aglomerados para su posterior calcinación.



INTRODUCCIÓN

Posteriormente, las muestras sinterizadas son caracterizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Energía Dispersa (EED) y Difracción de Rayos X (DRX). Para probar una de sus propiedades funcionales como posibles catalizadores, las muestras sinterizadas se probaron en la reacción de descomposición de azul de metileno.



JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de nuevos materiales es un campo de gran importancia en la actualidad ya que muchos de estos productos se utilizan a nivel industrial para la manufactura de diversos equipos, componentes electrónicos, recubrimientos, etc. La síntesis de diversos materiales todavía resulta costosa y en ocasiones difícil, debido a que requiere condiciones especiales y materias primas caras. Por esta razón es de suma importancia desarrollar métodos de síntesis alternos que resulten fáciles de llevar acabo y económicos.

En este sentido y con el afán de colaborar en el mejoramiento de las rutas de síntesis de nuevos materiales para el aprovechamiento óptimo de los recursos, el presente proyecto propone una ruta sencilla para la síntesis del material cerámico nanométrico YAG (Garnet de Itrio y Aluminio), partiendo de un polvo precursor de alúmina grado industrial (sulfato de aluminio), que es mucho más económico que el material precursor grado reactivo que usualmente se usa en la mayoría de las rutas propuestas, haciendo uso de la ruta de la pseudoboehmita y el método de secado por aspersión.



OBJETIVOS

General

El objetivo general de este proyecto de tesis es sintetizar el garnet de óxido de aluminio e itrio (YAG) a partir de pseudoboehmita y una sal de itrio, usando como medio de secado y homogenizado un equipo de secado por pulverización y para el conformado en barras, un prensado biaxial.

Específicos

- Sintetizar polvos de YAG, por una ruta rápida y económica, a partir de pseudoboehmita y óxido de itrio como precursor de la sal de itrio, utilizando un proceso de secado por pulverización y tratamiento térmico para la cristalización.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas del material y estudiar su desempeño como material fotocatalítico en la reacción de descomposición del azul de metileno.



HIPÓTESIS

A partir de pseudoboehmita y óxido de itrio como precursor de la sal de itrio y utilizando un proceso de secado por pulverización y tratamiento térmico para la cristalización, será posible obtener el garnet de óxidos de aluminio e itrio (YAG) cerca de los 1100° C, temperatura a la que normalmente aparece la fase, y se espera que a las temperaturas de 1450° C y 1550° C a que se trabajará en esta tesis, posiblemente se obtendrá una fase pura YAG.



CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Los materiales cerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos. Presentan una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas debido a sus enlaces iónicos o covalentes (dureza, fragilidad, un alto punto de fusión, baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad química y térmica, y elevada resistencia a la compresión). Sin embargo, a veces constituyen un enigma, pues aunque son frágiles, algunos compuestos con matriz cerámica tienen valores de tenacidad a la fractura superiores a los de algunos metales. También son buenos aislantes eléctricos y térmicos, y tienen conductividades térmicas parecidas a las de los metales.^[3]

Según su aplicación, los materiales cerámicos se pueden clasificar de la siguiente manera:

- *Cerámicos estructurales*: son los que sustituyen a otros materiales que forman parte de estructuras mecánicas o que están sometidas a esfuerzos térmicos o de fatiga, o a ataques químicos o a ambientes corrosivos. Se trata de materiales inorgánicos no metálicos de estructura heterogénea compuesta por diversos materiales cristalinos. Estos materiales tienen propiedades únicas en cuanto a la combinación de resistencia a los esfuerzos mecánicos y a las altas temperaturas. Por ejemplo: la alúmina, circonia, y materiales compuestos entre otros.
- *Cerámicos funcionales*: lo constituyen una gran variedad de materiales entre los cuales están las cerámicas dieléctricas (tienen la propiedad de polarizarse ante la acción de un campo eléctrico), las cerámicas semiconductoras (están formadas por un componente fundamental de tipo óxido y determinados aditivos que las hacen semiconductoras a la corriente eléctrica) y las cerámicas piezoelectricas (se caracterizan por su capacidad de



hacer aparecer cargas eléctricas en su superficie al ser sometidas a un esfuerzo, e inversamente, a deformarse al ser sometidas a una diferencia de potencial).

Durante los últimos años, los científicos e ingenieros han adquirido mucho más conocimiento de los materiales cerámicos y de su procesamiento. También, han establecido que la naturaleza de los minerales puede ser refinada o sinterizar nuevas composiciones para obtener propiedades únicas. Los materiales de la cerámica avanzada son de alta calidad en composición, pureza y estructura controlada, obteniéndolos al someter a los minerales correspondientes a sofisticados tratamientos de concentración y purificación, lo que los hace adecuados para servir a las diferentes necesidades y aplicaciones.

1.2 Alúmina

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.

En cuanto a la obtención de alúmina (Al_2O_3), la industria emplea el proceso Bayer para producir alúmina a partir de la bauxita. En este proceso, la bauxita es lavada, pulverizada y disuelta en sosa cáustica (hidróxido de sodio) a alta presión y temperatura; el líquido resultante contiene una solución de aluminato de sodio y residuos de bauxita que contienen hierro, silicio, y titanio. Estos residuos se van depositando gradualmente en el fondo del tanque y luego son eliminados. Se los conoce comúnmente como "barro rojo". La solución de aluminato de sodio clarificada es bombeada dentro de un enorme tanque llamado precipitador. Se añaden finas partículas de alúmina con el fin de inducir la precipitación de partículas de alúmina puras (proceso de siembra), una vez que el líquido se enfriá. Las partículas se depositan en el fondo del tanque, se remueven y luego son sometidas a 1100°C en un horno o calcinador, a fin de eliminar el agua que contienen, producto de la cristalización. El resultado es un polvo blanco, alúmina pura. La sosa cáustica es devuelta al comienzo del proceso y usada nuevamente.

Los usos industriales de la alúmina son diversos dentro de los que se encuentran la desecación de gases, servir de soporte a catalizadores, o catalizar diferentes reacciones



químicas (hidrodesulfuración, cracking, reformación e isomerización de hidrocarburos del petróleo, entre otras), también se ha observado que la alúmina es un medio de remoción muy efectivo de ciertos elementos presentes en trazas en los gases y en los líquidos, sin embargo se han encontrado diferencias muy grandes en la capacidad de remoción entre distintas marcas comerciales.^[4]

1.3 *Pseudoboehmita*

El oxihidróxido de aluminio con fórmula general: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 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.^[5] Así, la pseudoboehmita es un precursor común para las alúminas de transición y para α -alúmina. Se define como un compuesto boehmítico pobremente cristalizado que recibe el nombre genérico de pseudoboehmita, boehmita gelatinosa, boehmita cristalina, boehmita microcristalina o boehmita fibrosa.^[6,7]

La pseudoboehmita es un precursor que sirve de materia prima para la obtención de alúmina, que tiene una superficie específica desarrollada de más de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, en tanto que en los hidróxidos ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tienen unos cuantos metros cuadrados por gramo.^[8,6,7]

Las dispersiones coloidales de partículas de bohemita con una estrecha distribución de tamaño de partícula, tienen algunas aplicaciones en absorbentes, catalizadores y en la producción de polvos de alúmina, control de polución, 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, deposición electroforética, etc.^[9]



1.4 Garnets

Son compuestos, normalmente óxidos complejos, que se denominan de esa manera (garnet o granate) porque presentan una estructura cristalográfica cúbica que consiste en un enrejado 3D constituido, en su mayoría, por octaedros y tetraedros, y cada octaedro está unido a otros seis a través de tetraedros que comparten vértices.

1.4.1 Estructura cristalina

La determinación de la estructura garnet se realizó en 1926 por Menzer^[10], posteriormente, se realizaron una serie de trabajos sobre el refinamiento de la estructura en cristales sintetizados de YIG (Ytrium Iron Garnet) ^[10]. El grupo espacial que representa a los garnets es el Ia3d (230) y cuya fórmula general es $\{C_3\}[A_2](D_3)O_{12}$, donde O representa los átomos o iones de oxígeno, A, C y D representan cationes. En la celda unitaria se encuentran ocho moléculas, lo que significa que existen varios átomos por punto de red. Los átomos de oxígeno se encuentran localizados en posiciones denominadas “h”, existiendo 96 posiciones por celda unitaria y la simetría que guardan es -1. Los sitios de los cationes se clasifican en tres tipos^[10]:

- 1) Sitios tetraédricos – también se denominan posiciones “d” y cada uno de estos sitios está rodeado de cuatro sitios “h” formando un tetraedro (Figura 1). Existen 24 posiciones “d” en la celda y cada una de estas posiciones tiene la simetría -4(S4).
- 2) Posiciones octaédricas – cada posición octaédrica o posición “a” se encuentra rodeada por seis sitios “h” para construir un octaedro, existen 16 de estos sitios en la celda, y contienen la simetría -3(S6).
- 3) Sitios dodecaédricos – cada sitio “c” está rodeado por 8 posiciones “h” generando un dodecaedro con 12 caras triangulares, existen 24 de estos sitios que guardan una simetría 222(D2).

Cada sitio “d” está rodeado por 4 sitios “d”, 4 sitios “a” y seis “c”. Respecto de las posiciones “a”, cada una de ellas está rodeada de 8 posiciones de su mismo tipo localizadas en

las esquinas del cubo centrado en el cuerpo, también está rodeada por seis sitios “d” y seis “c”. Finalmente, cada sitio “c” lo rodean cuatro sitios “c”, cuatro “a” y seis “d”.

En la estructura garnet la mayoría de los poliedros comparten aristas y átomos, por lo cual la construcción de la celda unitaria requiere de una tarea considerable y conocimientos suficientes de cristalografía.

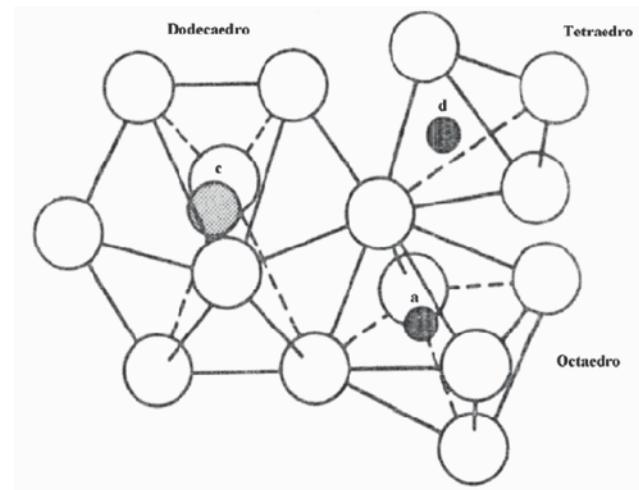


Figura (1). Sitios a, c y d en la estructura de los garnets. Los átomos más oscuros ocupan los sitios a y d, y corresponden a los átomos más pequeños. Las posiciones c son ocupadas por los átomos más grandes, denotados en color gris en esta figura^[10].

1.4.2 Química del cristal

Los garnets en su mayoría están constituidos por metales de transición y tierras raras. Los metales de transición están localizados en posiciones “d” o en su caso en sitios “a”, los átomos de tierras raras por su mayor radio iónico, se localizan en los sitios “c” o si es necesario en posiciones “a”. El sistema cúbico es el que caracteriza a los garnets, expresando su parámetro de red como a y con ello es dado el volumen de la celda.

1.4.3 Propiedades de los garnets

En general, los garnets sintéticos tienen magníficas propiedades ópticas. Los garnets de itrio aluminio son buenos “anfitriones” para algunas tierras raras como el Nd, Eu, Yb, etc. que se utilizan ampliamente en la producción de láseres en estado sólido. Estos elementos sustituyen al itrio, y el porcentaje en que lo sustituyen varía entre 0.7 y 1.4 % atómico. El garnet de hierro aporta información valiosa de los materiales magnéticos además de ser muy útil en una serie de dispositivos magneto-ópticos. El garnet de hierro dopado con silicio tiene efectos fotoinducidos lo que incrementa su uso potencial en dispositivos en estado sólido.^[10]

1.4.4 Garnet de Itrio-Aluminio

El garnet de itrio-aluminio tiene una estructura cúbica con un parámetro de red de 12 Å. La fórmula química de acuerdo con la fórmula general para los garnets es $\{Y_3\}[Al_2](Al_3)O_{12}$ ($Y_3Al_5O_{12}$ ó $5/2Al_2O_3 \bullet 3/2Y_2O_3$). Es un óxido complejo, la Figura (2) muestra la celda unitaria de este compuesto.^[11]

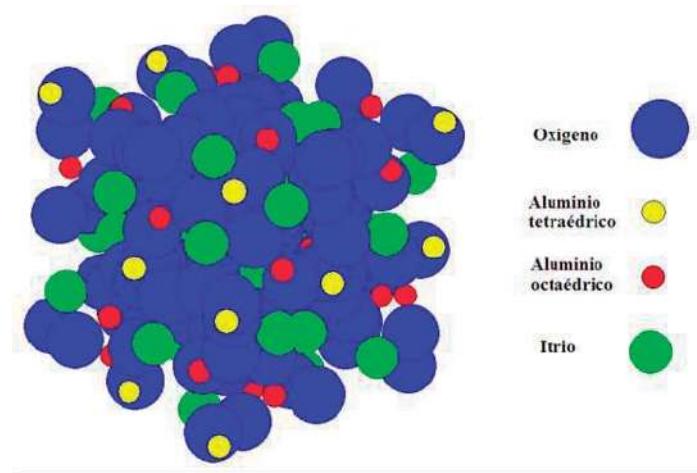


Figura (2). Celda unitaria del garnet de itrio-aluminio. Los átomos de oxígeno se encuentran en color azul, los átomos de aluminio en rojo y amarillo, el itrio en verde.



En la Tabla (1) se presentan algunas propiedades del garnet de itrio-aluminio puro.

Tabla (1). Propiedades del garnet de itrio-aluminio*

FÓRMULA QUÍMICA	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
Estructura cristalina	Cúbica
Parámetro de red	12.00 Å
Punto de fusión	1940 °C
Densidad	4.56 g/cm ³
Dopante	Ninguno
Coeficiente de expansión térmica	7.8×10^{-6} / K (111) 7.7×10^{-6} / K (110) 8.2×10^{-6} / K (100)
Conductividad térmica	0.14W/cm°K a 20°C
Índice de refracción	1.82
Módulo elástico	300GPa

* Los datos aquí reportados están basados en mediciones sobre cristal monocristalino. ^[11]

1.4.4.1 Aplicaciones generales del YAG

El Garnet de Itrio y Aluminio (Yttrium Aluminum Garnet) se ha desarrollado en los últimos años en dos clases de usos:

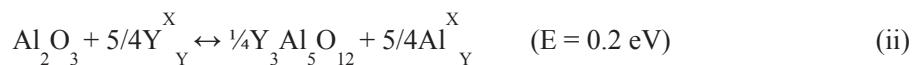
- a) *Material estructural*: para su uso a altas temperaturas, presentando buena estabilidad química y resistencia a la corrosión. También se utiliza como refuerzo de matrices cerámicas y en la producción de fibras^[11].
- b) *Material funcional*: empleado en la producción de sistemas láser en estado sólido cuando es dopado con Nd^{+3} debido a su capacidad para aceptar los iones trivalentes del activador del láser. También se emplea en recubrimientos de dispositivos electrónicos, como fósforo para tubos de rayos catódicos cuando tiene adiciones de Tb^{+3} ó Eu^{+3} (en detectores de radiación y actuadores), presentando en general buenas propiedades ópticas y mecánicas.



1.4.5 Diagrama de fases del sistema $Al_2O_3-Y_2O_3$

El garnet de itrio aluminio, como se mostró en las secciones anteriores es un óxido complejo formado por alúmina e itria, es un compuesto de fusión congruente con un punto de fusión aproximado de 1942 °C, de acuerdo al diagrama de fases mostrado en la Figura (3). En el diagrama pueden observarse cuatro eutécticos y dos compuestos de fusión congruente además del YAG: El denominado eutéctico 1 (79 % mol alúmina y 21 % mol itria), el eutéctico 2 (57.5 % mol alúmina y 42.5 % mol itria), el eutéctico 3 con un 43 % de alúmina y el resto de itria y, finalmente, el eutéctico 4 con un 29 % mol de alúmina y 71 % mol de itria. El compuesto de fusión congruente $YAlO_3$ (denominado en inglés yttrium aluminum perovskite o YAP) es una fase metaestable que puede presentarse en diversos métodos de síntesis del YAG. El otro compuesto de fusión congruente $Y_4Al_2O_9$ comúnmente denominado YAM (por su nombre en inglés Yttrium Aluminum Monoclinic) es menos común durante la producción del Garnet ^[1].

Aunque el diagrama de fases muestra que teóricamente no es posible la obtención de la fase pura YAG fuera de la composición de equilibrio para este compuesto de fusión congruente, es posible agregar un pequeño exceso de alúmina o de itria y aún así obtener la fase pura. Se ha reportado^[12] que se puede tener un 0.5% de alúmina adicional a la cantidad teórica estequiométrica y un 2% de itria, sin embargo, termodinámicamente es más favorable la presencia en exceso de itria que de alúmina, ambas cantidades en exceso son disueltas por la estructura del garnet formando defectos denominados antisitios de acuerdo con las siguientes reacciones:



Estas dos reacciones son las más favorecidas por la termodinámica, no obstante pueden ocurrir una serie de reacciones de manera que pueden formarse fases como YAP o segregarse alúmina e itria.

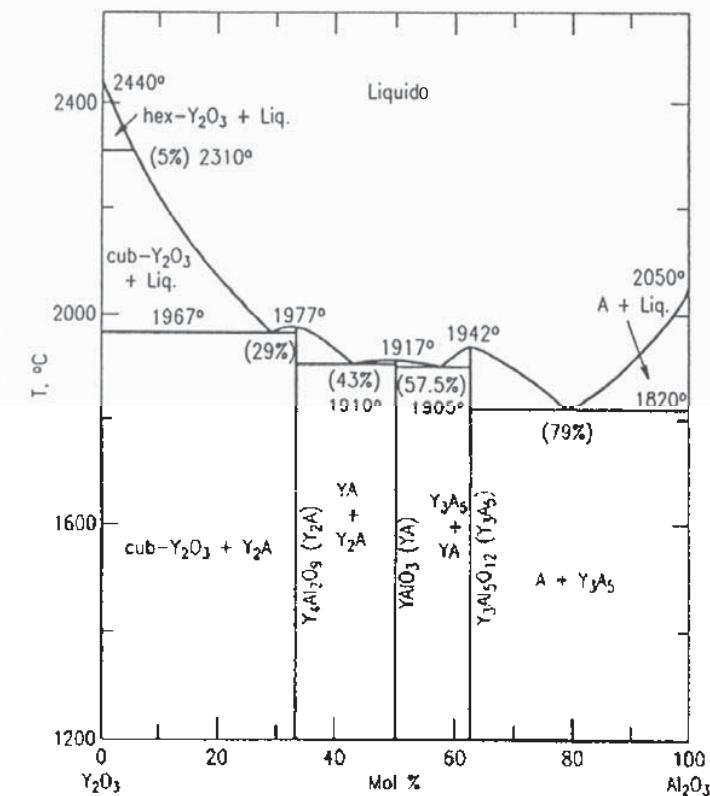


Figura (3). Diagrama de fases del sistema $Al_2O_3-Y_2O_3$ [13].

1.5 Síntesis de polvos cerámicos

La utilización actual y a futuro de las cerámicas en actividades de alto desempeño a aplicaciones de “alta tecnología” han estimulado el interés en una gran variedad de nuevas técnicas para la preparación de polvos cerámicos especiales o avanzados con características únicas. Entre estas características está la pureza de los polvos, la homogeneidad química, la reproducibilidad de las composiciones de dopantes, y el control de tamaño de partícula, entre otras, dependiendo de los requerimientos. Se han utilizado un gran número de reactivos con diferentes propiedades, la finalidad es encontrar una ruta experimental que sea redituable para aplicarla a nivel industrial.



En el transcurso del tiempo se han desarrollado una variedad de técnicas para la síntesis de productos cerámicos. Estas técnicas pueden agruparse en: métodos mecánicos y métodos químicos^[14,15]. El método mecánico más importante que se debe mencionar es el llamado síntesis mecano-química. Los métodos químicos involucran: la reacción en estado sólido o método convencional de polvos, las técnicas a partir de soluciones y las reacciones en fase vapor.

1.5.1 Técnicas de preparación de polvos a partir de soluciones

Estas técnicas pueden consistir en la evaporación de líquido, o en la precipitación adicionando un agente a la solución original. En la etapa inicial se mezclan los componentes deseados dando como resultado una solución homogénea. Posteriormente, se forma la fase sólida mediante precipitación, evaporación, o extracción del solvente. La segregación de los componentes es mínima al formarse los precipitados ó el gel cuando se extrae el solvente en unos cuantos milisegundos. Los polvos resultantes están compuestos de sales que se descomponen a bajas temperaturas generando un producto cristalino y, finalmente, se puede moler fácilmente para obtener polvos submicrométricos. Para sistemas multicomponentes, el objetivo es remover el solvente manteniendo la homogeneidad química de la solución.

1.5.2 Secado

De todas las operaciones en ingeniería química, el secado es probablemente la operación más utilizada en la industria. Por lo tanto, es muy importante el entendimiento de los mecanismos de secado y el equipo disponible para resolver un problema de secado a escala industrial. Las operaciones de manufactura, principalmente en los campos de la química y la metalurgia, vinculan uno o más estados donde el secado es llevado a cabo en una u otra forma.

Normalmente se requiere de secar sólidos, esto se hace eliminando cantidades relativamente pequeñas de agua o de otro líquido contenido en un material sólido, hasta un valor mínimo aceptable. El agua u otros líquidos pueden retirarse de los sólidos por medio de



alguno de los siguientes mecanismos: mecánicamente (prensas o centrífugas) o térmicamente (por evaporación).^[16]

1.5.2.1 Evaporación del solvente

Un caso simple de eliminación de solvente puede ser una evaporación lenta de la solución, permitiendo la precipitación de una sal. Es común mantener la homogeneidad en la solución a través de la evaporación del solvente, esto es, romper la solución en pequeñas gotas para minimizar el volumen en el cual la segregación puede llevarse a cabo. Para minimizar la segregación dentro de las gotas, estas se secan rápidamente, como ocurre mediante el pulverizado en un plato caliente o secadas en un lecho fluidizado.

Se pueden usar varias formas de secado por pulverización para la obtención de gotas pequeñas, secadas rápidamente y preservando la forma esférica y obtener buenas propiedades del polvo. La técnica del secado mediante pulverización se ha utilizado con éxito para preparar algunos compuestos y para el caso de este proyecto, haremos uso de él.

Una alternativa que se puede aplicar, es adsorber la solución en un material orgánico poroso como la celulosa, entonces se pirolizan las fibras de celulosa y, posteriormente, se calcinan en una atmósfera controlada. Esta técnica ha sido usada para producir partículas coloidales y fibras de una amplia variedad de óxidos, carburos y metales.

Otro grupo de técnicas usadas para la eliminación del solvente son: la precipitación-filtración, la extracción-filtración del solvente, la combustión del solvente, entre otras.

- ***Secado por pulverización (“Spray Drying”)***

El secado mediante pulverización es una técnica para eliminar solvente, ya sea de una suspensión o una solución. El equipo en el cual se lleva a cabo el proceso es llamado “*Spray Dryer*”. El equipo consiste de una cámara, a donde es alimentada la solución o suspensión adecuadamente preparadas. Al mismo tiempo, se inyecta un flujo de algún gas, por lo general



se trata de aire a presión. La forma en que la alimentación como el aire son inyectados puede tener dos diferentes arreglos, en paralelo o en contracorriente. La eliminación del solvente toma fracciones de segundo, produciendo aglomerados suaves (ver Figura 4).



Figura (4). Formación de aglomerados en el secado por pulverización.^[15]

Existen algunas variables importantes que pueden manipularse ya sea en el equipo o en la preparación de la alimentación, para obtener aglomerados esféricos y de tamaño controlado, entre estas se encuentra la temperatura, la concentración, la presión de aspersión, etc. Sin embargo también se pueden obtener algunas otras morfologías, como donas y esferas porosas, si el solvente forma burbujas de vapor que colapsan, y si el material es plástico.^[15] Además de la forma, también el contenido de humedad se puede controlar, dependiendo de las necesidades en los procesos que siguen al secado, además que los polvos resultantes tienen buena fluidez. Esta técnica de secado tiene importancia industrial, la mayoría de las empresas que fabrican componentes electrónicos como capacitores, componentes piezoelectricos, etc. secan sus polvos mediante “*Spray drying*” antes del proceso de prensado.

Para obtener buenos resultados en el secado, se recomienda, en el caso de que la alimentación sea una solución, que ésta se encuentre lejos de la saturación y en caso de una suspensión, es importante controlar la reología, ya sea el pH, la viscosidad, u otro parámetro.

En la clasificación de los secaderos^[17], el secador por pulverización pertenece al tipo de secado directo por dispersión. Se caracterizan por la naturaleza estadística del tiempo de



residencia del paso del material a través del secador. Un valor promedio de este tiempo de residencia se establece por el volumen del secador y la cantidad promedio del flujo volumétrico del gas de secado, cuando el material es transportado por el gas.

1.5.3 Producción de YAG mediante otras técnicas

El primer método que se utilizó para la síntesis de la fase YAG, fue el método convencional de polvos^[18], el principal problema con esta ruta es que requiere de una elevada temperatura y un tiempo prolongado de calcinación para la formación de la fase YAG. Esto provoca un crecimiento de grano y con ello una disminución de las propiedades mecánicas de los productos finales. Por ello, se han desarrollado una serie de métodos húmedos^[19,20], con la finalidad de disminuir la temperatura de formación e incrementar la pureza de este compuesto.

Algunas técnicas intermedias entre el método del mezclado convencional de polvos y las técnicas húmedas pueden reducir los costos de los reactivos con una homogeneidad aceptable. Por ejemplo, la técnica de síntesis hidrotérmica^[20], donde se mezclan óxidos o geles que se someten a una temperatura de 180-700° C y presión de 1-100 MPa. La mezcla es calcinada posteriormente, produciendo polvos finos a una temperatura relativamente baja.

Las mezclas de sales que se descomponen a temperaturas muy similares producen polvos reactivos y relativamente finos. Por ejemplo, los carbonatos de sales de iones alcalinos y los hidróxidos pueden generar una mezcla de óxidos de tamaño de partícula muy fino de baja temperatura.

La mezcla de sales y la adición de un agente quelante que promueve la polimerización, produce una distribución homogénea de los cationes en la red del polímero, esto se logra eliminando el solvente. El producto es una especie de resina que es molida y mediante una calcinación posterior se obtienen los polvos cristalinos. Uno de los inconvenientes de este método es el tiempo de procesamiento, ya que se deben de realizar uno o dos tratamientos térmicos prolongados para poder eliminar el solvente y generar la resina polimérica; adicionalmente, la etapa de molienda puede incluir algunas impurezas de sodio y silicio. Por otro lado, el polímero generado asegura una buena distribución de los elementos reduciendo



drásticamente la temperatura de cristalización. Esta técnica recibe el nombre de método del precursor polimérico, donde existen algunas variantes dependiendo del agente que se adicione para producir el polímero, en la producción de garnets de itrio y aluminio esta técnica recibe el nombre de ruta del citrato precursor, debido a que se utiliza ácido cítrico y etilenglicol, que al calentarse forman una resina polimérica consistente de un éster.

Liu y Gao sintetizaron YAG a partir de tri-etanolamina, ácido nítrico, nitratos de itrio y aluminio^[21]. Mediante tratamientos térmicos produjeron un precursor que, posteriormente, calcinaron a diferentes temperaturas, y observaron la formación de la fase YAG y YAlO_3 a 850°C , desapareciendo la fase meta-estable YAlO_3 hasta los 950°C . Lu *et al.*^[22] obtuvieron YAG partiendo de las mismas sales que Liu *et al.*, excepto que agregaron aluminio puro en forma de pelets y sustituyeron el ácido nítrico por ácido cítrico. El precursor es un sol, y por calcinación obtuvieron la fase YAG a 900°C , sin la presencia de fases intermedias. Han *et al.*^[23] sintetizaron YAG disolviendo polvo de Y_2O_3 en un sol de alúmina, la ruta de cristalización presenta la fase hexagonal meta-estable YAlO_3 , y, para que desaparezca completamente, los polvos deben ser calcinados a temperaturas mayores a 950°C .

La presencia de fases intermedias también se ha observado en el método de precipitación con urea^[24], donde se presentaron otras fases como $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, Y_2O_3 y $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.

El método del citrato precursor^[1] disminuyó considerablemente la temperatura de cristalización hasta los 700°C , sin embargo requiere de tratamientos térmicos prolongados.

Por otro lado, el método de precipitación homogénea^[2] ha dado la fase pura YAG a 850°C , pero se requiere calentar a 1400°C para lograr una cristalización completa.

Zhinhong Sun *et al.*^[25] propusieron una nueva ruta sol-gel para la producción de YAG, los reactivos iniciales fueron iso-propóxido de aluminio, nitrato de itrio hexa-hidratado y ácido nítrico. Inicialmente, disolvieron el compuesto de aluminio en agua desionizada a temperatura moderada (aproximadamente 80°C) bajo agitación constante, posteriormente, agregaron el nitrato de itrio, la formación del sol se obtuvo por la hidrólisis del compuesto de aluminio con la adición del ácido nítrico. Posteriormente el sol formado se sometió a un proceso de secado lento a 40°C durante varios días. Después, se calcinó el gel resultante en un rango de



temperaturas de 200-1000° C. La presencia de la fase garnet se observó después de calcinar una muestra a 850° C por 10 horas, el análisis de difracción de rayos X no mostró otra fase diferente a la del YAG. El inconveniente con esta ruta sol-gel es el prolongado tiempo requerido para la producción de los precursores. La temperatura de cristalización es, relativamente baja, pero el tiempo de calcinación es excesivo.

Mas recientemente, Zhang *et al.*^[26], lograron reducir la temperatura de cristalización, obteniendo la fase cristalina aproximadamente a 300° C, utilizando un reactor a presión. Originalmente, produjeron hidróxidos de aluminio-ítrio a partir de nitrato de ítrio, ítria, ácido nítrico e hidróxido de amonio. Los precipitados se dispersaron en una serie de mezclas de alcohol-agua para observar la influencia del tipo de solvente. La dispersión se colocó en la autoclave para llevar a cabo la reacción. La presión dentro del reactor se estableció entre 10.6 y 12.5 MPa. No obstante que la temperatura de cristalización está muy por debajo de las reportadas con anterioridad, se debe emplear una presión elevada para lograr la reacción, lo cual presenta una limitante, y los polvos se deben calcinar durante 2 horas o más para lograr una transformación cristalina completa.

Zárate-Medina *et al.*^[27] sintetizaron YAG dopado con óxido de europio a partir de la ruta del Citrato Precursor modificada mediante secado por pulverización (“spray dryer”), donde la temperatura de cristalización de los polvos fue un poco menor de 850° C, sin observarse la presencia de otras fases intermedias, la morfología de los polvos consistió de aglomerados esféricos de partículas primarias de aproximadamente 40 nm de diámetro.

1.6 Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso catalítico promovido por energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un semiconductor (catalizador) al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie del cual se desarrollarán reacciones de óxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, mismos que reaccionarán con las especies a su alrededor, rompiendo algunos enlaces moleculares y reduciéndolas u oxidándolas hasta convertirlas en especies menos complejas. Ésta reducción en la complejidad



molecular generalmente se traduce en una reducción del grado de contaminación o peligrosidad de la especie que se esté tratando.

En la reacción fotocatalítica interviene: un catalizador, un semiconductor (generalmente óxido metálico), radiación con la superficie energía (de origen natural como la radiación solar, o de origen artificial como lámparas de luz) y el medio en que se lleva a cabo puede ser gas, líquido o sólido.

Aunque cada aplicación de fotocatálisis debe tratarse como un caso particular, en general, las situaciones para las cuales la técnica tiene mayores posibilidades de aprovechamiento presentan las siguientes características^[28]:

- *Concentración máxima orgánica:* Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos cientos de ppm de orgánicos. Si bien, el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatálisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g de contaminante/l de solución (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución).
- *Contaminantes no biodegradables:* Cuando son factibles, los tratamientos biológicos son siempre los procesos más económicos. Por lo tanto, solo cuando los contaminantes son persistentes, los procesos fotocatalíticos tienen sentido.
- *Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos:* Una de las principales ventajas de la fotocatálisis es que es un proceso no selectivo, permite que se puedan tratar también los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. Los contaminantes peligrosos aparecen generalmente dentro de las mezclas complejas y en concentraciones susceptibles para los tratamientos fotocatalíticos.
- *Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil:* La fotocatálisis como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos.

1.6.1 Fundamentos de los procesos fotocatalíticos

Hay una serie de procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando esta es excitada con luz suficientemente energética. Esta irradiación de longitudes de ondas inferiores a 385nm, crea pares electrón-hueco, es decir, produce electrones e^- en la banda de conducción y huecos positivos h^+ en la banda de valencia del semiconductor, cuya vida media está en el rango de los nanosegundos, en este lapso de tiempo deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula^[28] (Figura 5). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre oxidante y el reductor.

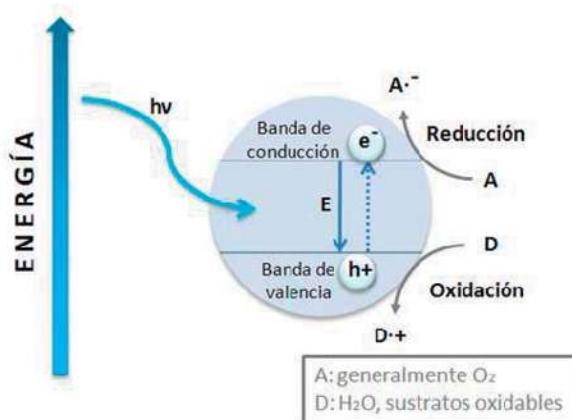
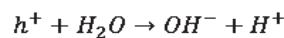


Figura (5). Representación esquemática de una partícula fotocatalítica.

Los huecos en la banda de valencia del semiconductor pueden reaccionar con iones hidroxilos enlazados en la superficie o con moléculas de agua, produciendo radicales hidroxilo en ambos casos:





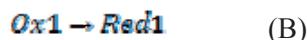
Los huecos pueden reaccionar directamente con las moléculas de contaminantes adsorbidas produciendo cationes radicales con los que inician reacciones subsiguientes de degradación.

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interface, es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas.

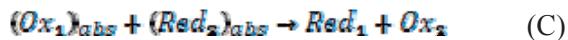
Los procesos termodinámicos posibles que ocurren en la interfase son los siguientes: ocurre una reacción de oxidación en los huecos fotogenerados de la siguiente manera:



Mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso:



Sumando ambas ecuaciones, encontramos una forma general para representar a las reacciones fotocatalíticas:



De esta manera, en presencia de especies Redox adsorbidas en la partícula del semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y reducción en la superficie del semiconductor.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. También la baja eficiencia, especialmente con luz visible es una de las limitaciones severas de la fotocatálisis heterogénea^[28].



1.6.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del conductor puede tener lugar de dos formas: 1) por excitación directa del semiconductor de manera que este es el que absorbe los fotones usados en el proceso, 2) por excitación inicial de las moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas en el semiconductor^[28].

La posibilidad de la utilización de radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental constituyendo un claro ejemplo de tecnología sustentable.

1.6.3 Fotocatalizadores más usados

Los catalizadores utilizados en este tipo de reacciones, deben cumplir con determinados criterios antes de ser elegidos para trabajar en alguna reacción para asegurar un buen proceso. Dentro de los criterios que debe cumplir un buen fotocatalizador están: un adecuado potencial redox de la banda de valencia, de modo que sea suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica, esto es, la conversión de compuestos orgánicos a CO_2 , H_2O , NO^- , iones haluros, fosfatos, etc. Sin embargo su foto-activación debe caer dentro del intervalo luz visible-UV cercano, menor a 4,1 eV para poder aprovechar la luz solar lo mejor posible, además debe presentar buena resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad, una elevada superficie activa, distribución de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna, elevada estabilidad química, y que se prepare a partir de materias primas baratas^[29].

Dentro de los fotocatalizadores más investigados y utilizados son los óxidos metálicos semiconductores que son capaces de excitarse con radiación electromagnética (luz)



correspondiente a la región UV como es el caso del óxido de titanio nanométrico (TiO_2) con predominio de la fase anatasa, sin embargo, existen otros materiales con propiedades idóneas para ser utilizados como catalizadores, dentro de los que se encuentran: ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc., los cuales son económicamente asequibles, fácilmente detectables en la naturaleza, y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm).

El garnet de óxido de aluminio e itrio, presenta varias de las características deseables para un fotocatalizador, por lo cual se tomó como posible candidato en aplicaciones de este tipo, dentro de las que se pueden resaltar: la forma esférica de las nanopartículas a causa del método de secado que se empleó, la estabilidad química, es no tóxico, y pese a que no presenta una gran área superficial como es el caso de otros fotocatalizadores (como TiO_2 producido por Fisher) es posible que tenga sitios activos que generen un par hueco electrón que puedan llevar a cabo el proceso de fotocatálisis, además de que el YAG tiene un valor de “band gap” o banda prohibida de 6.5 eV, valor cercano al que poseen otros materiales fotocatalíticos.

1.6.4 Aplicaciones de la fotocatálisis

Esta tecnología tiene muchas aplicaciones, la mayoría de ellas enfocadas a procesos de fotodegradación de compuestos orgánicos, procesos amigables con el medio ambiente como la degradación fotocatalítica de contaminantes que día con día representan un mayor problema en nuestra sociedad. Ejemplos de estas son:

- Tratamiento de aguas provenientes de diferentes industrias como madera, papelera, textil, etc.
- Tratamiento de pesticidas.
- Remoción de la fracción soluble en agua de petróleo crudo en agua salada.
- Eliminación de sustancias causantes de mal olor, normalmente clorofenoles.
- Degradoación de cianuro.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento experimental que se llevó a cabo para la realización de este trabajo. Este consistió en: la síntesis de polvos de YAG y conformato de muestras en forma de barra para la determinación de propiedades físicas y mecánicas, así como el estudio preliminar de su desempeño como material fotocatalítico en la reacción de descomposición del azul de metileno. En la Figura (6), se muestra el diagrama de bloques del procedimiento experimental llevado a cabo en este proyecto:

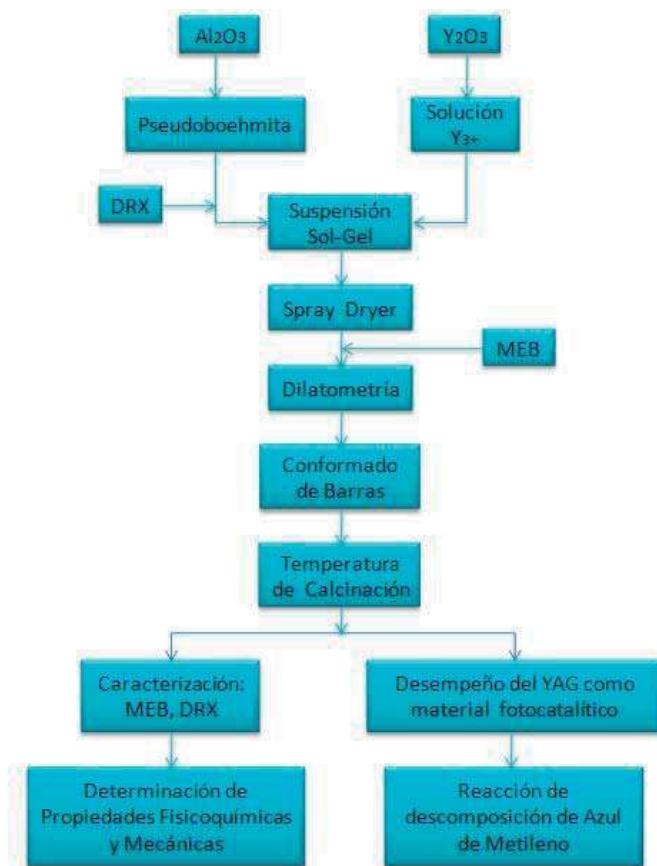


Figura (6). Diagrama de flujo de la ruta experimental que se utilizó en este proyecto.



2.1 Reactivos de partida

Los reactivos utilizados en éste trabajo fueron sulfato de aluminio grado industrial en forma de polvo de color blanco. Ácido nítrico (65.2% de pureza, J.T. Baker, México), este reactivo se encuentra en estado líquido y es de color amarillo transparente. Nitrato de itrio grado reactivo (99.99 % de pureza, ALFA-AESAR). Para el proceso de precipitación de la pseudoboehmita se empleó gas amoniaco y agua destilada.

2.2 Preparación de la solución precursora

La solución de sulfato de aluminio se obtiene a partir de sulfato de aluminio grado comercial que se disolvió en agua destilada (200 gr. por cada litro), y permaneció en agitación por 2 horas a 70° C hasta su total disolución. Como el sulfato de aluminio es un sólido que presenta características coloidales, al hacer una disolución en agua, toma un aspecto nebuloso a la trayectoria de la luz. Se deja reposar y se retiran las partículas insolubles. De lo anterior se obtuvo una solución con concentración de 0.18 g/ml.

2.3 Ruta de la Pseudoboehmita

Para obtener este material se parte de la solución del sulfato de aluminio, la cual se somete a una reacción amoniacal conforme a la literatura^[30, 31], y este consiste en lo siguiente: Se acondiciona previamente un matraz de tres bocas (ver Figura 7) con agua destilada (1/4 de la cantidad que se va a gotear) a una temperatura entre 65-70° C y un pH entre 9-10 (se obtiene de un burbujeo a la solución con gas amoniaco), procediendo después a gotear la solución de sulfato de aluminio, manteniendo constantes de manera uniforme la temperatura y el pH. En esta parte del proceso, se lleva a cabo una reacción de hidrólisis selectiva, la cual requiere que los reactantes involucrados estén sujetos a agitación vigorosa en todo momento y lugar, para asegurar una reacción substancialmente uniforme^[32]. Para lograr esto, se utiliza agitación magnética intensa. La reacción produce un sol de óxido de aluminio hidratado, el cual se manifiesta en el matraz cuando su contenido torna con aspecto lechoso. 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 precursora de pseudoboehmita. Variaciones en las condiciones de reacción pueden conducir a la formación de otros cristales tales como bayerita, gibsita o nostrandita, en lugar de pseudoboehmita.



Figura (7). Equipo montado para producir pseudoboehmita.

Una vez que se termina de alimentar la solución de sulfato de aluminio, se deja en agitación por espacio de 30 minutos a las condiciones de pH y temperatura antes mencionadas, esto es con el propósito de que todo el sulfato reaccione con el amoniaco.

Terminado el tiempo necesario para el equilibrio, se filtra inmediatamente la solución en caliente con una bomba a vacío, cuidando que éste filtrado sea rápido y a las condiciones de temperatura y pH con las que se trabajó en el punto anterior, formándose una torta, la cual se enjuaga con agua amoniacal preparada a las mismas condiciones de pH y temperatura usadas en la filtración y en cantidad suficiente (aproximadamente la mitad de la cantidad que se goteó), posteriormente se enjuaga con agua caliente (de 65–70° C) para eliminar los iones amonio y sulfato remanentes en la torta.

Cuando la prueba de sulfatos da negativo, se procede a secar la torta, lo cual se hace a una temperatura de 80° C durante 24 horas, para eliminar toda el agua.



2.4 Preparación del Sol-Gel

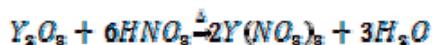
En este trabajo se decidió que se iba a trabajar con diferentes composiciones, por arriba y abajo de la composición estequiométrica de acuerdo al diagrama de equilibrio Y_2O_3 - Al_2O_3 mostrado en la Figura (3), con la finalidad asegurar la obtención de la fase YAG, debido a que no se parte de polvos de alúmina, como indica el diagrama, sino de polvos precursores de Al_2O_3 . Se prepararon tres muestras de composición diferente, como se pueden observar en la Tabla (2). La composición base de referencia es la que corresponde a la fase YAG y que equivale a la muestra A.

Tabla (2). Muestras a diferentes composiciones que se manejaron en el proyecto

Muestra	%mol Al_2O_3	%mol Y_2O_3
A	62.5	37.5
B	63.5	36.5
C	61.5	38.5

Las muestras se generan moliendo la cantidad necesaria de polvo de pseudobohemita, agregando ácido nítrico y agua destilada para dispersar el polvo, todo a temperatura ambiente. Posteriormente se adiciona el volumen necesario de solución de nitrato de itrio (se describe a continuación) para generar una suspensión al 5% en peso de pseudobohemita y se deja en agitación vigorosa a aproximadamente 50° C para eliminar cualquier grumo que contenga.

La sal de itrio en solución (nitrato de itrio), se prepara a partir de un óxido de itrio (Y_2O_3) grado reactivo, agua destilada y ácido nítrico. Las cantidades manejadas son las estequiométricamente necesarias regidas por la siguiente reacción química:





Para que se lleve a cabo esta reacción, se determinó que por cada gramo de Y_2O_3 se deberán agregar 2ml de HNO_3 , lo cual se hace en un medio acuoso. Para acelerar la conversión a nitrato de itrio, se aplica calor dentro de un horno de microondas por espacio de 2 minutos y en seguida se agita vigorosamente, lo cual hace que la reacción se lleve a cabo a una temperatura superior a los 70° C, de tal manera que el aspecto nebuloso que presentaba, desaparezca (ver Figura 8).



Figura (8). Solución de nitrato de itrio en el momento de la reacción.

En las siguientes Tablas (3 y 4) se especifican las cantidades agregadas de cada sustancia, según la composición de que se trate, para generar 15 gr. de YAG:

Tabla (3). Cantidad ocupadas para la solución de nitrato de itrio.

Reactivos	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Y_2O_3 (g)	8.5589	8.6959	8.4219
HNO_3 (ml)	18	18	17
Agua (ml)	229	222	237
Solución Total (ml)*	248	239	251

*Solución obtenida luego del proceso de mezclado y calentamiento que además tuvo una pérdida aproximada de 15ml de agua.

**Tabla (4). Cantidad de reactivos ocupadas para la preparación de las suspensiones.**

REACTIVO	MUESTRA		
	A	B	C
%Mol Al₂O₃	62.5	61.5	63.5
Gramos Al₂O₃	11.5546	11.8627	11.2465
Moles Al₂O₃	0.1133	0.1163	0.1103
Gramos Al₂O₃·xH₂O	13.8114	14.1797	13.4431
%Mol Y₂O₃	37.5	38.5	36.5
Gramos Y₂O₃	8.5589	8.4219	8.6958
Moles Y₂O₃	0.0379	0.0372	0.0385
Solución de Y(NO₃)₃ (ml)	248	239	251
Agua (ml)**	300	300	300

**Cantidades de agua necesarias, para que la suspensión mantenga una consistencia lo bastante fluida para evitar obstrucciones en el equipo de secado.

2.5 Secado por pulverización

En la Figura (9) se muestra esquemáticamente el diagrama del equipo de secado por pulverización (“Spray Dryer”), donde el proceso de secado se describe de la siguiente manera: la muestra es alimentada mediante una bomba peristáltica (1) a la boquilla (2). Por otra parte un flujo de aire proveniente de un compresor es regulado por una válvula (3) y éste es impactado con la muestra en la boquilla, donde la muestra es pulverizada en pequeñas gotas de aproximadamente 20 μm de diámetro y el área superficial por ml de muestra es de 3000 cm^2 . Entonces, la muestra es secada en la cámara (7) mediante aire que entra en contacto con la muestra absorbida por el aspirador (10), y calentado por el calentador (5) a la temperatura establecida en el set point. Este aire seca instantáneamente a la muestra, eliminando cerca del 90 % del solvente. La muestra es secada aún más en su trayectoria hacia el ciclón (8). La muestra en forma de polvos muy finos es separada y colectados en el vaso del producto (9).



CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Todo el proceso hasta la colección de los polvos es muy rápido y toma aproximadamente 0.5 segundos.

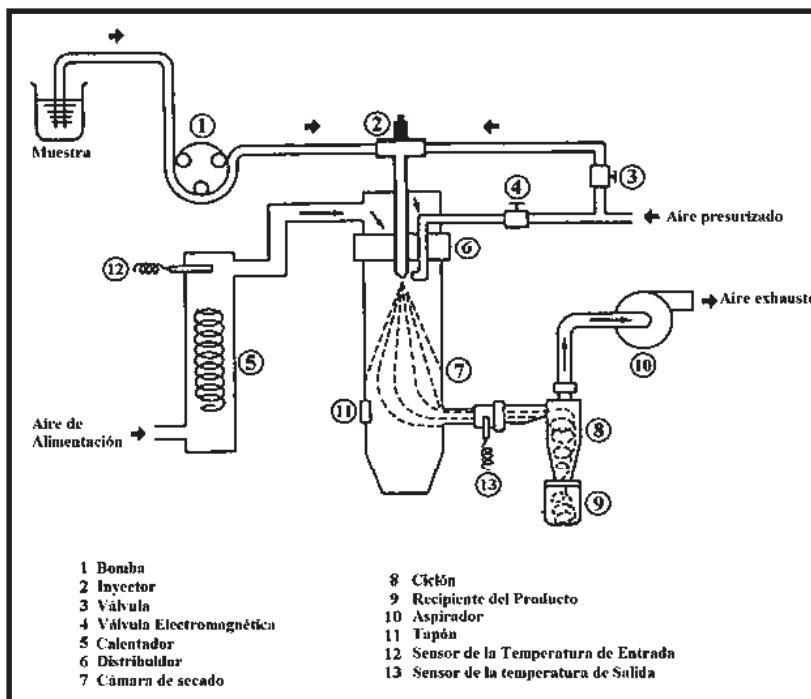


Figura (9). Diagrama del equipo de secado.^[33]

Las suspensiones fueron alimentadas al secador por pulverización (“Spray Dryer”), de tal manera que el solvente fue evaporado en fracciones de segundo, dando como resultado un “polvo” húmedo homogéneo como se muestra en la Figura (10).

Las condiciones de operación del equipo de secado fueron (ver Figura 10): una presión de aire de 4 Kg/cm², un flujo de alimentación de 0.33 lt/hr (este flujo corresponde a 4 en la escala de la bomba de alimentación del equipo)^[33], y la temperatura del aire de entrada de 180° C.



Figura (10). Fotografía del “Spray Dryer” trabajando.

2.6 Conformado en barras para la sinterización

Los polvos que se obtuvieron del secado por pulverización llevan consigo cierta humedad y agua estructural. Para eliminar esta agua, los polvos fueron llevados a 500° C en un horno VULCAN 3-130 y de esa manera, su posterior manipulación. En seguida fueron molidos y pasados por una malla No.180 para obtener un tamaño de agregado de partículas homogéneo de orden micrométrico de menos de 180 μ m.

Debido a que los polvos secos pierden su capacidad de adhesión al disminuir la cantidad de agua, se utilizó goma arábiga para que actuara como ligante y cierta cantidad de alcohol iso-propílico como disolvente, de tal manera que las barras formadas no se desmoronaran. Estas sustancias orgánicas serán eliminadas durante el proceso de sinterización.



CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los polvos de cada muestra (A1, A2, A3, B1, B2, B3, C1, C2, C3) se colocaron dentro de un dado y se les ejerció presión de 3 toneladas con una prensa hidrostática que da un prensado de tipo biaxial. Las barras que se obtienen tienen una forma rectangular de 5cm×0.5cm×0.5cm como la de la Figura (11).

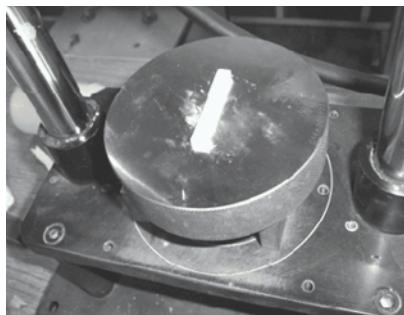


Figura (11). Formación de barras en la prensa hidrostática.

2.7 Dilatometría

La dilatometría es una herramienta de gran importancia en el procesamiento de materiales en general, principalmente cuando se parte de polvos para su formado. Este análisis permite obtener información sobre propiedades y transformaciones físicas y/o químicas en una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura a una atmósfera específica.

El análisis dilatométrico permite conocer los cambios dimensionales que sufren los materiales durante su calentamiento. Estos cambios son ocasionados generalmente por transformaciones de fase en el material, pérdida de masa o bien por un proceso de sinterización.^[31]

Para los polvos no sinterizados, el análisis térmico se le denomina irreversible y mediante éste se obtendrá el comportamiento completo de expansión/contracción del material. De este modo el análisis será de gran utilidad para diseñar el ciclo de sinterización para determinar la temperatura de formación de la fase YAG. El análisis se realizó hasta 1500° C a una velocidad de calentamiento de 5° C/minuto en un termo-dilatómetro THETA INSTRUMENTS como el que se muestra en la Figura (12).



Figura (12). Dilatómetro diferencial THETA INSTRUMENTS.

2.8 Tratamiento térmico de las barras

Finalmente, los polvos precursores, ahora en forma de barritas, fueron calcinados a varias temperaturas en un horno KANTHAL Super HT. Las temperaturas elegidas para los tratamientos térmicos de los polvos YAG fueron 1450° C y 1550° C, llevándose a cabo de la siguiente manera: se elevó la temperatura empleando una rampa de 10° C/min manteniéndose a esas temperaturas por espacio de 1h. Estas temperaturas fueron elegidas en base a los resultados que se obtuvieron del análisis termodilatométrico y de acuerdo a lo reportado en la literatura^[21,22,24] (normalmente la temperatura de obtención de la fase YAG se reporta por arriba de los 1100° C).

2.9 Caracterización de polvos y barras sinterizadas

- Difracción de rayos X, DRX**

Las barras de las muestras A, B y C tratadas térmicamente fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, utilizando el difractómetro de rayos X SIEMENS D5000 con radiación Cu K α de 1.54056 nm operado a 20 KV.

- Microscopía electrónica de barrido, MEB**

Con la finalidad de observar el tamaño de los aglomerados y la morfología de polvos y de barras sinterizadas, se realizó microscopía electrónica de barrido (MEB) haciendo uso de un microscopio JEOL JSM-6400.



- *Espectroscopía de energía dispersa, EED*

Con el mismo equipo con que se hizo el análisis de MEB, se hizo un estudio EED y un mapeo para determinar la composición química cualitativa y semicuantitativa de las muestras sinterizadas de YAG.

2.10 Determinación de algunas propiedades físicas del YAG

- *Densidad Aparente*

Se determinó la densidad aparente mediante métodos de pruebas estándares de la ASTM (Designación C 20-00), métodos que están disponibles para su uso en control de calidad, investigaciones y desarrollos tecnológicos, y para nuestro caso sea de utilidad en la comparación con polvos de YAG obtenidos de acuerdo a otras rutas.

Se obtienen los pesos de las distintas muestras A-1450, B-1450, C-1450, A-1550, B-1550 y C-1550, de la siguiente manera:

- ✓ *Peso en seco (D):* las muestras se mantienen en calentamiento constante a 105-110°C durante 24 horas en un horno para que estén totalmente libres de humedad y determinar su peso. Enseguida las muestras se colocan en agua, de tal manera que se cubran en su totalidad, y se ponen en ebullición por 2 horas. Luego de ese tiempo se dejan enfriar las muestras a temperatura ambiente por un mínimo de 12 horas antes de ser pesados.
- ✓ *Peso sumergido (S):* Despues de la ebullición, se determina el peso de las muestras mientras son suspendidos en agua. Este peso es acompañado por las muestras suspendidas en la balanza en un alambre de cobre doblado colgado de un brazo de la balanza (ver Figura 13). La balanza debe estar previamente tarada con el alambre colocado e inmerso en agua a la misma profundidad como se usará cuando la muestra sea colocada.



CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL



Figura (13). Determinación del peso sumergido de la muestra.

- ✓ *Peso saturado (W):* Luego de determinar el peso suspendido, la muestra se seca ligeramente con una tela de algodón humedecida para remover todas las gotas de agua de la superficie y así determinar el peso de la muestra saturada de agua (ver Figura 14).

Empleando la siguiente ecuación (1), se calcula la densidad aparente (B) de las muestras:

$$B \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{D}{(W - S)} \quad (1)$$



Figura (14). Determinación del peso saturado de la muestra.



- **Densidad Verdadera**

Esta densidad es obtenida directamente de las mediciones mediante el método de Arquímedes, la cual toma en cuenta sólo la cantidad de masa de la muestra por unidad de volumen, sin considerar porosidades.

La medida de la densidad supone cuantificar la masa del cuerpo utilizando una balanza y haciendo las correcciones correspondientes. La medida del volumen se hace geométricamente en el caso de sólidos regulares, como lo es el de las barras, cubos etc., o por el desplazamiento de agua al sumergirlo cuando el sólido es insoluble en agua. Sin embargo, las barras generadas luego del proceso de sinterización adoptaron formaciones irregulares al deformarse por lo que este último método resulta más preciso, y es por eso que en éste trabajo haremos uso del desplazamiento de agua y se utilizará la siguiente fórmula para el cálculo de la densidad verdadera, b:

$$b \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{D}{(D - S)} \quad (2)$$

- **Área Superficial Específica**

Para conocer el área superficial específica de las muestras se utilizó el medidor de área superficial específica BET QUANTASORB Jr, que trabaja mediante el método BET (Brunauer-Emmet y Teller), éste nos da una medida directa de la superficie específica (S_s) y se basa en la adsorción de nitrógeno a baja temperatura (-196° C).

Las muestras sinterizadas (barras de YAG) a analizar deberán estar previamente molidas de tal forma que sea capaz el polvo de la muestra de entrar por el tubo de vidrio del portamuestras. Una vez limpio y seco el portamuestras, este es pesado en una balanza analítica y luego se le introduce la muestra a analizar. Se enciende el equipo y se regulan los flujos de gas de N₂ y He. Primeramente, se eleva la temperatura de la muestra a 180° C en un desgasificador, con el fin de retirarle la humedad y se calibra el equipo. Ya calibrado el equipo, se introduce el portamuestras en nitrógeno líquido para descender la temperatura y al mismo tiempo se le hace circular gas nitrógeno para que se adsorba, y se toma la lectura que



da el equipo. En seguida, el portamuestras se introduce en agua para que ocurra la desorción y en ese momento se toma la otra lectura. Luego se determina un volumen de gas que es requerido para la simulación y, finalmente, los datos son procesados por un programa y se obtiene el área superficial específica de las muestras en cm^2 de superficie por g de material en polvo, o bien por unidad de volumen del cuerpo.

2.11 Determinación de propiedades mecánicas del YAG

- **Dureza Vicker's**

Para los materiales cerámicos, la dureza se puede definir como la resistencia del material a la acción de ser rayado o penetrado. De acuerdo a esto, un material duro presentará indentaciones de tamaño pequeño y de poca profundidad mientras en un material blando se observarán mayores profundidades y huellas de mayor tamaño para una carga similar^[31]. El indentador que emplea esta prueba es una punta pequeña piramidal de diamante de cuatro lados con un ángulo de 136° (Figura 15).

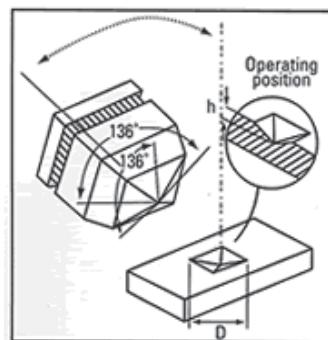


Figura (15). Geometría y posición del indentador en la prueba Vicker's.

La dureza Vicker's (HV) es calculada a partir de la carga $P(\text{Kgf})$ y el valor d correspondiente al promedio de las diagonales d_1 y d_2 de la indentación, expresado como carga por unidad de área de la indentación:



$$HV = \frac{1.8544 \cdot P}{d^2} \cdot \frac{P}{d} \quad (3)$$

Para la prueba, se realizaron 3 indentaciones por cada muestra (barra) y se utilizó una carga de 500gf.

- ***Módulo de elasticidad (E)***

Todo material existente es elástico y se deforma en cierto grado. Para determinar las propiedades elásticas de un material dado es necesario, en general, someter a ensayos una muestra del material. Es claro que disponer de técnicas de ensayos no destructivos es ventajoso en muchas aplicaciones prácticas.

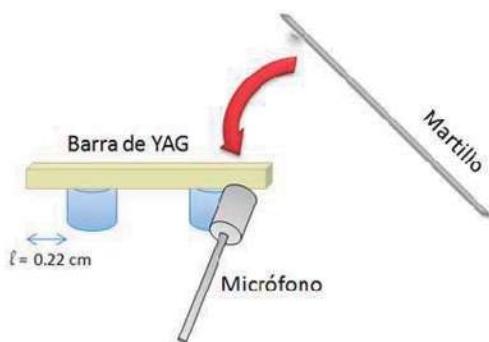


Figura (16). Ilustración del experimento para determinar el módulo de elasticidad.

Para el caso de este trabajo, se determinará el módulo de elasticidad por un método dinámico, con el fin de causar el menor daño y deformación de las barras, denominado “Experimento con ambos extremos libres” (ver Figura 16) y consiste en lo siguiente: Inicialmente se analiza el sonido emitido por las distintas barras al ser golpeadas. Para ello utilizamos pequeño martillo, que consiste en una laminilla de acero con un balín en uno de los extremos, y un micrófono conectado a un digitalizador de señales conectado a una PC.



CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las barras serán golpeadas en tres puntos estratégicos de tal manera que se optimice el máximo de la nitidez y duración del sonido. Tomando en cuenta esto, se procede a golpear las distintas barras cerca del micrófono, y se registran los datos en la PC. La computadora se encarga de analizar esos datos y proporcionar los valores para el módulo de elasticidad correspondiente de la muestra.

2.12 Desempeño del YAG como material fotocatalítico

Con el fin de observar el desempeño del YAG como material fotocatalítico, en base a algunas propiedades que presenta el material, se empleó la reacción de descomposición del azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) en solución acuosa mediante la aplicación de radiación ultravioleta en presencia de un catalizador (Garnet de Itrio y Aluminio, YAG). Se hace uso de esta reacción debido a que este compuesto tiene características que lo hacen un compuesto modelo, ya que se puede seguir fácilmente su cambio de concentración por la desaparición del color azul por espectrofotometría y tiene buena resistencia a la degradación por luz solar. La reacción que se pretende lograr se muestra en la Figura (17):



Figura (17). Reacción de descomposición del azul de metileno.

2.12.1 Preparación de las muestras

Para las diferentes corridas experimentales se utilizó una solución acuosa de azul de metileno de concentración de 10 μ moles/l y también una muestra sinterizada de YAG A-1450 para emplearlo como catalizador.



CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se hicieron pruebas preliminares con respecto a la presentación del catalizador, y su empleo en forma de polvo resultó la más adecuada para las pruebas, ya que de esta manera se aprovecha gran área de contacto solución-catalizador-rayos UV.

Se colocaron 5ml de solución de azul de metileno en una celda junto con 0.1g del de catalizador A1450 (material de YAG), y en otra celda sólo solución de azul de metileno, para tener un patrón de comparación cuando no se hace uso del catalizador.

2.12.2 Prueba en reacción de degradación de azul de metileno

El equipo empleado es dispositivo irradiador CL-1000 UV Crosslinker que cuenta con lámpara que emite luz ultravioleta (UV) con una longitud de onda de 254 nm, de potencia de 45 watts y una energía de hasta $999 \times 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Se llevaron a cabo varios experimentos irradiados con diferentes valores de intensidad de energía siendo a $200 \times 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ donde se realizó un estudio con mayor detenimiento para determinar el grado de degradación de la reacción conforme al tiempo, utilizando celdas con solución de azul de metileno con concentración de 10 $\mu\text{moles/l}$ y 0.1 g de catalizador (A1450).

Se tomaron alícuotas de la solución en los tiempos señalados para hacerles una prueba de espectroscopia UV/Vis y medir la absorbancia, en el espectrofotómetro Cary 5000 marca Varian, con el objetivo de observar el cambio de concentración que tuvieron cada una de las muestras, comprobándose la disminución de color. Los experimentos se llevaron a cabo de acuerdo a las condiciones mostradas en la Tabla (5).

Tabla (5). Tabla de experimentos.

No. Experimento	Muestra	Catalizador	Energía ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	Tiempo de irradiación (min)
1	1A	-	-	0
	2A	-	200	3
	2B	A1450	200	3
2	3A	-	200	5
	3B	A1450	200	5



3	4A	-	200	10
	4B	A1450	200	10
4	5A	-	100	5
	5B	A1450	100	5
5	6A	-	300	5
	6B	A1450	300	5
6	7A	-	500	5
	7B	A1450	500	5

2.12.3 Determinación de la Velocidad de Reacción

Se ha demostrado en literatura que los tintes orgánicos, como el azul de metileno, presentan descomposición fotocatalítica completa, la cual puede ser estudiada por medio de la Ley de Beer-Lambert:

$$A = \varepsilon b C \quad (4)$$

Donde A es la absorbancia, ε es el coeficiente molar de extinción ($1 \text{ mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), b es el espesor de la capa absorbente (cm), C es la concentración de la sustancia disuelta (mol/l).

Ésta reacción de descomposición se ha estudiado anteriormente y se ha determinado que es de tipo irreversible de primer orden^[34], la cual se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{dC_a}{dt} = r_a = -\kappa_1 C_a \quad (5)$$

Integrando la ecuación (5):

$$\int_{C_{ao}}^{C_a} dC_a = -\kappa_1 \int_0^t dt$$

Se obtiene:

$$\ln C_a - \ln C_{ao} = -\kappa_1 t \rightarrow \ln C_{ao} - \ln C_a = \kappa_1 t$$

Lo que es igual a:

$$\frac{\ln C_{ao}}{C_a} = \kappa_1 t \quad (6)$$



CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con ambas ecuaciones (5 y 6) puede calcularse la constante de velocidad de reacción k_1 que se presenta en la reacción del colorante azul de metileno para que, de esta manera, se obtenga la velocidad de reacción y pueda observarse más claramente el efecto del catalizador en la descomposición del azul de metileno.

CAPÍTULO III

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se darán a conocer los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental, se hace una interpretación de los experimentos y, posteriormente se discuten los resultados obtenidos, de acuerdo a la secuencia descrita en el Capítulo II.

3.1 Caracterización de la materia prima

Ya que una de las materias primas que se utilizó en este proyecto fue el sulfato de aluminio grado industrial, se requirió su caracterización para corroborar que realmente se trataba del material que se necesitaba. La Figura (18) muestra el patrón de DRX del Sulfato de Aluminio que presenta los picos característicos de este material y no mostró presencia de algún otro compuesto diferente, su tabla de base de datos se muestra en la Figura (19).

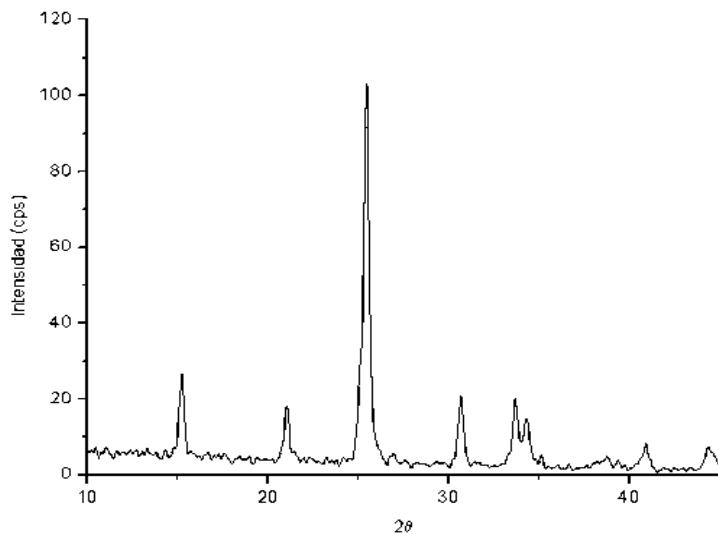


Figura (18). Patrón de DRX para el sulfato de aluminio grado industrial.

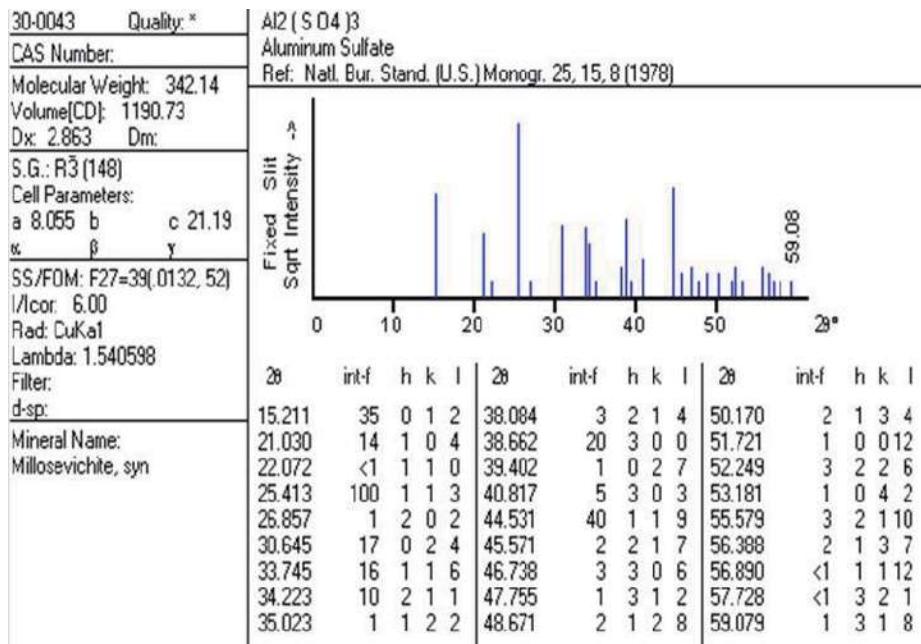


Figura (19). Tabla de base de datos de DRX para el sulfato de aluminio

3.2 Caracterización de polvos y barras sinterizadas

3.2.1 Resultados del análisis termodilatometrónico

En la Figura (20), se observa el análisis termodilatometrónico de las barras elaboradas con los polvos obtenidos bajo las condiciones mencionadas con anterioridad. En esta figura se pueden observar tres zonas donde hay cambios en el comportamiento de la curva: primeramente, en el rango de temperaturas de 10-880° C, la muestra sufre una ligera contracción asociada a la pérdida de agua estructural remanente.

En seguida, de aproximadamente 880-1065° C, se observa una contracción mayor de la muestra, apreciándose con la pendiente pronunciada de la curva. Esta contracción se asocia a la formación de la fase YAG y posiblemente a la pequeña transformación de la pseudoboehmita a la fase alfa-alúmina.

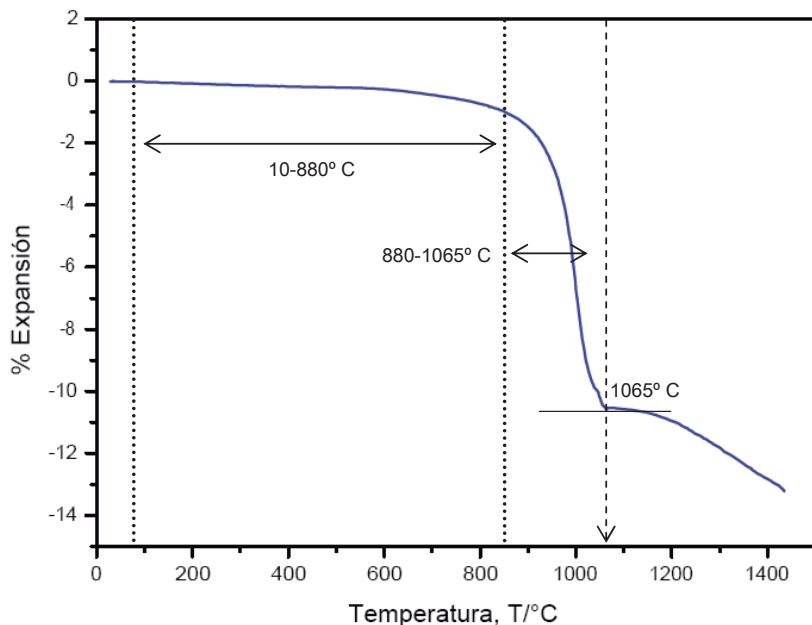


Figura (20). Análisis termodilatométrico de polvos de YAG.

En trabajos anteriores^[35] se han realizado estudios de dilatometría de muestras de pseudoboehmita, donde el inicio de la transformación $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocurre aproximadamente a 1100° C, como se observa en la Figura (21) tomada del trabajo reportado por J. Zárate *et. al.*^[35] Comparando el dilatograma de la Figura (20) y el de la Figura (21) hay cierta similitud en esta etapa de encogimiento, pero no coincide el inicio de este encogimiento, por lo que se puede decir que el encogimiento que inicia en aproximadamente a 880° C y termina aproximadamente a 1080° C que corresponde a la formación de la fase YAG principalmente, y posiblemente a una pequeña transformación $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1065°C. A partir de 1100° C inicia una tercera etapa de encogimiento, que corresponde principalmente a la eliminación de porosidad por efecto del proceso de sinterización de los polvos y que a 1450° C aún no termina este proceso, cabe mencionar que también en esta etapa hay cierto crecimiento de grano.

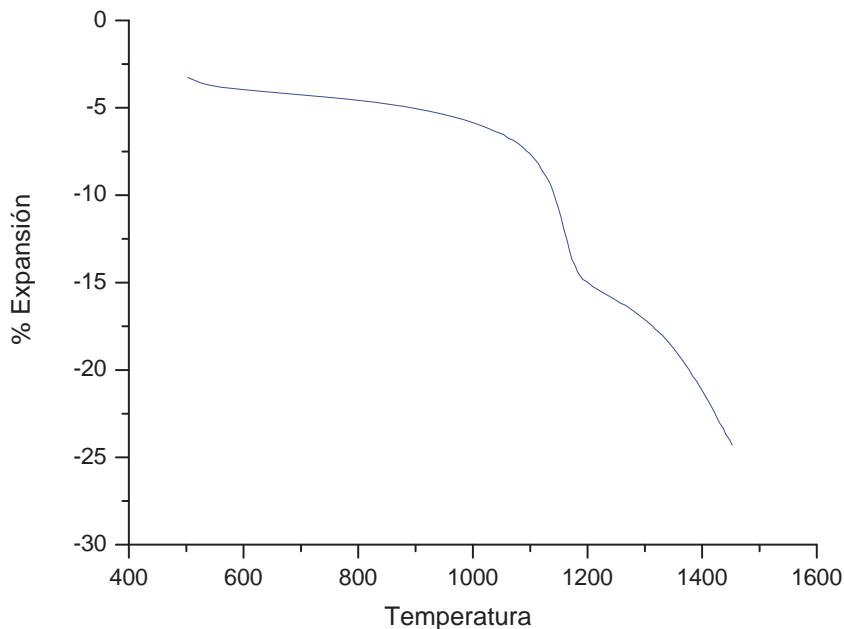


Figura 21. Dilatograma de pseudoboehmita tomado del artículo de J. Zárate et. al.^[35]

3.2.2 *Resultados de DRX*

3.2.2.1 *Pseudoboehmita*

Como se menciona en la desarrollo experimental, para generar la fase YAG, se requiere partir de polvos de pseudoboehmita para lo cual el análisis de DRX ayudó a comprobar que ésta se obtuvo por el método que se señaló descartando así, la posibilidad de formación de cristales de bayerita, los cuales se presentan comúnmente cuando existe una ligera variación en las condiciones de reacción (temperatura, pH, tiempo de reacción, etc.). En la Figura (22) se observa el patrón de DRX de los polvos de oxihidróxido de aluminio que se obtuvo y que contiene los picos característicos de este material.

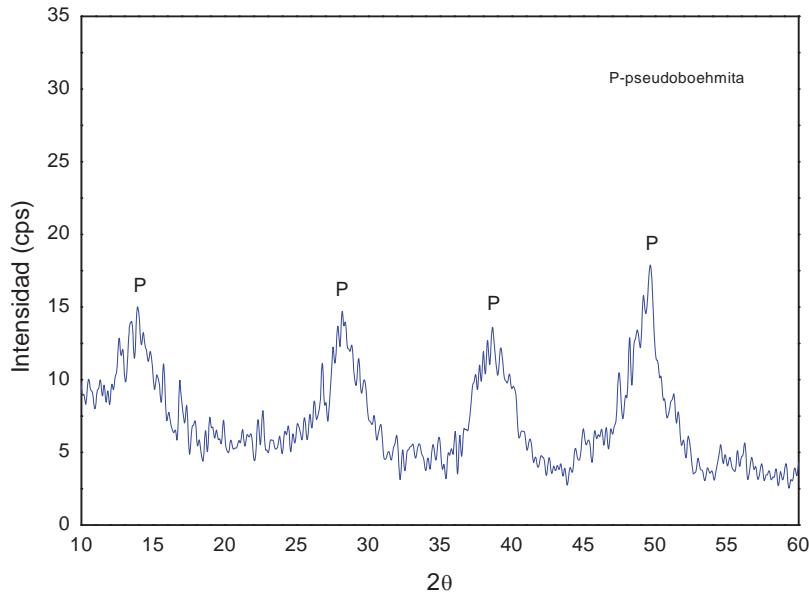


Figura (22). Difractogramas de DRX de polvos de pseudoboehmita.

3.2.2.2 Muestras sinterizadas

Para verificar que se llevó a cabo la transformación de las muestras sinterizadas a la fase YAG, y también para corroborar los resultados del análisis termodilatometrónico, se aplicó la técnica de difracción de rayos X a las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas: 1450° C y 1550° C. La Figura (23-a,b), muestra claramente que las muestras de las tres concentraciones que se manejaron y a las dos temperaturas a las que se sometieron, llegaron a la fase YAG esperada. Estos resultados confirman la obtención de la fase YAG pura a partir de pseudoboehmita obtenida de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado industrial y la sal de itrio.

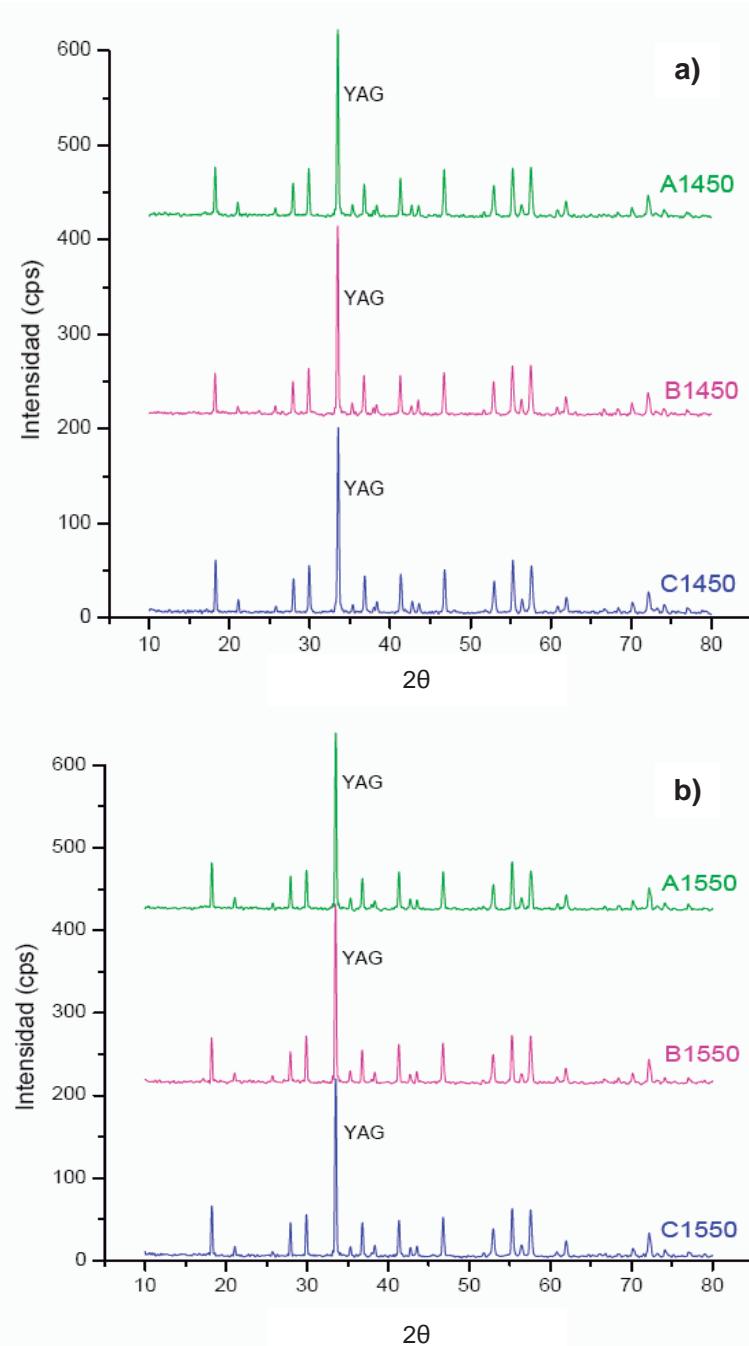


Figura (23). Difractogramas de DRX de las muestras sinterizadas A, B y C a a) 1450° C y b) 1550° C.

3.2.3 *Resultados de MEB*

3.2.3.1 *Muestras del “Spray Dryer”*

En la Figura (24) se observa la micrografía obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de los polvos obtenidos del equipo de secado y con un aumento de 5000X. En ella se observan partículas esféricas de aproximadamente $2\mu\text{m}$ de diámetro y otras partículas pequeñas de forma irregular. La forma esférica de estos polvos, es característica de este método de secado.

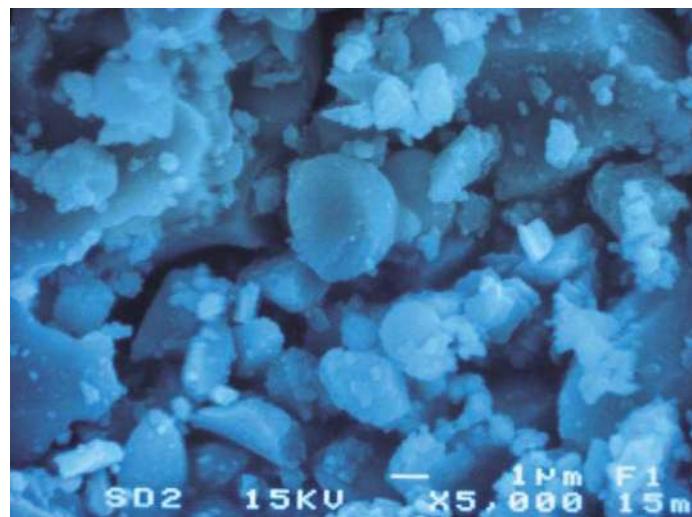


Figura (24). Micrografía de polvos obtenidos del “Spray Dryer” a un aumento de 5000X.

3.2.3.2 *Muestras sinterizadas*

A continuación se presentan los resultados de MEB de las muestras sinterizadas de YAG.

En la Figura (25) se muestran las superficies fracturadas de las muestras sinterizadas con aumento de 250X y la Figura (26) muestran las mismas superficies pero con un aumento de 1000X. En una columna (izquierda), están aquellas muestras que fueron sometidas a una



CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

temperatura de sinterización de 1450° C por 1 hora, y la columna de imágenes de la derecha, muestra aquellas que fueron sinterizadas a 1550° C por 1 hora también.

De manera general en la Figura (25) donde existe un aumento de 250X, se observa que aquellas muestras sinterizadas a mayor temperatura aparentan estar más compactas que las sinterizadas a menor temperatura, también las muestras A1450 (a), B1450 (c) y C1450 (e) presentan mayores espacios entre partículas y la muestra C1550, además de contener cierta cantidad de poros, presenta varias microfracturas que se aprecian en ciertas partes de la micrografía (f). La microestructura es difícil apreciarla a estos aumentos, por lo que se describe mejor en la Figura (26).

En la Figura (26), se muestran las micrografías tomadas a 1000X, se puede observar que las muestras presentan agregados de forma irregular de diferentes tamaños debido al proceso de sinterización. Las muestras (e) y (f) presentan un ligero grado de porosidad, que pudieran afectar algunas propiedades mecánicas y también es posible que cuenten con algunas microfracturas. En las cuatro muestras restantes (a, b, c y d) el proceso de prensado parece ser más uniforme, observándose muestras un poco más compactas. En forma general se puede observar en todas las muestras un crecimiento de grano en las sinterizadas a 1550° C, y aún mayor en las muestras B y C, donde se alcanzaron tamaños de más de 10 μm .

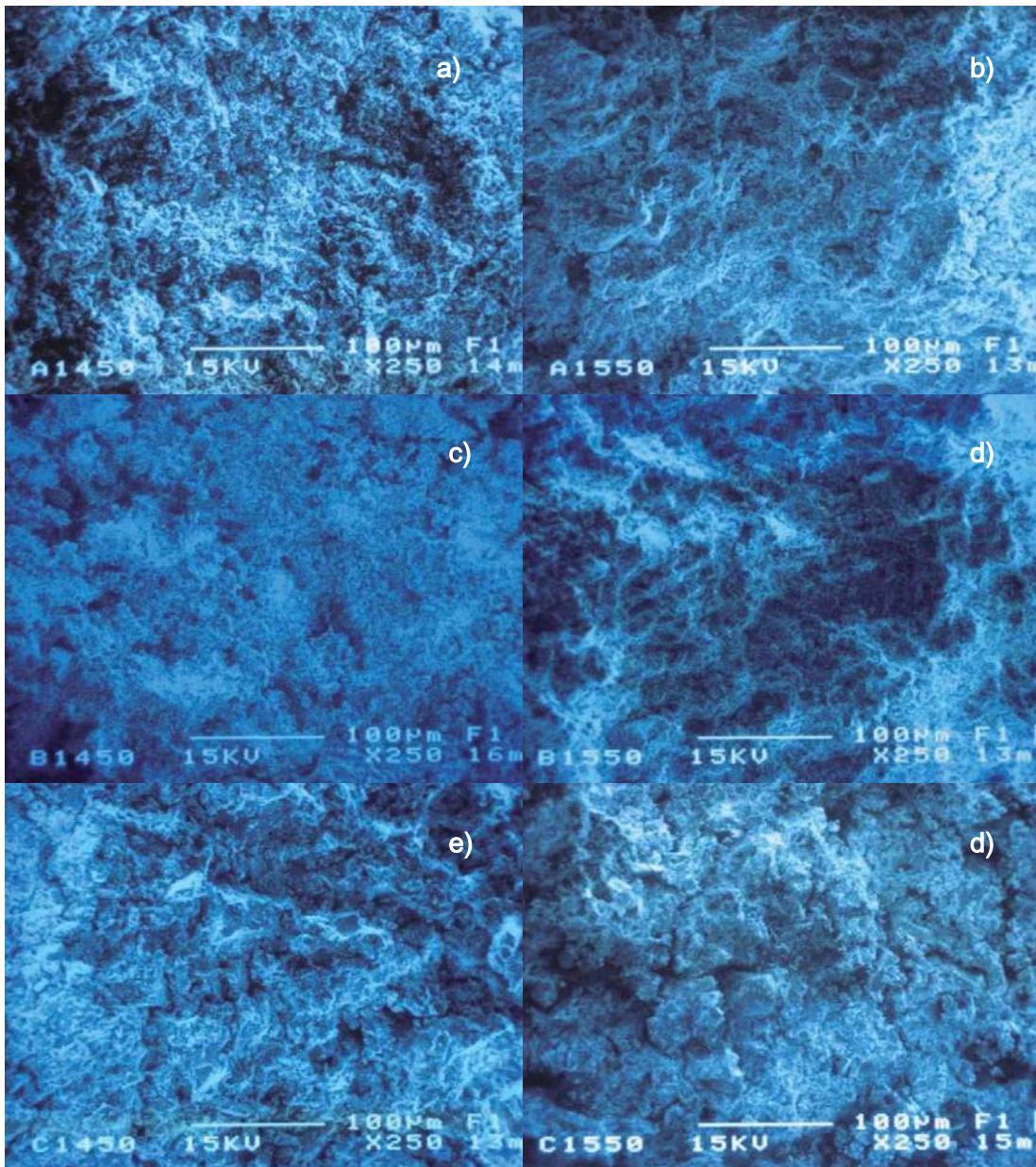


Figura (25). Micrografías de superficies fracturadas de muestras – MEB aumento X250 (a) A1450, (b) A1550, (c) B1450, (d) B1550, (e) C1450, y (f) C1550.

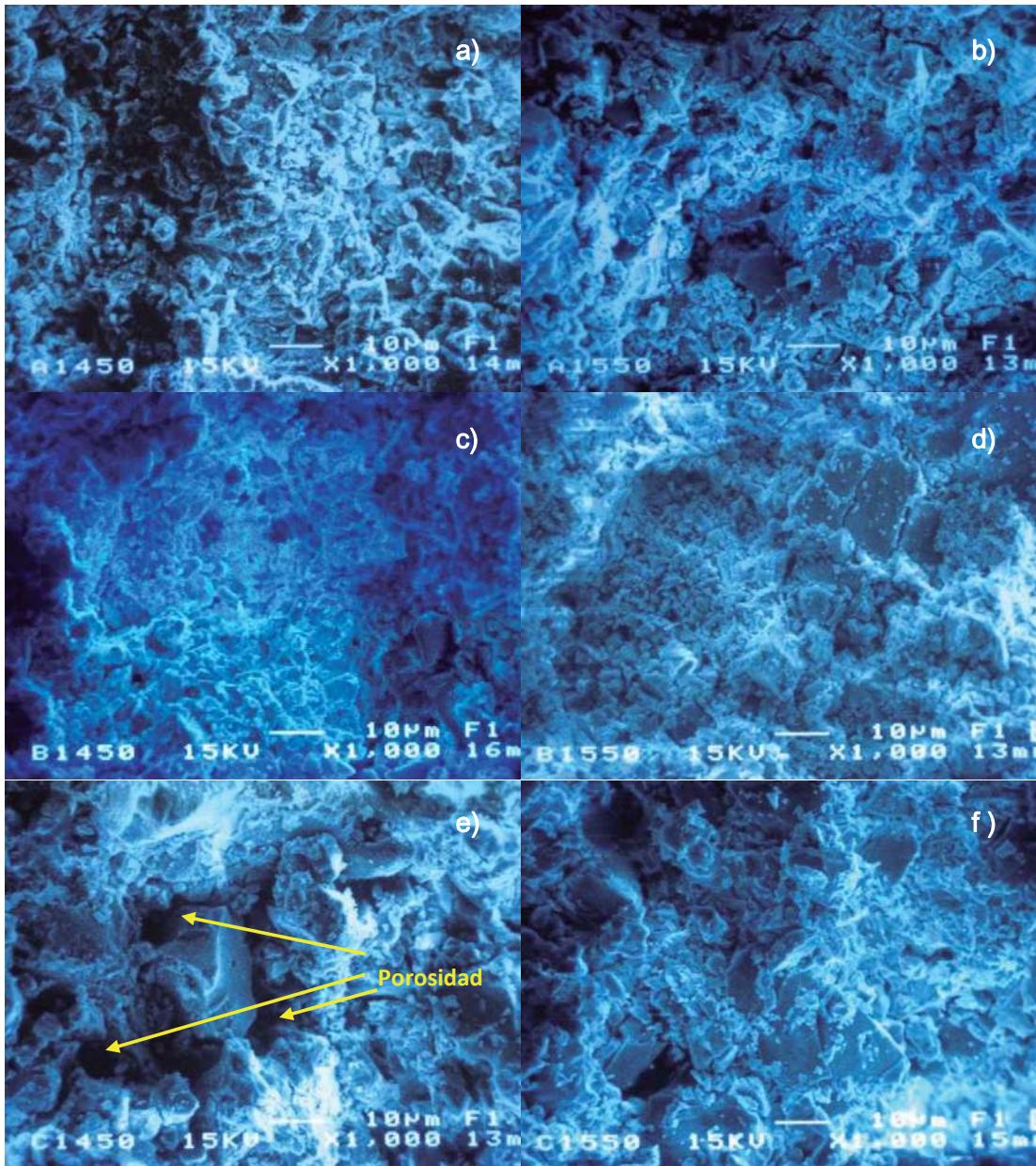


Figura (26). Micrografías de superficies fracturadas de muestras – MEB aumento 1000X (a) A1450, (b) A1550, (c) B1450, (d) B1550, (e) C1450, y (f) C1550.

En la Figura (27), se muestra una imagen de una muestra sinterizada a 1450° C y 1550° C por 1hora con un aumento de 5000X. A este aumento, se puede observar que los agregados consisten de aglomerados de partículas en su mayor parte esféricas, que se encuentran abajo de 1 μ m, es decir, son partículas submicrónicas. Esta morfología es similar en las otras muestras y es una característica de los polvos obtenidos en el secado por pulverización, como se había señalado anteriormente. El mecanismo de este tipo de secado permite obtener ésta morfología, pero los aglomerados en forma de donas o de agujas son producidas cuando el mecanismo ya mencionado se desvía del comportamiento, es decir, algunas gotas formadas tienen espacios y al formarse la esfera y producirse la transferencia de masa tienen que colapsar, obteniéndose esas morfologías las cuales no se presentan en este caso.

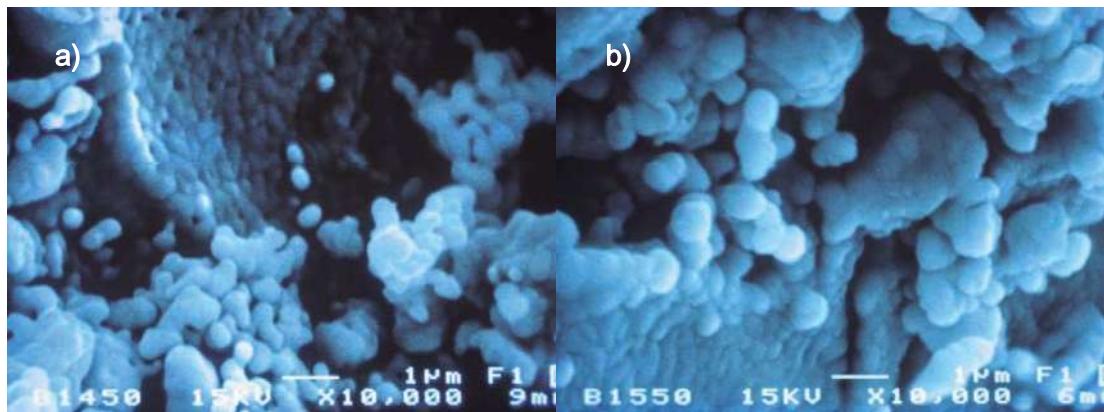


Figura (27). Micrografías de MEB de muestras sinterizadas B a: (a) 1450° C y (b) 1550° C.

3.2.4 Mapeo de muestras sinterizadas

Un mapeo por elementos de la misma zona en que se hizo MEB se muestra en la Figura (28-b), donde se pueden apreciar las zonas coloreadas de *rojo* que corresponden a lugares donde existe Al y las zonas en *verde*, indican la presencia de Y, y también en esa misma figura se pueden apreciar zonas en *azul*, donde existe oxígeno. Todos estos elementos, corresponden a



los componentes que integran únicamente la fase YAG. Las zonas sin colorear (blancas) corresponden a irregularidades donde el detector no pudo realizar un análisis. No es muy notoria la diferencia en los colores debido a la buena homogeneidad que presentan y por lo tanto no existen zonas de segregación de elementos, principalmente de Al ó Y.

La distribución de los elementos en el material es totalmente uniforme, esto se puede corroborar en los patrones de mapeo por elemento mostrados en las Figuras (28-c,d,e), donde en cada una, se observan puntos de color en toda la superficie del material, lo que indica que el elemento se encuentra presente en esos lugares. Aquellas zonas oscuras son irregularidades donde el detector no pudo realizar un análisis.

3.2.5 *Resultados de EED*

Con el fin de completar la información que arrojaron los análisis de DRX y mapeos, el material que se obtuvo de la sinterización (1450° C y 1550° C) se analizó por EED para encontrar la composición química semicuantitativa, eliminándose la posibilidad de tener algún tipo de contaminación en concentraciones por arriba de la sensibilidad del equipo de análisis.

En la Figura (29), se observa que el material analizado tuvo como resultado una composición de: Aluminio (Al), Itrio (Y) y Oxígeno (O), lo que corrobora los elementos que contiene la fase YAG, y como se mencionó anteriormente, las sustancias iniciales ajenas a la composición del sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 desaparecieron durante el proceso térmico (sulfatos y nitratos remanentes).

Las muestras tienen concentraciones diferentes en base al diagrama de fases de la Figura (3): la muestra A contiene las cantidades molares exactas para generar la fase YAG (62.5%mol Al_2O_3 , 37.5%mol Y_2O_3), la muestra B contiene 63.5%mol Al_2O_3 , 36.5%mol Y_2O_3 , y la muestra C contiene 61.5%mol Al_2O_3 , 38.5% mol Y_2O_3 .

En la siguiente Tabla (6), se presenta una comparación de la relación Al /Y que se manejó en este proyecto de tesis. La primera columna corresponde a lo que se pronosticó durante la experimentación, y las siguientes dos columnas indican la cantidad real que se obtuvo mediante el análisis semicuantitativo por EED al final del proceso para obtener YAG.

En todos los casos la cantidad de Al fue superior al Y es por eso que el valor reportado siempre es mayor a la unidad.

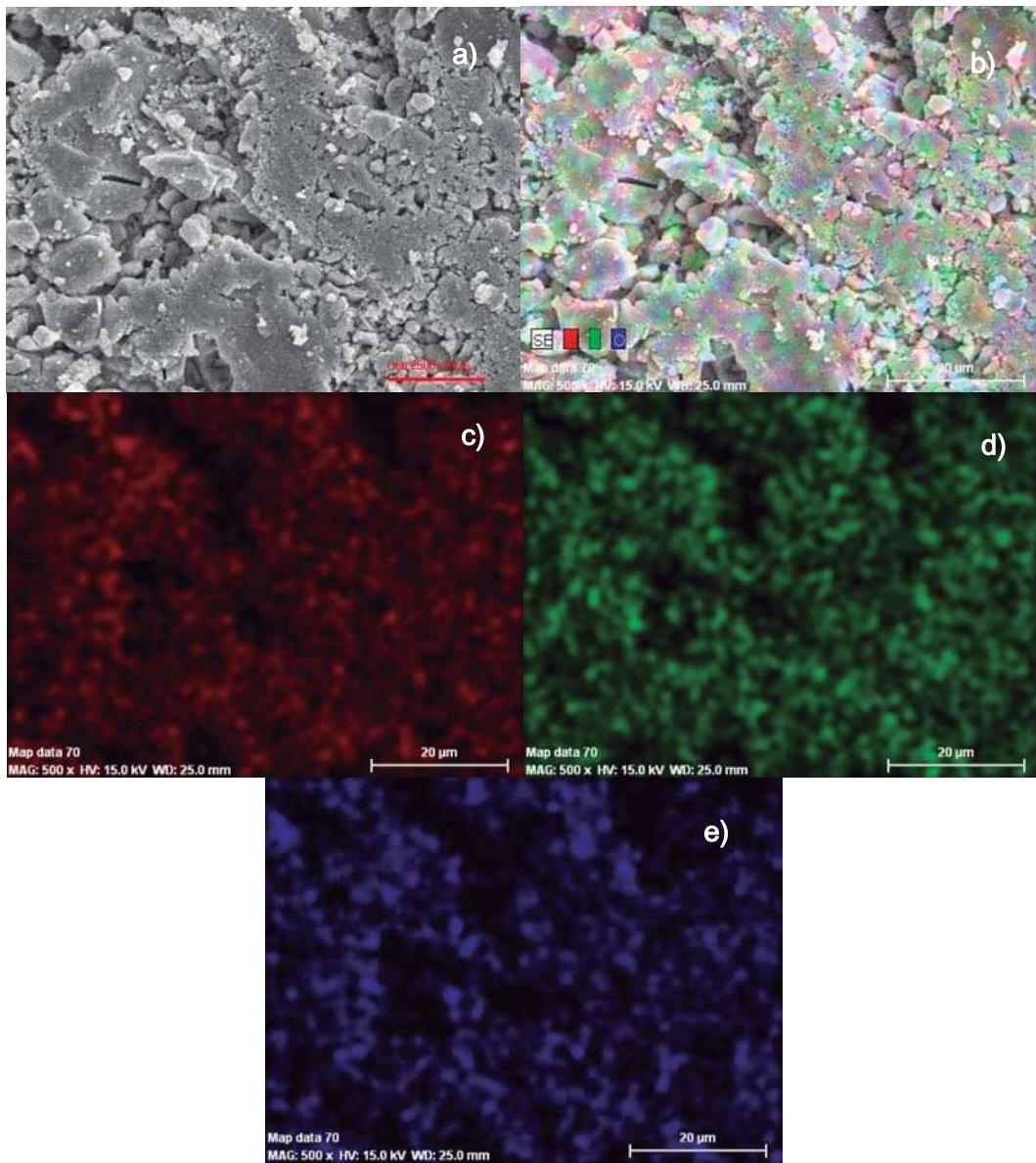


Figura (28). Resultados con aumento X2500: (a) micrografía de muestra sinterizada B1450 que presenta fase YAG, (b) mapeo de la misma muestra, (c) patrón de mapeo de Al, (d) patrón de mapeo de Y, (e) patrón de mapeo de O.

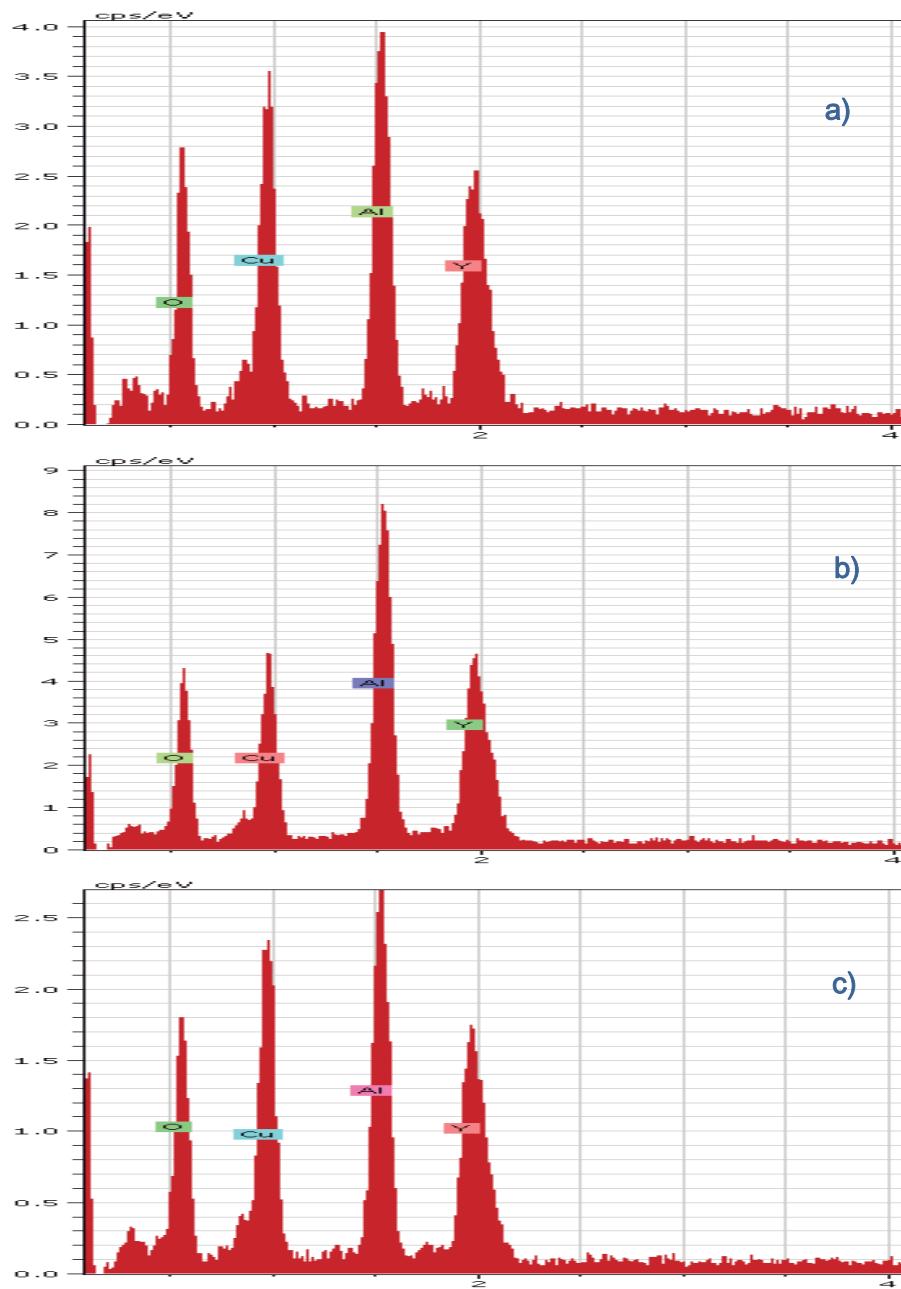


Figura (29). Espectros de los análisis de EED para muestras sinterizadas (a) A1450, (b) B1450, y (c) C1450.



Tabla (6). Relación de Al/Y en diferentes etapas.

Muestra	Experimentación	Análisis cuantitativo a 1450° C	Análisis cuantitativo a 1550° C
A	1.35	1.47	1.47
B	1.41	1.72	1.67
C	1.29	1.53	1.51

Los datos reportados en la Tabla (6), con respecto a la experimentación concuerdan con los resultados de los espectros de la Figura anterior, donde la muestra A es superior a la C pero inferior a la B debido a su composición. Sin embargo, los análisis semicuantitativos que se obtuvieron del EED para una temperatura de 1450° C y 1550° C no concuerdan con la concentración que se pronosticó, esto se debe a que la variación en las concentraciones que se manejaron, son demasiado pequeñas pero en forma general si se aprecia la variación en la relación de composición esperada, cabe mencionar también que éste es un análisis semicuantitativo por lo que también conlleva un error implícito homogéneo en cada medición.

3.3 Determinación de algunas propiedades físicas del YAG

3.3.1 Densidad Aparente

La Tabla (7) muestra los resultados obtenidos de las muestras sinterizadas a 1450° C y 1550° C por 1 hora. Los valores de la última columna corresponden al promedio de 3 pruebas a cada tipo de muestra donde se utilizó la fórmula (1).

Las muestras no mostraron una diferencia notable en el valor de la densidad aparente, en promedio el valor fue de 2.53 g/cm³. En el caso de las muestras A no hubo tendencia clara en el valor de la densidad aparente, esto debido a que el proceso de sinterización tiene poco efecto en la densificación. Sin embargo, en las muestras restantes (B y C) es un poco más claro el comportamiento, $\rho_{B1450} < \rho_{B1550}$ y $\rho_{C1450} < \rho_{C1550}$, esto se debe a que las muestras



CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

sinterizadas a 1450° C presentan mayor grado de porosidad en la estructura y también mayor cantidad de microfracturas, que conlleva a la disminución de la densidad aparente.

Tabla (7). Tabla de resultados para el cálculo de la densidad aparente.

MUESTRA	D (gr)	S (gr)	W (gr)	ρ_{Apar} (g/cm ³)	ρ_{prom} (g/cm ³)
A1-1450	1.7588	1.3339	1.999	2.64	
A2-1450	2.2448	1.6729	2.5294	2.62	2.66
A3-1450	2.268	1.7207	2.552	2.73	
B1-1450	1.9889	1.5011	2.2869	2.53	
B2-1450	2.2816	1.6942	2.6011	2.52	2.50
B3-1450	2.3339	1.7291	2.6798	2.45	
C1-1450	2.1211	1.5746	2.4637	2.39	
C2-1450	2.0873	1.5426	2.4345	2.34	2.41
C3-1450	2.4172	1.8038	2.7738	2.49	
A1-1550	2.211	1.6525	2.4533	2.76	
A2-1550	1.8064	1.3556	2.0234	2.71	2.65
A3-1550	1.8039	1.3291	2.0522	2.49	
B1-1550	2.2319	1.6739	2.5085	2.67	
B2-1550	1.9804	1.4686	2.2489	2.54	2.52
B3-1550	2.015	1.4663	2.3241	2.35	
C1-1550	2.2515	1.6802	2.5521	2.58	
C2-1550	2.1193	1.5598	2.5039	2.24	2.45
C3-1550	2.1393	1.5969	2.537	2.28	

3.3.2 Densidad Verdadera

La Tabla (8) muestra los resultados obtenidos del cálculo de la densidad verdadera con la ecuación (2), donde puede notarse claramente que con respecto a la densidad aparente, el valor de ésta es mayor, debido a que la anterior toma en cuenta la masa por unidad de volumen y además de porosidad abierta, espacio que para esta densidad no se toma en cuenta. El valor de la densidad verdadera está alrededor de 3.8 g/cm³.

Los valores de densidad verdadera se comportan conforme al proceso de sinterización, entre mayor fue la temperatura a la que se sometieron, menor fue su densidad. Esto sólo puede explicarse por el grado de porosidad cerrada, es decir, al aumentar la temperatura avanza la



CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

unión y crecimiento de las partículas dejando en este proceso poros aislados (poros no interconectados).

En comparación con la densidad que se reporta en bibliografía^[11] de $4.56\text{g}/\text{cm}^3$ la densidad promedio de las pruebas esta por debajo ($3.8\text{ g}/\text{cm}^3$) de ésta.

Tabla (8). Tabla de resultados para el cálculo de la densidad verdadera.

MUESTRA	D (gr)	S (gr)	ρ_{verd} (g/cm^3)	ρ_{prom} (g/cm^3)
A1-1450	1.7588	1.3339	4.14	
A2-1450	2.2448	1.6729	3.93	4.07
A3-1450	2.2680	1.7207	4.14	
B1-1450	1.9889	1.5011	4.08	
B2-1450	2.2816	1.6942	3.88	3.94
B3-1450	2.3339	1.7291	3.86	
C1-1450	2.1211	1.5746	3.88	
C2-1450	2.0873	1.5426	3.83	3.88
C3-1450	2.4172	1.8038	3.94	
A1-1550	2.2110	1.6525	3.96	
A2-1550	1.8064	1.3556	4.01	3.92
A3-1550	1.8039	1.3291	3.80	
B1-1550	2.2319	1.6739	4.00	
B2-1550	1.9804	1.4686	3.87	3.85
B3-1550	2.0150	1.4663	3.67	
C1-1550	2.2515	1.6802	3.94	
C2-1550	2.1193	1.5598	3.79	3.88
C3-1550	2.1393	1.5969	3.94	

3.3.3 Resultados de Área Superficial

Los resultados de área superficial específica de las barras de YAG que fueron sometidas a un proceso de trituración, se presentan en la Tabla (9). Es importante aclarar que los valores de superficie específicas que aparecen en la tabla anterior, son el promedio de dos ensayos sobre cada muestra.



Tabla (9). Resultados de área superficial promedio.

POLVO	Temperatura de sinterización	Área Superficial (m ² /g)
Pseudoboehmita	80	200
A1-1450	1450	1.701
A1-1550	1550	0.668

Puede observarse claramente que, debido al proceso de sinterización a altas temperaturas, hay una disminución considerable en el área. El valor de ASE de la pseudoboehmita se presenta para tener un punto de comparación desde su etapa como pseudoboehmita hasta la fase YAG. Esto puede corroborarse observando las micrografías de la Figura (26) donde se observa que los granos originales se fueron fusionando debido a la sinterización del material conduciendo a la diminución en el volumen y, por ende, a la decremento del área superficial lo que posiblemente afecte algunas aplicaciones del material donde se requiere de una mayor área superficial.

3.4 Análisis de propiedades mecánicas del YAG

3.4.1 Dureza Vicker's

En la Tabla (10) se muestran los resultados de dureza calculados con la ecuación (3), para las muestras sinterizadas de YAG. Estos datos son el resultado de un promedio de 3 indentaciones que se les hizo a cada muestra.

Se observa en los resultados siguientes (Tabla 10) que el proceso de sinterización mejora esta propiedad del material, donde los valores correspondientes a la calcinación a 1550° C son siempre superiores a los reportados a 1450° C.



Tabla (10). Resultados de dureza Vicker's.

Muestra	Dureza Vicker's (HV ₅₀₀)	
	1450° C	1550° C
A2	73	173
B1	150	168
C2	180	196

3.4.2 Módulo de elasticidad

Se efectuaron 5 pruebas por cada muestra y los resultados que se obtuvieron se presentan en la tabla (11):

Tabla (11). Resultados de pruebas para Módulo de Elasticidad.

MUESTRA	EF ₁ (Gpa)	EF ₂ (GPa)	EF ₃ (GPa)	EF ₄ (GPa)	EF ₅ (GPa)
A1-1450	99.4	70.7	70.7	70.7	70.7
A3-1450	47.8	47.8	47.4	47.4	47.4
B1-1450	85.5	85.5	86.4	85.5	85.5
B2-1450	94.7	99.5	91.4	95.9	93.6
C2-1450	48.4	48.4	48	48	48.4
C3-1450	16.9	16.9	16.9	16.8	16.9
A2-1550	23	23	23	23	23
A3-1550	14.2	14.3	14.2	14.2	13.5
B1-1550	11.8	28.1	11.7	11.7	11.7
B3-1550	20.9	20.9	20.9	20.9	20.7
C1-1550	135	139	131	59.5	45.1
C2-1550	12	12.2	12.1	12	12

Con estos resultados, se logró establecer, para cada muestra (A, B y C) el valor de módulo de elasticidad (E) promedio representativo de cada muestra. Estos valores se muestran en la Tabla (12).



Tabla (12). Valores finales de Elasticidad.

MUESTRA	E (GPa)
A-1450	47.4
B-1450	85.5
C-1450	48.4
A-1550	23.0
B-1550	20.7
C-1550	12.0

Comparando estos resultados con lo que se reporta en bibliografía^[11] de 300 GPa para YAG monocrystalino, son valores muy bajos, debido a que esta propiedad fue medida con una técnica que involucró todo el volumen del material, es decir, material, poros y grietas, estos dos últimos van a afectar considerablemente disminuyendo esta propiedad. Comparando los valores a las dos temperaturas de sinterización, se puede observar que a mayor temperatura el módulo disminuye, posiblemente debido a la generación de micro grietas.

3.5 Desempeño del YAG como material fotocatalítico

3.5.1 Prueba en reacción de degradación de azul de metileno

Con la finalidad de observar el desempeño del YAG como material fotocatalítico, fue probado en la reacción de azul de metileno. La presentación del catalizador A-1450 que se empleó fue en forma de polvo, ya que se hicieron pruebas preliminares y fue la que mejores resultados arrojó debido a que de esta manera se logra mayor área de contacto entre solución-catalizador-rayos UV.

En experimentos a $100 \times 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, se efectuó la degradación del colorante en un tiempo muy corto que impedía seguir su análisis detalladamente. A intensidades de energía de $300 \times 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ y $500 \times 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ el cambio de concentración se realizó en tiempos mayores por lo que los resultados arrojados no eran tan significativos.



CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los experimentos realizados a $200\times100\text{ }\mu\text{J/cm}^2$, arrojaron mejores resultados a diferentes tiempos (3, 5 y 10 minutos) pudiendo observarse que las muestras con catalizador degradaban mejor el colorante que aquellas que no lo tenían.

En la Figura (30) se observan las celdas con catalizador y sin catalizador, luego de ser irradiadas por 5 minutos con una intensidad de energía de $200\times100\text{ }\mu\text{J/cm}^2$.



Figura (30). Celdas con solución de azul de metileno con catalizador y sin catalizador, irradiadas a $200\times100\text{ }\mu\text{J/cm}^2$ por 5 minutos.

Las Figuras (31, 32 y 33) se muestran los espectros obtenidos de la solución de azul de metileno ($10\mu\text{mol/l}$) sin irradiar e irradiada a 3 minutos, a 5 minutos y a 10 minutos, con una intensidad de $200\times100\text{ }\mu\text{J/cm}^2$ sin catalizador y con catalizador.

El pico característico del colorante azul de metileno corresponde al que se encuentra en una longitud de onda de 665 nm en las tres Figuras y sirvió de base para corroborar la degradación colorante.

El espectro negro (1A) de los gráficos, corresponde a la solución de azul de metileno en ausencia de catalizador antes de ser irradiada, donde no existe degradación, razón por la cual es la que presenta un mayor valor de absorbancia.



CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Figura (31) el espectro en color verde (2B) corresponde a la muestra con catalizador que fue irradiada por 3 minutos con una intensidad de $200 \times 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, que en comparación con el espectro color rojo (2A), que no contenía catalizador y expuesto a las mismas condiciones, presentó mayor degradación del colorante.

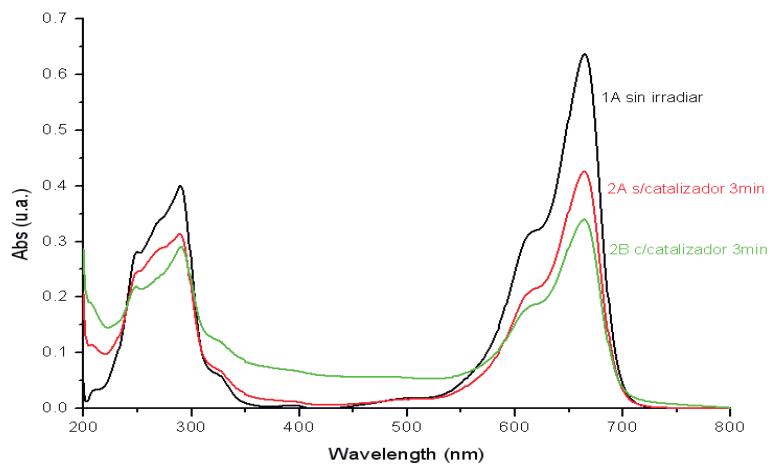


Figura (31). Espectros de la solución de azul de metileno ($10 \mu\text{mol}/\text{L}$) sin irradiar, e irradiada a 3 minutos, con una intensidad de $200 \times 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ sin catalizador y con catalizador (A1450).

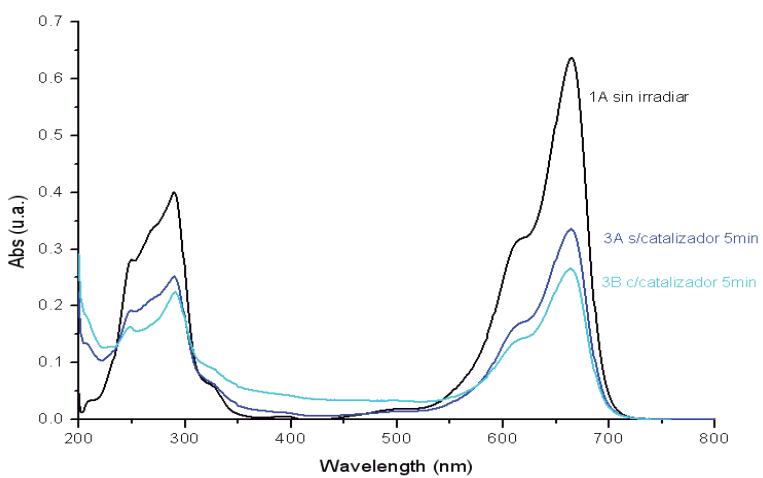


Figura (32). Espectros de la solución de azul de metileno ($10 \mu\text{mol}/\text{L}$) sin irradiar, e irradiada a 5 minutos, con una intensidad de $200 \times 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ sin catalizador y con catalizador (A1450).



CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Figura (32) se muestran los espectros correspondientes a las celdas irradiadas por 5 minutos con una intensidad de $200 \times 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, donde la curva en color azul (3A) que no contuvo catalizador A-1450 degradó menos el colorante que aquella muestra que sí contenía y que se representa con la curva azul claro (3B).

La Figura (33) se muestran los espectros correspondientes a las celdas irradiadas por 10 minutos con una intensidad de $200 \times 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, donde se observa que tanto la curva de la celda con catalizador (4B) como aquella sin catalizador (4A), degradaron casi por completo el colorante.

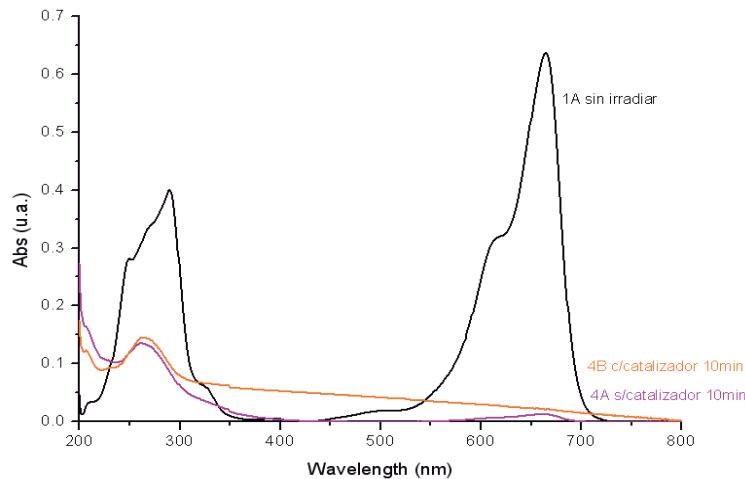


Figura (33). Espectros de la solución de azul de metileno ($10 \mu\text{mol}/\text{lt}$) sin irradiar, e irradiada a 10 minutos, con una intensidad de $200 \times 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ sin catalizador y con catalizador (A1450).

Con estos resultados preliminares comprobamos que el material YAG tiene efecto sobre la reacción, acelerando el proceso de degradación cuando se encuentra presente, por lo que requerirá estudios posteriores para corroborar su papel como nuevo catalizador.

3.5.2 Determinación de la velocidad de reacción, r_a



CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De la ecuación (4), donde $b=1\text{cm}$, $\text{Ca}_0=0.01\text{ mol/lt}$ y $A= 0.63718843\text{ u.a.}$ que corresponde a la longitud de onda de 665 nm donde se presenta la cresta del pico característico del color, se calcula el coeficiente molar de extinción, ϵ :

$$\epsilon = \frac{A}{b\text{Ca}_0} = \frac{0.63718843}{(1)(0.01)} = 63.7188 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

En base a este dato calculado, se obtiene por medio de la misma ecuación (4) pero despejando para la concentración de la sustancia, los datos de concentración que se muestran en la Tabla (13).

Sabiendo que la reacción de azul de metileno es de primer orden, ajustamos los datos experimentales con la ecuación (6) para encontrar el valor de la constante de rapidez de reacción k_1 , donde la Ca_0 es 0.01 mol/lt :

$$\frac{\ln \frac{\text{Ca}_0}{\text{Ca}}}{\text{Ca}} = k_1 t$$

Tabla (13). Datos para el cálculo de la constante de reacción por método gráfico.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a.)		Ca (mol/lt)		ln(Ca ₀ /Ca) ec.(6a)	
	s/catalizador	c/catalizador	s/catalizador	c/catalizador	s/catalizador	c/catalizador
0	0.6372	0.6372	0.0100	0.0100	0	0
3	0.4257	0.3389	0.0067	0.0053	0.4034	0.6312
5	0.3347	0.2648	0.0053	0.0042	0.6439	0.8779

Aplicando una regresión lineal a los datos (con Microsoft Office Excel) se obtiene la siguiente gráfica (Figura 34):

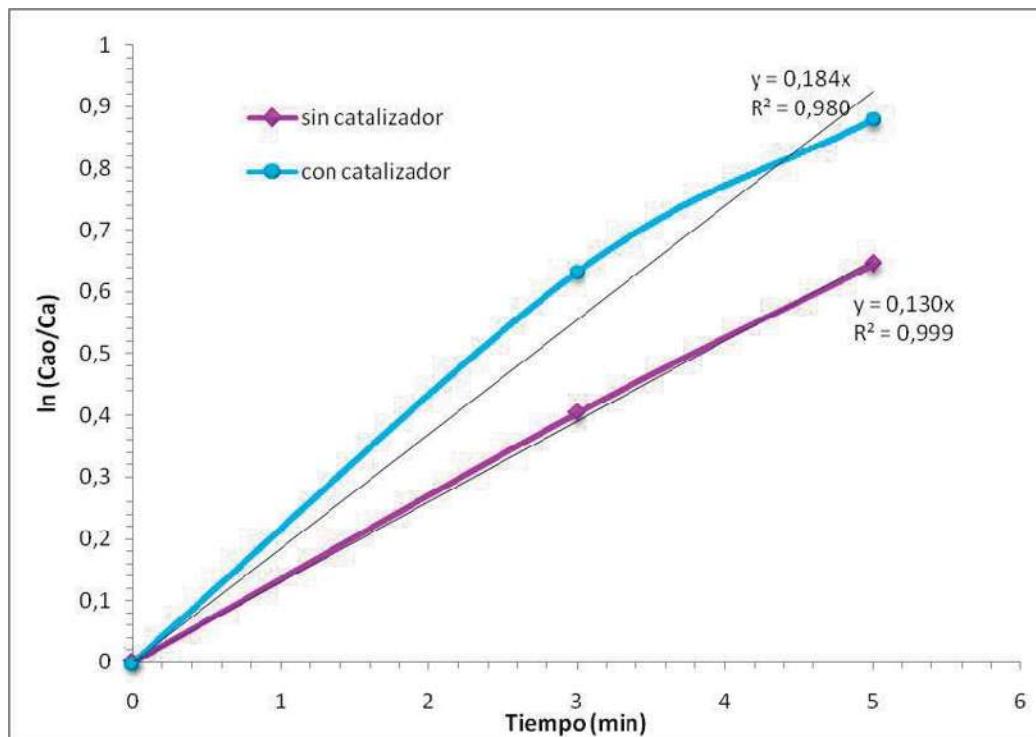


Figura (34). Gráfico de $\ln (Ca_0/Ca)$ vs. Tiempo para la reacción de azul de metileno en presencia de catalizador y sin catalizador.

Tabla (14). Constantes de rapidez de reacción k_l

Reacción	Constante de Rapidez de Reacción, k_l , (min ⁻¹)
Sin catalizador	0.130
Con catalizador	0.184

Empleando la ecuación (5), se calcula la velocidad de reacción para las pruebas experimentales haciendo uso de los valores de las constantes de reacción calculadas para cada reacción (Tabla 14), y en la Tabla (15) se muestran los datos para el cálculo de ésta, obteniéndose el gráfico de la Figura (35).



CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla (15). Datos para el cálculo de la Velocidad de Reacción.

Tiempo (min)	Concentración (mol/L)		r_a (mol/L·min)	
	Sin Catalizador	Con Catalizador	Sin Catalizador	Con Catalizador
0	0.0100	0.0100	0.0013	0.00184
3	0.0067	0.0053	0.000868456	0.000978748
5	0.0053	0.0042	0.000682813	0.00076475

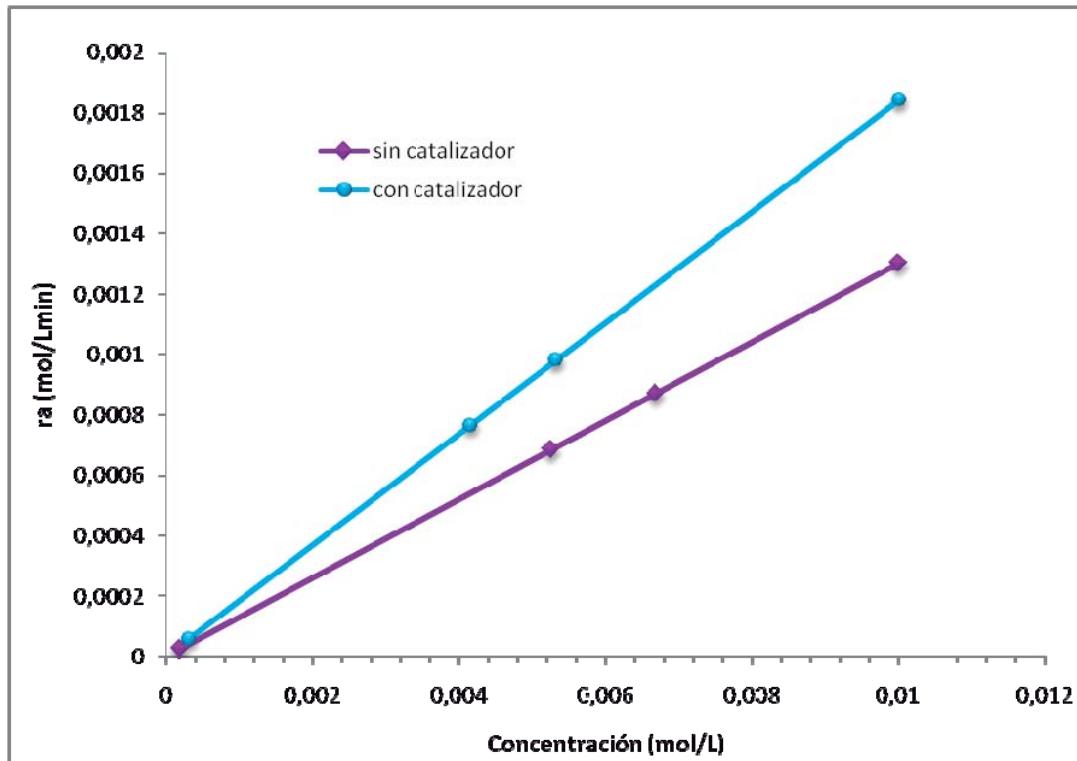


Figura (35). Gráfico de r_a vs. Concentración de la reacción de azul de metileno con catalizador y sin catalizador.

En este gráfico se puede observar que la curva correspondiente a la celda con catalizador (A1450,) presenta mayor velocidad de reacción r_a que cuando no lo hay. Esto quiere decir que los polvos de YAG efectivamente actúan como catalizador en la reacción de azul de metileno haciendo que este se degrade en menor tiempo.



3.6 Estimado de costos de materias primas

Para conocer el beneficio del empleo de una materia prima grado industrial por la ruta propuesta en esta tesis, se hizo un estimado de costos de los materiales utilizados para obtener 500g de YAG. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla (16). Resultados de costos de materias primas

MATERIA PRIMA	CANTIDAD NECESARIA	COSTO Ruta Propuesta (pesos)	COSTO Ruta Tradicional (pesos)
Al ₂ (SO ₄) ₃ grado industrial*	1689.38g	5.06	-
Al ₂ (SO ₄) ₃ grado reactivo**	1413.65g	-	282.73
Y ₂ O ₃	300g	960.00	960.00
HNO ₃	670ml	134.00	134.00
TOTAL		\$1099.06	\$1376.73

* Un kilogramo de sulfato de aluminio grado industrial tiene un costo de \$3.00.

** Un kilogramo de sulfato de aluminio grado reactivo tiene un valor de \$200.00.

Como puede observarse en la Tabla (16), el empleo del sulfato de aluminio grado industrial en lugar del polvo grado reactivo permite un ahorro considerable de \$277.67 pesos, obteniéndose los mismos resultados al momento de la síntesis del material (una fase YAG pura), por lo que se puede decir que esta es una buena alternativa.



CONCLUSIONES

- 1) Por medio de la ruta de síntesis propuesta, se ha logrado sintetizar el Garnet de Itrio y Aluminio a una temperatura aproximada de 1100° C, según los resultados de dilatometría, además de que no se detectaron otras fases. Y también por esta ruta, se ha comprobado que a temperaturas de 1450° C y 1550° C se obtiene la fase YAG pura.
- 2) El tamaño de partícula es submicrónica de aproximadamente 0.5 μ m de acuerdo con las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB). También se observa en las imágenes obtenidas, que a medida que se incrementó la temperatura de sinterización, hubo un crecimiento de grano.
- 3) Las propiedades físicas que se determinaron, como densidad y área superficial específica, también presentan cambio con respecto a la temperatura, disminuyendo conforme al aumento de la temperatura de sinterización, debido a la generación de microgrietas y aislamiento de porosidad.
- 4) En base a las pruebas preliminares que se le hizo al material YAG (A-1450) para que actuara como fotocatalizador en la reacción de azul de metileno, se puede decir que tuvo un buen desempeño luego de presentar buenos resultados a una intensidad de $200 \times 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, lo que generó una mayor velocidad de reacción que a aquellas pruebas que no contenían el material.



RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

- 1) Se recomienda que para trabajos futuros siguiendo la misma ruta que se manejó en este trabajo para obtener la fase pura YAG, se pueden manejar temperaturas de calcinación menores con el fin de disminuir el tiempo de síntesis.
- 2) Debido a que el YAG presentó buenos resultados en una reacción fotocatalítica, se recomienda hacer estudios más a fondo para encontrar las condiciones ideales en que este material funcionará mejor para esta aplicación, ya que como se demostró en las pruebas preliminares, el Garnet de Itrio y Aluminio tiene un amplio campo de estudio como material fotocatalítico.



BIBLIOGRAFÍA

1. M. Cinibulk, “*Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet from a Mixed-Metal Citrate Precursor*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [5] 1276-1278 (2000).
2. D. J. Sordelet, M. Akinc, M. L. Panchula and Y. Han, “*Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet Precursor Powders by Homogeneous Precipitation*”, *J. of the Europ. Ceram. Soc.*, [14] 123-130 (1994).
3. Van Vlack, “*Materiales para ingeniería*”, Ed. C.E.C.S.A., México, 1975, pp. 261-289.
4. Smith, William F., “*Fundamentos de la ciencia e Ingeniería de los materiales*”, Ed. Mc Graw- Hill , Tercera edición, Pág.495, 517.
5. J. Zárate, G. Rosas y R. Pérez. “*Structural Transformations of the Pseudoboehmite to α -alumina*”, *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal. ATM*, Vol. 7 No. 2, 13-18 (2005).
6. Huerta-Ventura V. y Caballero- García C., (1997), “*Recopilación bibliográfica de los mecanismos de acción de flúor y su metabolismo de los seres humanos, así como su repercusión en los tejidos dentarios, fluorosis e higiene*”. *Revista Médica de Aguascalientes*, 4 (2).
7. Montgomery, D. C. *Diseño y análisis de Experimentos*, Grupo Ed. Iberoamérica, México 45-49, 175-178,369-387 (1991).
8. Ovalle-Turrubiates J., (1996), “*Desarrollo de un nuevo adsorbente a base de carbón aluminizado para la remoción de Flúor presente en soluciones acuosas*”. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, U.A.S.L.P.



9. R. Petrovic, S. Milonjic, V. Jokanovic, Lj. Kostic-Gvozdenovic, I. Petrovic-Prelevie, Dj. Janackovic, “*Influence of synthesis parameters on the structure of boehmita sol particles*”, Powder Technology 133 (2003) 185-189.
10. C.P. Khattak and F.F.Y. Wang, “*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*”, North-holland Publishing Company, pp 563-600, 1979.
11. López, Rigoberto, “*Síntesis de garnet de itiro-aluminio y obtención de fibras mediante el método de extracción en fase líquida*”, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Tesis de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Morelia, Mich. 2005. Pág. 7-9.
12. Monde A. Otooni, “*Elements of Rapid Solidification*”, Editorial Springer, pp 1-92, 1998.
13. R. S. Roth, “*Phase Diagrams for Ceramists*”, The American Ceramic Society, Vol. XI, pp 132, Fig. 4370, 1995.
14. Maija M. Kuklja and Ravindra Pandey, “*Atomistic Modeling of Native Point Defects in Yttrium Aluminum Garnet Crystals*”, J. Am. Ceram. Soc., 82 [10] 2881-86 (1999).
15. James S. Reed, “*Introduction to the Principles of Ceramic Processing*”, Editorial John Wiley and Sons, pp 47-325, 1988.
16. McCabe, Warren L. y Smith, Julian C., “*Operaciones Básicas de Ingeniería Química*”, Editorial Reverte, S.A.
17. M.N. Rahaman, “*Ceramic Processing and Sintering*”, Editorial Marcel Dekker, pp 76-90, 1995.
18. Kirk-Othmer. “*Encyclopedia of Chemical Technology*”, Second Edition, Vol. 7
19. Viechniki, D. & Caslavsky, J.L., “*Solid state formation of Nd:Y₃Al₅O₁₂(Nd:YAG)*”, Amer. Ceram. Bull., 58 [8] 790-791 (1979).



- 20.** J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee and T. Mori, “*Low-Temperature Fabrication of Transparent Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Ceramics without Additives*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [4] 961-963 (2000).
- 21.** D. R. Messier and George E. Gazza, “*Synthesis of $MgAl_2O_4$ and $Y_3Al_5O_{12}$ by Thermal Descomposition of Hydrated Nitrate Mixtures*”, *Ceramic Bulletin*, 51 [9] 692-694, 697 (1972).
- 22.** Y. Liu and Lian Gao, “*Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Yttrium Aluminum Garnet Powder Using Triethanolamine*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [10] 1651-1653 (2003).
- 23.** Q. Lu, W. Dong, H. Wang, and X. Wang, “*A novel Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet from Metal-Inorganic Precursors*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [2] 490-492 (2002).
- 24.** K. R. Han, H. Jin Koo and C. Sup Lim, “*A Simple Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet by Dissolving Yttria Powder in Alumina Sol*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [6] 1598-1600 (1999).
- 25.** N. Matsushita, N. Tsuchiya and K. Nakatsuka, “*Precipitation and Calcination Processes for Yttrium Aluminum Garnet Precursors Synthesized by the Urea Method*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [8] 1977-1984 (1999).
- 26.** Zhihong Sun, Duorong Yuan, Haoqiang Li, Xiulan Duan, Haiqing Sun Zengmei Wang, Xuecheng Wei, Hongyan Xu, Caina Luan, Dong Xu, Mengkai Lv, “*Synthesis of Yttrium aluminum garnet (YAG) by a new sol-gel method*”, *Journal of Alloys and compounds*, Vol. 379, pp L1-L2 (2004).
- 27.** J. Zárate-Medina, R. López-Juárez, E. A. Aguilar-Reyes and J. Muñoz-Saldaña, “*Synthesis and characterization of YAG : Eu spray dried powders*”, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 9, No. 1, pp. 79-82 (2008)



- 28.** Geldis, María E., “*Efecto fotocatalítico de los recubrimientos híbridos SiO_2-TiO_2 obtenidos por el método sol-gel orgánico y su aplicación (en la oxidación de compuestos orgánicos encaminada al tratamiento de aguas residuales).*”, U.M.S.N.H., Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Morelia, Mich. 2005, pp.18-25.
- 29.** Rodríguez J., Candal R. J., Solís J., Estrada W., y Blesa M. A., “*El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones*”, Solar Safe Water. pp. 137-146.
- 30.** Ovalle-Turrubiates J., (1996), *Desarrollo de un nuevo adsorbente a base de carbón aluminizado para la remoción de Flúor presente en soluciones acuosas*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, U.A.S.L.P.
- 31.** Trejo Vázquez, Rodolfo, “*Diseño de un proceso para la aplicación de alúmina activada en la defluoración del agua de bebida por adsorción selectiva de un proceso continuo*”, Área de recursos naturales, Sistema de investigación de Hidalgo, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, 2000, Pág. 13-15.
- 32.** Hilmann L., “*Manufacture of Spheroidal Silica-Alumina particles*”, United States Patent Office, No. 3,437,603, (1969), U.S.A
- 33.** Yamato, “*Mini-Spray Dryer Instruction Manual*”, Yamato Scientific America, pp 1-35, 1992.
- 34.** Trujillo, Nathan. “*Photocatalytic Remediation of Wastewater: Product Development for Lantec Inc.*” <http://chemelab.ucsd.edu/photocat05/index.htm>. UCSD, 2005
- 35.** J. Zárate, H. Juárez, M.E. Contreras, J. Tartaj, and H. Balmori , “*Influence of α -alumina Seeding on the Sinterability of Sol-Gel Derived Zirconia-Alumina Composites*” , Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal (ATM), Vol. 3 (1), 2001. pp. 25-32.
- 36.** C.W. Thiel, H. Cruguel, H. Wu, Y. Sun, G.J. Lapeyre and R.L. Cone. “*Sistematics of 4f electron energies relative to host bands by resonant photoemission of rare-earth ions in aluminium garnets*”, Physical Review (B), Vol. 64 (085107), 2001. pp. 15.