

**ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE ALÚMINA POR EL MÉTODO DE
PRECIPITACIÓN CONTROLADA (MPC)**

JANETH COBO QUESADA

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYAN
2005

**ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE ALÚMINA POR EL MÉTODO DE
PRECIPITACIÓN CONTROLADA (MPC)**

JANETH COBO QUESADA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
QUÍMICA

Dr. Jorge Enrique Rodríguez Paez
DIRECTOR

Dra. Olga Lucia Hoyos
ASESORA

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYAN
2005

NOTA DE ACEPTACIÓN

JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ PÁEZ, Dr
Director

Jurado

Jurado

Fecha de sustentación: Popayán, 15 de Abril del 2005

NOTA DE AGRADECIMIENTO

A mi familia padre, madre y hermanos, como patrocinadora oficial de la formación humana, y educativa, debo agradecer en especial a mi **madre** y mis hermanos **Yenny** y **Yenfor Cobo**, por su paciencia, motivación y constante colaboración en la realización de este trabajo.

Ms. Claudia Fernanda Villaquiran, Por haber creído en mí, por su amistad, guía e incondicionable apoyo, Muchas gracias de todo corazón.

Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez, Director de la investigación y docente de la Universidad del Cauca, por sus valiosas orientaciones y apoyo.

Dra. Olga Lucia Hoyos, Asesora del proyecto de investigación y docente de la Universidad del Cauca.

A los jurados. **Dra. Sonia Gaona Jurado**, perteneciente al departamento de Física de la Universidad del Cauca, y al **Msc. Johnny Vilard Gutierrez Portilla**, perteneciente al departamento de Química de la Universidad del Cauca, por dedicarle su tiempo, sus conocimientos y puntos de vista, en el mejoramiento y adecuación de este trabajo.

Grupo de investigación CYTEMAC, en especial a **Ester Julia Andrade**, por la colaboración de sus integrantes en la realización de este trabajo y contribución a mi constante formación humana.

Debo agradecer también a la unidad de microscopía de la Universidad del cauca, quien hizo posible la realización de una de las etapas de este

proyecto, en especial a la señorita **Patricia Mosquera** por su incondicional atención y valiosas enseñanzas.

A la **FUNDACIÓN PARA LA PROMOCIÓN DE LA INVESTIGACIÓN Y LA TECNOLOGÍA**, por la financiación de este trabajo mediante la aprobación del proyecto 1317.

Al **Dr. Alberto Scian**, del CETMIT-La Plata/Argentina por sus aportes en una de las etapas de este proyecto, y al **Dr Alfonso Devia** de la Universidad nacional de Manizales quien permitió la realización de una Pasantía en los laboratorios de Plasma.

A mis amigas **Paola Arango, Diana Lopez, Catalina segura** por su valiosa amistad y a **Fabian Gaviría** por la colaboración oportuna para el termino de esta etapa.

ÍNDICE GENERAL

NOTA DE AGRADECIMIENTO.....	4
INDICE DE TABLAS	9
INDICE DE FIGURAS.....	11
RESUMEN.....	16
1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
2 JUSTIFICACIÓN	19
3 OBJETIVOS	20
3.1 GENERAL	20
3.2 ESPECÍFICOS	21
4 MARCO TEÓRICO.....	22
4.1 EL ALUMINIO	22
4.1.1 <i>Datos históricos</i>	22
4.1.2 <i>Fisicoquímica del Aluminio</i>	23
4.2 ALUMINA (Al ₂ O ₃).....	25
4.2.1 <i>Generalidades</i>	25
4.2.2 <i>Características cristalográficas de la alúmina</i>	26
4.2.3 <i>Oxi-hidróxidos e hidróxidos de aluminio</i>	29
4.2.4 <i>Algunas aplicaciones del Al₂O₃</i>	30
4.2.4.1 <i>La alúmina como abrasivo y refractario.</i>	30
4.2.4.2 <i>La alúmina como porcelana eléctrica.</i>	31
4.2.5 <i>Método convencional para la obtención de la alúmina</i>	32
4.2.6 <i>Otros métodos de síntesis utilizados para obtener la Al₂O₃</i>	34
4.3 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA.....	35
4.3.1 <i>Hidrólisis.</i>	36
4.3.2 <i>Condensación.</i>	38

4.3.3	<i>Formación de la fase sólida</i>	40
4.3.3.1	Formación de núcleos.....	41
4.3.3.2	Crecimiento de núcleos	42
4.3.4	<i>Variables que se pueden adicionar al MPC</i>	43
5	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	44
5.1	OBTENCIÓN DE LA SUSPENSIÓN COLOIDAL.....	45
5.1.1	<i>Valoración Potenciométrica</i> ^{26,27}	47
5.1.2	<i>Valoración Conductimétrica</i> ²⁶	48
5.2	PROCESO DE LAVADO CON DIFERENTES SOLVENTES	49
5.2.1	<i>Uso de agua como solvente</i>	49
5.2.2	<i>Uso de etanol como solvente</i>	50
5.3	CARACTERIZACIÓN DE LA SUSPENSIÓN COLOIDAL Y LA FASE LIQUIDA	50
5.3.1	<i>Microscopía óptica</i>	50
5.3.2	<i>Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)</i> ²⁷	51
5.4	CARACTERIZACIÓN DE LA FASE SÓLIDA.....	53
5.4.1	<i>Difracción de Rayos X (DRX)</i> ²⁷	53
5.4.2	<i>Análisis térmico diferencial (ATD) y térmico gravitacional (TG)</i> ²⁸	54
5.4.3	<i>Microscopía Electrónica de transmisión (MET)</i> ²⁷	55
5.4.4	<i>Microscopía de fuerza atómica (MFA)</i> ²⁷	56
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
6.1	CURVAS DE VALORACIÓN	58
6.1.1	<i>Valoración potenciométrica del sistema $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$- H_2O</i>	58
6.1.2	<i>Valoración potenciométrica Utilizando $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como precursor</i> 70	
6.1.3	<i>Curvas de valoración conductimétrica del sistema $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$</i>	77
6.1.4	<i>Valoración conductimétrica Utilizando $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como precursor</i> .80	
6.2	ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO DE LOS SISTEMAS $Al_2(SO_4)_3 / NH_4OH$, Y $Al(NO_3)_3 / NH_4OH$	82
6.3	USO DE LA MICROSCOPIA ÓPTICA PARA ESTUDIAR LA EVOLUCIÓN DE LAS PARTÍCULAS DURANTE LOS PROCESOS DE SÍNTESIS. ²¹	84
6.3.1	<i>Análisis de la evolución de la morfología y el tamaño de partícula durante la adición de NH_4OH a una solución 0.1M de $Al_2(SO_4)_3$</i>	84
6.3.2	<i>Análisis de la evolución de la morfología y el tamaño de partícula durante la adición de NH_4OH a una solución 0.1M de $Al(NO_3)_3$</i>	87
6.4	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	89
6.4.1	<i>FTIR del sistema utilizando como precursor $Al_2(SO_4)_3$</i>	89

6.4.1.1	Muestras Sólidas	89
6.4.1.2	Caracterización del residuo líquido de la filtración.....	94
6.4.1.3	Caracterización de la fase sólida obtenida al lavar suspensiones del sistema $Al_2(SO_4)_3 - NH_4OH-H_2O$	96
6.4.1.3.1	Lavado en Alcohol Etilico Absoluto (Etanol).	96
6.4.1.3.2	Lavado en agua.....	99
6.4.2	<i>Espectros FTIR del sistema utilizando como precursor $Al(NO_3)_3$.....</i>	100
6.4.2.1	Caracterización del residuo líquido de la filtración.....	104
6.4.2.2	Caracterización de la fase sólida obtenida al lavar las suspensiones del sistema $Al(NO_3)_3 0.1M - NH_4OH$ con agua.	106
6.5	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	107
6.5.1	<i>Variación de la concentración de precursor y pH de la suspensión de $Al_2(SO_4)_3$.....</i>	108
6.5.2	<i>Efecto de la naturaleza del solvente de lavado</i>	111
6.5.2.1	Uso de etanol como solvente.....	111
6.5.2.2	Uso del agua como solvente.....	117
6.5.3	<i>Efecto del lavado con agua de la suspensión de $Al(NO_3)_3 0.1M$</i>	122
6.6	ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.....	125
6.6.1	<i>Análisis térmico diferencial (ATD) Sistema $Al_2(SO_4)_3 0.1M$.....</i>	125
6.6.2	<i>Análisis térmico diferencial (ATD) de muestras sólidas del sistema $Al(NO_3)_3 0.1M$.....</i>	135
6.7	ANÁLISIS CON MICROSCOPIA DE LOS POLVOS CERÁMICOS.....	142
6.7.1	<i>Microscopía electrónica de transmisión.....</i>	142
6.7.2	<i>Microscopía de Fuerza atómica (MFA) para el sistema $Al_2(SO_4)_3 0.1M$ a pH 5.45 con procesos de filtración, lavado y redispersión en solventes.</i>	147
6.7.3	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión para el sistema $Al(NO_3)_3 0.1M$ 148</i>	
7	CONCLUSIONES.....	152
8	FUTUROS TRABAJOS.....	158
9	BIBLIOGRAFIA GENERAL	159
10	ANEXOS.....	163
	DIVULGACION DE RESULTADOS.....	163

INDICE DE TABLAS

TABLA 1 PROPIEDADES ATÓMICAS DEL ALUMINIO.....	24
TABLA 2 POLIMORFOS DE LA ALÚMINA	25
TABLA 3 DATOS OBTENIDOS DE H PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE SULFATO DE ALUMINIO HIDRATO.	62
TABLA 4 DATOS OBTENIDOS PARA H AL REMPLAZAR EN LA ECUACIÓN 5 LOS VALORES CORRESPONDIENTES AL VALOR DE PH INICIAL PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE NITRATO DE ALUMINIO HIDRATO.	73
TABLA 5 PRINCIPALES BANDAS EN LOS ESPECTROS FTIR CORRESPONDIENTES A LAS MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA $Al_2(SO_4)_3-NH_4OH-H_2O$ OBTENIDAS A DIFERENTES VALORES DE PH.....	93
TABLA 6 ASIGNACIÓN DE LAS PRINCIPALES BANDAS OBSERVADAS EN LOS ESPECTROS DE LA FIGURA VII.16.....	95
TABLA 7 PRINCIPALES BANDAS OBSERVADAS EN LOS ESPECTROS DE FTIR DE MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA SOMETIDAS A PROCESOS DE LAVADO EN ETANOL (PRECURSOR $Al_2(SO_4)_3$ 0.1M A PH 9.46).	98
TABLA 8 PRINCIPALES BANDAS EN LOS ESPECTROS FTIR CORRESPONDIENTES A LAS MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA $Al(NO_3)_3-NH_4OH-H_2O$ OBTENIDAS A DIFERENTES VALORES DE PH.....	104
TABLA 9 RESULTADO DEL ESTUDIO DE DRX REALIZADO A MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA SULFATO DE ALÚMINIO 0.1M Y 0.3M PARA DIFERENTES VALORES DE PH (FIGURAS 26 A 29).....	111
TABLA 10 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE DRX REALIZADOS A MUESTRAS SÓLIDAS DEL PRIMER Y TERCER LAVADO EN ETANOL, DE UNA SUSPENSIÓN DE SULFATO DE ALUMINIO 0.1M OBTENIDO A DIFERENTES PH TRATADAS TÉRMICAMENTE (FIGURAS 30-33).	114
TABLA 11 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE DRX REALIZADOS A MUESTRAS SÓLIDAS DEL PRIMER Y TERCER LAVADO EN ETANOL SÓLIDOS OBTENIDOS, DE UNA SUSPENSIÓN DE SULFATO DE ALUMINIO 0.3M A DIFERENTES VALORES DE PH Y TRATADAS TÉRMICAMENTE A DIFERENTES TEMPERATURAS (LOS DATOS FUERON TOMADOS DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE LAS FIGURAS 33-36).	116
TABLA 12 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE DRX REALIZADOS A MUESTRAS SÓLIDAS DEL PRIMER Y TERCER LAVADO EN AGUA, DE UNA SUSPENSIÓN DE SULFATO DE ALUMINIO 0.1M OBTENIDO A DIFERENTES PH, TRATADAS TÉRMICAMENTE (LOS DATOS FUERON TOMADOS DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE LA FIGURAS 38-39).	119
TABLA 13 TRANSFORMACIONES DE FASE QUE SE PRESENTA EN LAS MUESTRAS SÓLIDAS OBTENIDAS DEL SISTEMA $Al_2(SO_4)_3$ 0.3M- NH_4OH-H_2O , A DIFERENTES VALORES DE PH SOMETIDAS A LAVADO CON AGUA A DIFERENTES TRATAMIENTOS TERMICOS. (LOS DATOS FUERON TOMADOS DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE LAS FIGURAS 39-40).....	122

EN LA TABLA 14 SE PRESENTA UN RESUMEN DE LA EVOLUCIÓN DE LA MUESTRA M ₁ SOMETIDA A TRATAMIENTO TÉRMICO INDICANDO LAS REACCIONES MÁS IMPORTANTES Y EL PH DE LA SUSPENSIÓN AL DISPERSAR EL SÓLIDO OBTENIDO DEL TRATAMIENTO EN AGUA.....	127
EN LA TABLA 15 SE PRESENTA UN RESUMEN DE LA EVOLUCIÓN DE LA MUESTRA M ₂ TRATADA TÉRMICAMENTE; ALLÍ SE INDICAN LAS REACCIONES MÁS IMPORTANTES QUE OCURREN EN LA MUESTRA Y EL PH DE LA SOLUCIÓN AL DISPERSAR EL SÓLIDO OBTENIDO A ESTA TEMPERATURA.	130
EN LA TABLA 16 SE PRESENTA UN RESUMEN DE LA EVOLUCIÓN DE LA MUESTRA M ₃ TRATADA TÉRMICAMENTE; ALLÍ SE INDICAN LAS REACCIONES MÁS IMPORTANTES QUE OCURREN EN LA MUESTRA Y EL PH DE LA SOLUCIÓN AL DISPERSAR EL SÓLIDO OBTENIDO A ESTA TEMPERATURA.	132
EN LA TABLA 17 SE PRESENTA UN RESUMEN DE LA EVOLUCIÓN DE LA MUESTRA M ₄ TRATADA TÉRMICAMENTE; ALLÍ SE INDICAN LAS REACCIONES MÁS IMPORTANTES QUE OCURREN EN LA MUESTRA Y EL PH DE LA SOLUCIÓN AL DISPERSAR EL SÓLIDO OBTENIDO A ESTA TEMPERATURA.	134

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 PROCESO BAYER: PROCESO CONVENCIONAL EN LA OBTENCIÓN DE ALÚMINA	33
FIGURA 2 ESQUEMA DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA (MPC)	36
FIGURA 3 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA (MPC) UTILIZADO DURANTE EL DESARROLLO DEL TRABAJO PARA LA SÍNTESIS DE α -ALÚMINA.	44
FIGURA 4 ESTACIÓN DE SÍNTESIS DEL GRUPO CYTEMAC UNIVERSIDAD DEL CAUCA, UTILIZADA PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO	46
FIGURA 5 CURVAS DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA Y CONDUCTIMÉTRICA DEL SISTEMA $Al_2(SO_4)_3$ 0.02M.	59
FIGURA 6 ESTRUCTURA DE LA ESPECIE ACUO-SULFATADA DE ALUMINIO	60
FIGURA 7 PRIMERA DERIVADA (DPH/DV) DE UNA SOLUCIÓN DE $Al_2(SO_4)_3$ 0.1M ...	67
FIGURA 8 CURVAS DE VALORACIÓN POTENCIOMETRICAS PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE SULFATO DE ALUMINIO	69
FIGURA 9 CURVAS DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA Y CONDUCTIMÉTRICA DE UN SISTEMA 0.02M DE $Al(NO_3)_3$ UTILIZANDO COMO PRECIPITANTE EL NH_4OH . .	71
FIGURA 10 POSIBLE ESTRUCTURA DEL NITRATO DE ALUMINIO.....	72
FIGURA 11 PRIMERA DERIVADA DE LA CURVA DE VALORACIÓN POTENCIOMETRICA UTILIZANDO UNA SOLUCIÓN DE NITRATO DE ALUMINIO 0.02M.....	75
FIGURA 12 CURVAS DE VALORACIÓN POTENCIOMETRICA PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DEL SISTEMA $Al(NO_3)_3$	76
FIGURA 13 CURVAS DE VALORACIÓN CONDUCTIMÉTRICAS CORRESPONDIENTES AL SISTEMA $Al_2(SO_4)_3$ PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ESTE PRECURSOR.....	79
FIGURA 14 CURVAS DE VALORACIÓN CONDUCTIMÉTRICA DEL SISTEMA $Al(NO_3)_3$ A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ESTE PRECURSOR.	81
FIGURA 15 CURVAS DE ENVEJECIMIENTO DEL SISTEMA $Al_2(SO_4)_3$ 0.1M/ NH_4OH PARA DIFERENTES VALORES DE PH A TIEMPOS CORTOS (A) Y TIEMPOS LARGOS (B)	83
FIGURA 16 CURVAS DE ENVEJECIMIENTO DEL SISTEMA $Al(NO_3)_3$ 0.1M, PARA DIFERENTES VALORES DE PH A TIEMPOS CORTOS (A) Y TIEMPOS LARGOS (B) .	83
FIGURA 17 FOTOGRAFÍAS OBTENIDAS CON MICROSCOPIA DE POLARIZACIÓN PARA ESTUDIAR LA ESTRUCTURA DE UNA SOLUCIÓN 0.1M DE $Al_2(SO_4)_3$ DURANTE LA ADICIÓN DE NH_4OH , Y A LOS SIGUIENTES VALORES DE PH: (A) PH 4.1, (B) PH 7.5, Y (C) PH 9.2.	86

FIGURA 18 FOTOGRAFÍAS OBTENIDAS CON UN MICROSCOPIO DE CAMPO OSCURO, DEL SISTEMA $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M DURANTE LA ADICIÓN DE NH_4OH A LOS SIGUIENTES VALORES DE PH: (A) 16X. PH.3.2, (B) 4X.PH 7.66, (C)4X. PH 9.45	88
FIGURA 19 ESPECTROS FTIR DE MUESTRAS SÓLIDAS DE LOS SISTEMAS: (A) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ PURO, Y DEL $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1M/ NH_4OH A: (B) PH 3, (C) PH 5, Y (D) PH 10	92
FIGURA 20 ESPECTROS FTIR DE MUESTRAS LÍQUIDAS OBTENIDAS AL FILTRAR EL SISTEMA $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1M- NH_4OH - H_2O OBTENIDO A VALORES DE PH DE (A) 6.4, Y (B) 9.5	94
FIGURA 21 ESPECTROS FTIR CORRESPONDIENTES A MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$, PH 9.46, SOMETIDOS A PROCESOS DE LAVADO EN ETANOL: (A) PRIMER LAVADO, (B) SEGUNDO LAVADO, Y (C) TERCER LAVADO.	97
FIGURA 22 ESPECTROS DE FTIR CORRESPONDIENTES A MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1M- $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$, A PH 9.5, SOMETIDAS A PROCESOS DE REDISPERSIÓN Y ENVEJECIMIENTO, LAVADO, TRES VECES EN (A) AGUA Y (B) ETANOL.	100
FIGURA 23 ESPECTROS FTIR CORRESPONDIENTES A MUESTRAS SÓLIDAS DE (A) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ PURO Y DEL SISTEMA OBTENIDAS A VALORES DE PH DE (B)PH 6.2, (C)PH 9.5.	102
FIGURA 24 ESPECTROS FTIR CORRESPONDIENTES A MUESTRAS LÍQUIDAS OBTENIDAS DEL FILTRADO DE LA SUSPENSIÓN COLOIDAL, DEL SISTEMA $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M- $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$, CONFORMADA A: (A) PH 6.2, Y (B) PH 9.5. ...	105
FIGURA 25 ESPECTROS FTIR CORRESPONDIENTES A MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M – $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$, SOMETIDAS A TRES LAVADOS EN AGUA, Y OBTENIDAS DE SUSPENSIONES CONFORMADAS A: (A) PH6.5, Y (B) PH 9.46.....	107
FIGURA 26 Y 27 DIFRACTÓGRAMAS DE RAYOS-X DE MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA 0.1M DE SULFATO DE ALÚMINIO OBTENIDAS A DIFERENTES VALORES DE PH 5.5 PARA Y 10.45 PARA LA FIGURA 26; ESTAS MUESTRAS FUERON SOMETIDAS A TRATAMIENTOS TÉRMICOS (A) TEMPERATURA AMBIENTE, (B) 700° C, (C) 900° C. Y (D) 1100° C.....	108
FIGURA 28 Y FIGURA 29 DIFRACTÓGRAMAS DE RAYOS-X CORRESPONDIENTES A MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA 0.3M DE SULFATO DE ALÚMINIO OBTENIDAS A DIFERENTES VALORES DE PH, 5.5 PARA LOS DE LA FIGURA 27 Y 10.47 PARA LA DE LA FIGURA 28. LAS MUESTRAS FUERON SOMETIDAS A TRATAMIENTOS TÉRMICOS (A) 700° C, (B) 900° C, (C). 1100° C.	110
FIGURA 30 Y FIGURA 31 DIFRACTÓGRAMAS DE DRX CORRESPONDIENTES A LA FASE SÓLIDA DEL PRIMER Y TERCER LAVADO EN ETANOL, RESPECTIVAMENTE, DE UNA SUSPENSIÓN DE SULFATO DE ALUMINIO 0.1M OBTENIDO A PH 5.45 LAS MUESTRAS FUERON SOMETIDAS A TRATAMIENTOS TÉRMICOS (A) 700°C, (B) 900°C, Y (C). 1100°C.....	112
FIGURA 32 Y FIGURA 33 DIFRACTÓGRAMAS DE DRX CORRESPONDIENTES A LA FASE SÓLIDA DEL PRIMER Y TERCER LAVADO EN ETANOL, RESPECTIVAMENTE, DE UNA	

SUSPENSIÓN DE SULFATO DE ALUMINIO 0.1M OBTENIDO A PH 10.47 DICHAS MUESTRAS FUERON SOMETIDAS A TRATAMIENTOS TÉRMICOS (A) 700° C, (B) 900° C, (C). 1100° C.	113
LAS FIGURA 34 Y FIGURA 35 MUESTRAN LOS DIFRACTÓGRAMAS DE DRX CORRESPONDIENTES A LA FASE SÓLIDA DEL PRIMER, Y TERCER LAVADO EN ETANOL, DE LA SUSPENSIÓN 0.3M DE SULFATO DE ALUMINIO OBTENIDA A PH 5.45 Y DE LAS MUESTRAS TRATADAS TÉRMICAMENTE.	114
FIGURA 36 Y FIGURA 37 DIFRACTÓGRAMAS DE DRX CORRESPONDIENTES A LA FASE SÓLIDA DEL PRIMER Y TERCER LAVADO EN ETANOL SÓLIDOS OBTENIDOS DE UNA SUSPENSIÓN 0.3M DE SULFATO DE ALUMINIO A PH 9.98; DICHAS MUESTRAS FUERON SOMETIDAS A TRATAMIENTOS TÉRMICOS (A)700° C, (B) 900° C, Y (C). 1100° C	115
FIGURA 38 DIFRACTOGRAMAS CORRESPONDIENTES A MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA $Al_2(SO_4)_3$ 0.1M- NH_4OH-H_2O , PH 5.54, SOMETIDAS A PROCESOS DE LAVADO CON AGUA Y POSTERIORMENTE TRATADAS TÉRMICAMENTE DOS HORAS: (A) LAVADO UNA VEZ EN AGUA, (B) TRES LAVADOS EN AGUA, Y (C)LAVADO EN AGUA EN ROTAVAPOR	117
FIGURA 39 DIFRACTOGRAMAS CORRESPONDIENTES A MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA $Al_2(SO_4)_3$ 0.1M- NH_4OH-H_2O , PH 10.47, SOMETIDAS A LAVADOS EN AGUA Y POSTERIORES TRATAMIENTOS TÉRMICOS A DIFERENTES TEMPERATURAS (2 HORAS): (A) UN LAVADO EN AGUA, Y (B) TRES LAVADOS EN AGUA.	119
FIGURA 40 DIFRACTOGRAMAS CORRESPONDIENTES A MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA $Al_2(SO_4)_3$ 0.3M- NH_4OH-H_2O , PH 5.45, SOMETIDAS A PROCESOS DE LAVADO EN AGUA Y POSTERIORMENTE TRATADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS (2 HORAS): (A) UN LAVADO EN AGUA, Y (B) TRES LAVADOS EN AGUA.....	120
FIGURA 41 DIFRACTOGRAMAS CORRESPONDIENTES A MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA $Al_2(SO_4)_3$ 0.3M- NH_4OH-H_2O , PH 9.98 SOMETIDAS PROCESOS DE LAVADO CON AGUA Y POSTERIORMENTE TRATADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS (2 HORAS): (A) UN LAVADO EN AGUA, Y (B) TRES LAVADOS EN AGUA.....	121
FIGURA 42 DIFRACTÓGRAMAS CORRESPONDIENTES A MUESTRAS SÓLIDAS DEL SISTEMA $Al(NO_3)_3$ 0.1M A PH (A) 6.42, (B) 9.5.....	124
FIGURA 43 CURVAS DE ATD/TG CORRESPONDIENTES A LA MUESTRA SÓLIDA OBTENIDA DEL SISTEMA $Al_2(SO_4)_3-NH_4OH-H_2O$, PH 5.53 Y QUE FUE SOMETIDA A TRES LAVADOS CON ETANOL.....	126
FIGURA 44 DIFRACTOGRAMAS DE LA MUESTRA SÓLIDA M1 SOMETIDAS A DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS.	127
FIGURA 45 CURVAS DE ATD/TG CORRESPONDIENTES A LA MUESTRA SÓLIDA OBTENIDA DEL SISTEMA $Al_2(SO_4)_3-NH_4OH-H_2O$, PH 9.63 Y QUE FUE SOMETIDA A TRES LAVADOS CON ETANOL.....	128
FIGURA 46 DIFRACTOGRAMAS DE LA MUESTRA SÓLIDA M ₂ SOMETIDAS A DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	129

FIGURA 47 CURVAS DE ATD/TG CORRESPONDIENTES A LA MUESTRA SÓLIDA OBTENIDA DEL SISTEMA $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, PH 5.5 Y SOMETIDA A TRES PROCESOS DE LAVADOS CON AGUA EN ROTAVAPOR.....	131
FIGURA 48 DIFRACTOGRAMAS DE LA MUESTRA SÓLIDA M_2 SOMETIDAS A DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	132
FIGURA 49 CURVAS DE ATD/TG CORRESPONDIENTES A LA MUESTRA SÓLIDA OBTENIDA DEL SISTEMA $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, PH 9.63 Y SOMETIDA A TRES PROCESOS DE LAVADOS CON AGUA EN ROTAVAPOR.....	133
FIGURA 50 DIFRACTOGRAMAS DE LA MUESTRA SÓLIDA M_4 SOMETIDAS A DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	134
FIGURA 51 CURVAS DE ATD/TG CORRESPONDIENTES A LA MUESTRA SÓLIDA OBTENIDA DEL SISTEMA $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{0.1MNH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$ A PH 6.2	137
FIGURA 52 ESPECTROS FTIR PARA MUESTRAS DEL SISTEMA $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M PH 6.2 TRATADAS TÉRMICAMENTE A) 300° C, B) 400° C, C) 500° C Y D) 600°C.....	137
FIGURA 53 CURVAS DE ATD/TG CORRESPONDIENTES A LA MUESTRA SÓLIDA OBTENIDA DEL SISTEMA $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{0.1M-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, PH 9.5.....	138
FIGURA 54 ESPECTROS FTIR DE LAS MUESTRAS DEL SISTEMA $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M PH 9.5 CON TRATAMIENTOS TERMICOS A) 300° C, B) 400° C, C) 500° C, D) 600° C.	139
FIGURA 55 CURVAS DE ATD/TG CORRESPONDIENTES A LA MUESTRA SÓLIDA OBTENIDA DEL SISTEMA $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{0.1M-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, PH 9.5 CON PROCESOS DE TRES FILTRADO LAVADOS Y REDISPERSIÓN EN AGUA.	140
FIGURA 56 ESPECTROS FTIR PARA LAS MUESTRAS DEL SISTEMA $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{0.1M-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, PH 9.5 CON PROCESOS DE TRES FILTRADO LAVADOS Y REDISPERSIÓN EN AGUA TRATADAS TÉRMICAMENTE A) 300°C, B) 400°C, C) 500°C, D) 600°C.....	141
FIGURA 57 MORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE PARTICULA DE LOS POLVOS CERÁMICOS TRATADOS TÉRMICAMENTE A 1100 °C DURANTE 2 HORAS, OBTENIDOS DE UNA SUSPENSIÓN DE $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{.18H}_2\text{O}$, 0.1M PRECIPITADA CON NH_4OH A UN PH FINAL DE (A)5.5, (B)9.98	142
FIGURA 59 TAMAÑO DE MORFOLOGÍA DE UN POLVO CERÁMICO OBTENIDO DE UNA SOLUCIÓN 0.1M DE $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{.18H}_2\text{O}$, PRECIPITADA CON NH_4OH Y LAVADA CON AGUA, A UN PH FINAL DE 9.9, Y TRATADA TÉRMICAMENTE A 1100° C DURANTE 2 HORAS.	144
FIGURA 60 MUESTRAS SÓLIDAS OBTENIDAS DE UNA SOLUCIÓN DE $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{.18H}_2\text{O}$. 0.1M, PRECIPITADA CON NH_4OH , A UN PH FINAL DE 5.5 LAVADA EN ETANOL TRATADAS TÉRMICAMENTE (A) 900° C, (B) 1100° C.....	144
FIGURA 61 FOTOGRAFÍA DE UNA MUESTRA SÓLIDA OBTENIDA A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN DE $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.3M A PH 5.5 CON TRATAMIENTO TERMICO A 900° C.	145
FIGURA 62 MET DE POLVOS CERÁMICOS OBTENIDOS A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN DE $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{.18H}_2\text{O}$ 0.3M A PH= 9.9 TRATADOS TÉRMICAMENTE A 900° C, SOMETIDOS A PROCESOS DE LAVADO Y REDISPERSIÓN EN ETANOL (A) 100RPM, (B) 10000RPM.	146

FIGURA 63 MET DE UNA MUESTRA SÓLIDA OBTENIDA A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN DE $Al_2(SO_4)_3$ 0.3M, SOMETIDA A PROCESOS DE LAVADO Y REDISPERSIÓN EN ETANOL CON TRATAMIENTOS TERMICOS A 1100° C (A)PH 5.53, (B)PH 10.3	147
FIGURA 64 TOPOGRAFÍA OBTENIDAS POR MFA DE PARTÍCULAS DE ALÚMINA CON UN PH DE 5.45 SOMETIDAS A PROCESOS DE FILTRADO LAVADO Y REDISPERSION EN SOLVENTES Y POSTERIORMENTE TRATADAS TÉRMICAMENTE A 1100° C DURANTE 2 HORAS (A) LAVADAS EN ETANOL (B) LAVADAS CON AGUA.	148
FIGURA 65 SE ILUSTRA LA MORFOLOGÍA Y EL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE UNA MUESTRA EN POLVO OBTENIDA DE UNA SOLUCIÓN 0.1M DE $Al(NO_3)_3$ PRECIPITADA CON NH_4OH A UN PH DE 6 FIG 39. (A) Y TRATADA TÉRMICAMENTE A 900° C Y (B) 1100° C DURANTE 2 HORAS.	149
FIGURA 66 FOTOGRAFÍAS TOMADAS CON MET DE UNA MUESTRA EN POLVO OBTENIDA DE LA SOLUCIÓN 0.1M DE $Al(NO_3)_3$ PRECIPITADA CON NH_4OH HASTA UN PH DE 9.3. Y TRATADA TÉRMICAMENTE DURANRE 2 HORAS. (A) 900° C,(B) 1100° C, (c) 1300° C.	150
FIGURA 67 FOTOGRAFÍAS TOMADAS CON MET DE UNA MUESTRA EN POLVO OBTENIDA DE UNA SOLUCIÓN 0.1M DE $Al(NO_3)_3$ PRECIPITADA CON NH_4OH HASTA UN PH DE 9.5 Y SOMETIDA A TRES PROCESOS DE FILTRADO LAVADO Y REDISPERSADO EN AGUA Y TRATADAS TÉRMICAMENTE DURANTE 2 HORAS. (A) 900° C,(B) 1000° C.	151

RESUMEN

La alúmina, Al_2O_3 , es un óxido de gran importancia tecnológica. Se emplea industrialmente para obtener abrasivos, aisladores eléctricos, soportes para catalizadores, refractarios, material de rellenos para polímeros, entre otros múltiples usos. Debido a los requerimientos tecnológicos actuales, se ha generado un gran interés en el mundo científico por desarrollar nuevos métodos de síntesis, entre los que se destacan: hidrólisis, emulsión, proceso sol-gel, hidrotermal, precursor polimérico y precipitación. Un aspecto común en estos métodos, salvo excepciones, es la buena descripción que hacen de los mismos los investigadores que los han empleado para sintetizar su materia prima, pero poco trabajo existe en cuanto a determinar los fenómenos fisicoquímicos básicos que ocurren durante su desarrollo y que controlarían la evolución del proceso de síntesis. En el presente trabajo se realizó un análisis del proceso de obtención de las partículas de alúmina utilizando el método de precipitación controlado (MPC), poniendo especial interés en la conformación de los complejos y compuestos intermedios de aluminio que se forman a medida que se desarrolla el proceso de síntesis.

Se tomó como base la información que existe en la literatura sobre la hidrólisis y condensación del aluminio en una solución acuosa, y se compaginó con los resultados que se obtuvieron a partir de este proyecto para estructurar un esquema del mecanismo de formación de las partículas de óxido de aluminio. El polvo cerámico obtenido se caracterizó con el fin de determinar las fases cristalinas presentes, cómo fue su evolución a medida que se avanzó en el desarrollo del proceso, qué grupos funcionales existen en las muestras analizadas, cuál es el tamaño y la morfología de las

partículas del polvo cerámico y cómo se comporta al someterlo a tratamiento térmico.

Se determino los efectos de condiciones tales como:

1. Otención de la suspensión coloidal
2. proceso de lavado
3. tratamientos térmicos.

1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El proceso Bayer, método industrial en la obtención de la alúmina, permite obtener grandes rendimientos en la producción, un ejemplo de ello son las 20'000.000 tm que produce en el año la tercera operadora de alúmina más grande del mundo ubicada en los Pojiguacos, Este proceso presenta el problema de los deshechos, denominados barros rojos, que contienen gran cantidad de NaOH, Na₂O, SiO₂, Fe₂O₃, entre otros, en pequeñas cantidades, los cuales son perjudiciales para el equilibrio dinámico de los suelos.¹

Debido a lo anterior y a la gran demanda, requerimientos y exigencias tecnológicas que tiene la alúmina, se hace necesario desarrollar e investigar nuevos métodos de síntesis.

En este proyecto se trabajó en la síntesis de alúmina (Al₂O₃) utilizando el método de precipitación controlada, cuya principal ventaja es que produce una mínima cantidad de contaminantes y además permite controlar muchas variables dentro del proceso de síntesis a la vez que permite adicionar otras etapas, como el lavado en solventes de diferente naturaleza, con el fin de obtener partículas con morfología y distribución de tamaño determinado.

La problemática principal que se abordó, con el desarrollo de este trabajo de grado, está relacionada con la determinación de los principales fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante el proceso de síntesis, la optimización de los parámetros involucrados y el efecto que tienen las etapas del proceso sobre las características del producto final.

2 JUSTIFICACIÓN

La ejecución del presente trabajo se justificó considerando tres aspectos: el científico-tecnológico, la formación de talento humano y el fortalecimiento de nexos de trabajo con otros centros de investigación.

El primer aspecto considera el conocimiento científico-tecnológico acerca de la síntesis de compuestos de alúmina, que se adquirió durante el desarrollo de este trabajo. Estos conocimientos permitieron indicar características sobre la naturaleza de los diferentes complejos intermedios que se presenta durante la síntesis de alúmina, así como permitira impulsar innovaciones tecnológicas en la obtención de materias primas útiles en las nuevas tecnologías: materiales refractarios, aisladores eléctricos, sustratos.

El segundo aspecto relacionado con la formación de talento humano, considera que toda investigación lleva implícita una formación en el campo de interés, además que permite afianzar los conocimientos básicos que se han adquirido durante la carrera para aplicarlos en la caracterización de los polvos cerámicos obtenidos y en general durante el desarrollo de la investigación.

El tercer aspecto fue también muy importante, ya que se posibilitó intercambiar conocimiento e información sobre los resultados obtenidos al analizar las muestras sintetizadas por el MPC, a través de la realización de pasantías a laboratorios de investigación tanto nacionales como internacionales, permitiendo de esta manera afianzar las relaciones existentes entre laboratorios.

3 OBJETIVOS

3.1 GENERAL

Aplicar el método de precipitación controlada (MPC) para la obtención de alúmina que presente un tamaño, distribución de tamaño, y morfología determinada, poniendo especial interés a la formación de los complejos intermedios durante el proceso de síntesis.

3.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar polvos cerámicos de compuestos de alúmina, principalmente óxidos de alúmina, a través de una ruta química; el método utilizado fue el MPC. Se analizaron diferentes variables de este método: tipo de precursor de aluminio, concentración del mismo y pH.
- Estudiar la evolución de los complejos y compuestos de alúmina, en el sistema, durante la adición del precipitante y el proceso de lavado de las suspensiones, analizando el efecto de la naturaleza del disolvente utilizado.
- Caracterizar el polvo cerámico obtenido con el propósito de determinar las fases cristalinas y grupos funcionales presentes en él; para ello se utilizó Difracción de rayos-x (DR-X), y Espectrometría de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Las reacciones químicas que ocurren en el polvo cerámico al tratarlo térmicamente se estudiaron utilizando Análisis térmico diferencial (ATD), y Termogravimetría (TG).
- Determinar la morfología y distribución tamaño de partícula caracterizando el polvo cerámico de alúmina con Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) y, Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).

4 MARCO TEÓRICO

4.1 EL ALUMINIO

La vida de millones de personas está secretamente ligada al aluminio. El joven que destapa una tapa de refresco, el enfermo que combate su dolor lacerante, el temporadista que abre una ventana, el hombre que en la mañana oprime su tubo de pasta de diente; La muchacha que se aplica una crema de belleza, el automovilista, todos ellos no se imaginan cuantas cosas que usan a diario están hechas de compuestos de aluminio o con una aleación de aluminio.¹

4.1.1 Datos históricos

El término aluminio proviene del latín *alumen*, alumbre. En 1754 Marggraf demostró que la alúmina era una tierra diferente de la cal. Humphrey Davy, en 1807, trato de separar el elemento metálico de la alúmina, pero la obtención del metal solo se logró hasta 1825, cuando Hans Christian Osted calentó cloruro de aluminio con amalgama de potasio, separó luego el mercurio por destilación y obtuvo aluminio metálico en forma de polvo metálico.

En 1845, Friedrich Wohler se valió del potasio metálico como reductor y obtuvo partículas pequeñas de aluminio, cada una de las cuales pesaba un

centígramo, lo bastante grandes para comprobar que el aluminio era un metal ligero y dúctil con peso específico entre 2.5 y 2.7. Para lograr la producción en cantidad, que permitiese determinar algunas de las propiedades útiles y sus aplicaciones potenciales, fueron necesarias las investigaciones experimentales de Henri Sainte-Claire Deville, quien en 1854, descubrió que sustituyendo el potasio por sodio metálico y valiéndose de cloruro de sodio y aluminio como fúndente protector, se podría producir aluminio en gran escala. Con el tiempo se perfeccionó de diversas maneras el procedimiento, pero el aluminio continuó siendo un metal muy caro que sólo se empleaba en joyería. En 1886, Charles Martin Hall, de Oberlin, Ohio, descubrió el proceso electrolítico para producir aluminio con alúmina disuelta en criolita fundida. Poco más o menos en la misma época, Paul L. T Heroult realizó en Europa el mismo descubrimiento. Este proceso es el que se emplea hoy con perfeccionamientos del equipo y de la técnica. El aluminio producido por reducción con sodio costaba 8 dólares la libra (17.63 dólares el kilo). En 1946, el aluminio en lingote producido por el proceso Hall-Hérault tenía el precio de 33 centavos el kilo y el aluminio en Galápagos se vendía a 30.9 centavos el Kilo.²

4.1.2 Físicoquímica del Aluminio

El aluminio, Al, es un metal blanco de brillo argentino y es un material sin igual por sus características. Es liviano, no tóxico, resistente a la corrosión, excelente conductor de calor y electricidad, no magnetizable, de fácil manejo, reflector, reciclable, de muy buena apariencia, y sólo tiene una forma isotópica estable conocida.¹

Aunque el aluminio ocupa un lugar importante en la serie electroquímica, con potencial electronegativo de -1.67v , resiste el ataque de agentes atmosféricos y de muchos medios químicos. Esta resistencia se debe a la

capa protectora de óxido que se forma por la acción del aire atmosférico, película que empieza a formarse de inmediato en las superficies producidas por el corte. Aunque esta película de óxido es delgada, (menos de 1/40 de micra de espesor), es impermeable y protectora permanente. Si se calienta el aluminio, crece un tanto el espesor de la película y ésta conserva su virtud protectora hasta llegar al punto de fusión del metal fundido y lo protege de la oxidación rápida.² En la tabla 1 se indican las principales características fisicoquímicas del aluminio.

Tabla 1 Propiedades atómicas del aluminio

Propiedad	Valor
Número atómico	13
Número de isótopos naturales	1
Peso atómico	26.98154
Configuración electrónica	[Ne] 3s ² 3p ¹
Energía de ionización KJ/mol	I 577.4
	II 1846.1
	III 2744.1
Radio metálico (pm)	143
Radio ionico (pm) coordinación 6.	53.5

El aluminio es un metal abundante en la corteza terrestre (8.3% en peso), solo lo excede en abundancia el oxígeno (45%) y el Si (25.7%), y es comparable en abundancia con el Fe (6.2%) y el Ca (4.6%). El aluminio es el mayor componente de muchos minerales ígneos incluyendo feldspatos y micas. Estos a su vez, dependiendo de la temperatura y clima, dan lugar a minerales arcillosos tales como la caolinita ($\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$), montmorillonita y vermiculita. También esta presente tanto en minerales raros y muy conocidos como la criolita (Na_3AlFe_6), la espinela (MgAl_2O_4), el garnet ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), el berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) y la turquesa ($\text{Al}(\text{OH})_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$).

Como ya fue mencionado, en la producción de aluminio (proceso Hall-Hérault), se utiliza como materia prima la alúmina (Al_2O_3). A excepción del mineral llamado corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, La alúmina se disuelve en criolita fundida sobre los 950°C , luego por electrólisis de esta solución hay descomposición en sus dos elementos básicos: oxígeno y aluminio. El aluminio metálico se deposita sin descomposición apreciable del electrólito. La celda electrolítica es una caja de acero revestida interiormente de carbono.²

4.2 ALUMINA (Al_2O_3)

4.2.1 Generalidades

Entre los diferentes óxidos de aluminio, el corindón, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la fase termodinámicamente más estable. Además de la fase α , existen otras fases de la alúmina que aparecen a temperaturas relativamente bajas durante la calcinación y conversión a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de los hidróxidos de aluminio u otros materiales de partida de naturaleza amorfa. Estas fases están indicadas en la Tabla 2

Tabla 2 Polimorfos de la alúmina

NOMBRE	SISTEMA
Corindon (α)	Romboédrico
Gama (γ)	Cúbica
Delta (δ)	Tetragonal
Teta (θ)	Monoclínica
Chi (χ)	Hexagonal
Kappa (κ)	Ortorrómico
Eta (η)	Cúbica
Epsilon (ϵ)	Hexagonal

Los hidróxidos y oxi-hidróxidos que se forman generalmente en disoluciones que contienen aluminios son: gibbsita ($\text{AlO}(\text{OH})_3$), bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$), y diáspora, ($\text{AlO}(\text{OH})$).³

En la naturaleza, este óxido de aluminio se presenta hidratado en varias formas;

- Monohidratado. ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), con 85 % de alúmina, el cual existe en dos formas: Diáspora y Bohemita.
- Dihidratado. ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), llamado bauxita con un 74 % de alúmina.
- Trihidratado. ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), llamado Gibbsita, Hidragilita (cuando está cristalizado) o Bayerita, con 65,4 % de alúmina.
- Tetrahidratado. ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), llamado Schanjawskita, con 56 % de alúmina, y es constituyente de la dolomita.²

La alúmina también forma grandes cristales coloridos cuando tiene impurezas metálicas, por ejemplo el rubí (Cr^{III} , rojo), zafiro (Fe^{III} , Ti^{IV} , azul), esmeralda oriental (Cr^{III} , V^{III} , verde), amatista oriental (Cr^{III} / Ti^{IV} , violeta) y topacio oriental (Fe^{III} , amarillo). Muchas de estas gemas son hechas industrialmente a gran escala por el proceso de fusión desarrollado por primera vez a principios de siglo por A. Verneuil.³

4.2.2 Características cristalográficas de la alúmina

Las relaciones estructurales entre las muchas formas cristalinas del óxido e hidróxido de aluminio son muy complejas, tienen un interés científico excepcional y una inmensa importancia tecnológica. La alúmina se presenta como corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuya densidad es de 4g/cm^3), y como esmeril, una forma granular de corindón contaminado con óxido de hierro y sílice. Debido

a su gran dureza (Mohs 9), su alto punto de ebullición (2045 °C), su poco carácter volátil (10^{-6} atm a 1950° C), inercia química y buenas propiedades como aislador eléctrico, la alúmina encuentra muchas aplicaciones como abrasivo (incluyendo pasta de dientes), y como componente en la fabricación de refractarios y cerámicos; en resumen su uso es mayor que el del aluminio metálico³.

α-alúmina. La α -Al₂O₃ tiene una estructura cristalina rombohedral, con un empaquetamiento hcp de iones de oxígeno, con aluminios ordenados en las dos terceras partes de los intersticios octaédricos. La α -Al₂O₃ pura es hecha industrialmente por ignición de Al(OH)₃ o AlO(OH) a altas temperaturas (aproximadamente 1200°C); también es formada por la combustión de aluminio y por calcinación de varias sales de aluminio. A causa de la gran proporción de alúmina que contiene la bauxita, y de que se puede refinar económicamente, ésta es la principal sustancia comercial de la que se obtiene la alúmina. Se usa principalmente en la producción de aluminio metálico, para lo cual debe ajustarse a ciertas normas de pureza, con propiedades físicas adecuadas para la reducción electrolítica².

β-alumina. Este tipo de alúmina se forma sólo en presencia de un álcalis, por consiguiente es esencialmente un aluminato cuya composición aproximada es Na₂O₁₁Al₂O₃, Na₂O₁₂Al₂O₃. Ó K₂O₁₁Al₂O₃, K₂O₁₂Al₂O₃

γ-alúmina. La segunda modificación de la alúmina es la estructura menos compacta llamada γ -Al₂O₃ (con densidad 3,4 g/cm³). Esta se forma por la deshidratación de la gibbsita, γ -Al(OH)₃, a bajas temperaturas (< 450°C), o de la bohemita, γ -AlO(OH). La γ -Al₂O₃ tiene una estructura tipo espínela defectuosa, resultado de comprimir una cara de la estructura fcc. Posee 32 iones de oxígeno y una ocupación aleatoria de $21\frac{1}{3}$ de los 24 sitios catiónicos

disponibles (16 octaédricos y 18 tetraédricos). Esta estructura forma la base de las llamadas “alúminas activadas” que debido a su progresiva deshidratación conducen a materiales de estructura abierta de gran valor, como catalizadores, soporte para catalizadores, intercambiador iónico, y medio cromatográfico. La calcinación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por encima de los 1000°C , la convierte de forma irreversible a la forma más estable y compacta llamada $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, corindón. También encontramos otra forma de alúmina que se utiliza como protector de superficies metálicas, esta tiene una estructura tipo cloruro de sodio con aluminios ocupando los $2/3$ de los intersticios octaédricos (Na) en la red fcc³.

La bauxita $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$, se encuentra en regiones tropicales y subtropicales como un resultado de la lixiviación del silicio y de otros metales de los aluminosilicatos.

La Bauxita es un material heterogéneo formado principalmente por óxidos de aluminio, de los cuales los dos tipos de óxidos principales en la producción de alúmina y subsecuentemente en la producción de aluminio, son el monohidrato y el trihidrato -gibbsita- los cuales se adaptan al Proceso Bayer de producción de alúmina. Las impurezas más comunes que se encuentran en las Bauxitas, son: hierro, titanio y silicio. Estas impurezas pueden limitar el valor de la Bauxita porque vinculan pérdidas de sosa cáustica y alúmina en la producción de óxido de aluminio e incrementan el volumen de material utilizado en la extracción. Los minerales que contienen alúmina representan un 15% de la corteza terrestre, por lo tanto es un material abundante y virtualmente inagotable a diferencia de muchas materias primas de aleaciones desarrolladas².

4.2.3 Oxi-hidróxidos e hidróxidos de aluminio

La diáspora, α -AlO(OH), está presente en algunos tipos de arcillas, y en la bauxita; es estable en el rango de 280-450°C y se puede obtener por tratamiento hidrotermal de la bohemita, γ -AlO(OH), en 0.4% de NaOH acuoso a 380° C y 500 atm. En la α -AlO(OH), los átomos de oxígeno tienen un arreglo hcp, donde los octaedros de coordinación comparten las aristas conformando capas que están interconectadas a través de enlaces de hidrógeno. La estructura hcp fundamental asegura que la diáspora deshidrata directamente a α -Al₂O₃ que tiene un arreglo hcp similar de átomos de oxígeno. La estructura de la diáspora contrasta con la estructura de la bohemita, γ -AlO(OH), que como un todo no es un empaquetamiento compacto pero, por los arreglos en capas de átomos de oxígeno, forma un empaquetamiento cúbico compacto. Su deshidratación a temperaturas superiores a 450° C produce una sucesión de fases previas a la estructura cúbica de la γ -Al₂O₃ siendo que la estructura hexagonal α -Al₂O₃ sólo se logra a temperaturas entre 1100 y 1200° C. La bohemita cristalina es preparada fácilmente calentando un precipitado blanco gelatinoso y amorfo que se forma cuando el NH₃ acuoso es adicionado a una solución caliente de sales de aluminio. La bayerita α -Al(OH)₃ no se presenta en forma natural pero se puede obtener por precipitación rápida de soluciones alcalinas, de la siguiente forma³.



La gibbsita γ -Al(OH)₃ es la forma más estable y puede ser preparada por precipitación lenta de soluciones alcalinas calientes o por digestión de la forma alfa en una solución de aluminato de sodio acuoso a 80° C. En ambas, la bayerita (α) y la gibbsita (γ), hay capas de una composición de Al(OH)₃

sobre las aristas compartidas de hexahidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_6$ para dar un par de capas OH con aproximadamente un empaquetamiento compacto, con átomos de aluminio en las 2/3 partes de los intersticios octaédricos. Las 2 modificaciones cristalinas difieren en la forma del apilamiento de sus capas: esta es aproximadamente hcp en la $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$. La gibbsita puede ser deshidratada para obtener bohemita a 100°C y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 150°C , pero se requiere un calentamiento superior a 800°C para formar la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Numerosos procesos se han desarrollado utilizando diferentes reacciones y catalizadores, con el fin de controlar la deshidratación parcial y reconstitución progresiva del sistema Al/O/OH. Por otro lado el tamaño de poro, el área superficial, y la reactividad general disminuyen el carácter básico de la superficie (su carácter ácido se incrementa) tal como lo indica el valor del pH del punto isoeléctrico: (Oxido hidratado de aluminio amorfo) $> \gamma\text{-AlO}(\text{OH}) > \alpha\text{-Al}(\text{OH})_3 > \gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bohemita bayerita gibbsita pH de punto isoeléctrico : 9.45, 9.45, 9.40 9.20, 8.0, respectivamente.

Una tercera forma del $\text{Al}(\text{OH})_3$ es la nordstrandita, es obtenida de los hidróxidos gelatinosos por envejecimiento en presencia de un agente químico tal como el etilenglicol o el EDTA, esto alinea los OH para dar un empaquetamiento que es intermedio entre las formas α y γ .³

4.2.4 Algunas aplicaciones del Al_2O_3

4.2.4.1 La alúmina como abrasivo y refractario.

La alúmina calcinada ordinaria que resulta del proceso Bayer tiene muchos usos como abrasivo. Sus propiedades se pueden modificar variando la temperatura de calcinación y el tamaño de partícula, ciertas calidades se emplean en el acabado de metales, particularmente de superficies duras de

los aceros inoxidable y chapados de cromo. La alúmina fundida, de pureza ordinaria, tiene muchas aplicaciones como material abrasivo como base en la obtención de materiales refractarios.

Los gránulos de alúmina fundida sirven para dar a los pisos propiedades resistentes contra el desgaste y resbalones. Con grano de alúmina fundida y agentes unitivos de cerámica se hacen diafragmas inertes y fuertes, así como planchas porosas para aireación que requieren permeabilidad regulada⁴

4.2.4.2 La alúmina como porcelana eléctrica.

Las propiedades de la alúmina como aislante eléctrico la hacen un cerámico excelente para la fabricación de los aisladores de las bujías. Para utilizar la alúmina como cerámico en aplicaciones eléctricas es necesario tener un material con bajo contenido de hierro, lo que se logró a mediados de 1920. La alúmina se emplea en la fabricación de los aisladores de alta tensión y sustratos electrónicos, que tiene una alta resistencia eléctrica en un amplio rango de temperatura. El contenido de alúmina en el cerámico tiene una significativa influencia en la resistividad, mezclando Al_2O_3 con vidrio se presentan resistividades que varían con la temperatura. Es difícil medir con precisión la resistencia eléctrica de un cerámico policristalino, los datos para la alúmina muestran diferencias de varios órdenes de magnitud; Información completa con respecto a pureza, concentración del soluto, estequiometría, técnicas experimentales, tamaño de grano, límite de grano, son necesarios para interpretar los resultados.

La Compañía General Electric introdujo el uso de la alúmina como sustituto del pedernal en la porcelana eléctrica, la primera porcelana de alúmina comercial para su utilidad en la industria eléctrica americana.

En 1955, ingenieros diseñaron aisladores eléctricos de alta potencia; dada la demanda para las líneas de transmisión de ultra-alto voltaje crearon la necesidad de diseños compactos de alta potencia y la porcelana de alúmina cumplió con esta necesidad. Los ingenieros no sólo buscaba materiales que tuvieran una resistencia mecánica alta, sino que también requerían de intensidad dieléctrica. Cuando las justificaciones económicas permitieron, todos los proveedores de porcelana eléctrica adoptaron los nuevos cerámicos de alúmina.³

4.2.5 Método convencional para la obtención de la alúmina

El proceso Bayer es el que comúnmente se utiliza en la producción de alúmina,² (figura 1). En este proceso se utiliza la bauxita como material de partida o precursor. Las fases importantes de este método son:

- Remoción de impurezas por métodos físicos.

- Tratamiento hidrotermal del polvo fino y seco de bauxita en una disolución de NaOH y con Na₂CO₃ como floculante, a una presión de 0.5 Mpa y a una temperatura aproximada de 145°C el aluminio está en la disolución como aluminato de sodio. Las principales impurezas, SiO₂, TiO₂ y Fe₂O₃, permanecen como material no disuelto y se denominan barros rojos.

- La carga es enfriada, filtrada y semillada con partículas finas de gibbsita. Posteriormente ocurre una precipitación de hidróxidos desde la disolución sobresaturada, sobre los cristales semilla. La precipitación es asistida con temperatura, sobresaturación de la disolución, contenidos de semillas, etc. Posteriormente se lava y seca el precipitado. Los aglomerados de gibbsita, que tiene un tamaño de décimas de micra, contienen una considerable

concentración de Na_2O y en pequeñas cantidades SiO_2 , Fe_2O_3 , entre otros, indeseables en el producto final. La eliminación del Na_2O es una de los principales problemas del proceso

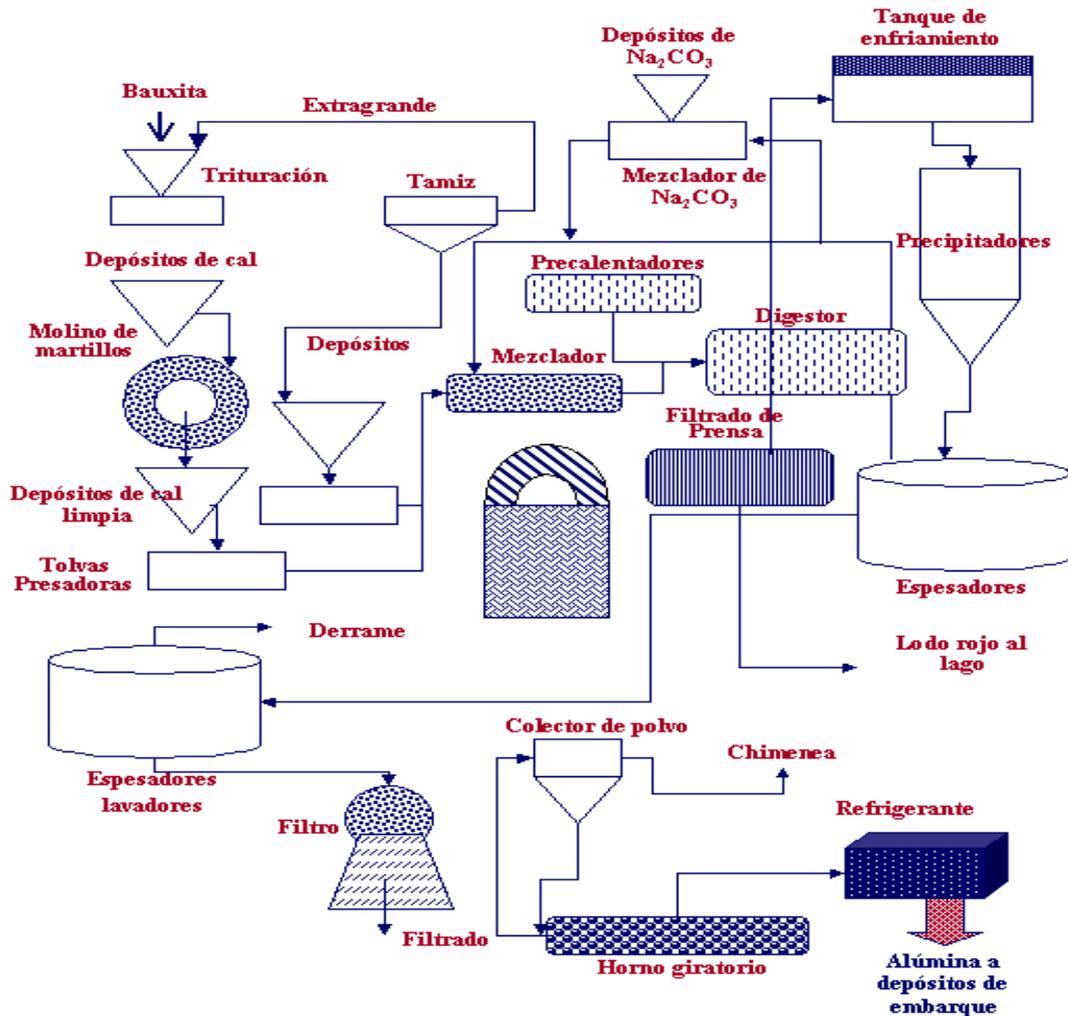


Figura 1 Proceso Bayer: Proceso convencional en la obtención de alúmina

Al calcinar el producto, la pérdida de agua comienza a una temperatura de 180°C , la eliminación de poros ocasiona un incremento de la superficie específica y las alúminas transitorias comienzan a formarse. La α -alúmina comienza a cristalizar a una temperatura aproximada de 1150°C y las

partículas retienen la morfología de los cristales de gibbsita. Para disminuir la temperatura de formación se adiciona mineralizadores tipo fluorina, clorina y ácido bórico.⁵

4.2.6 Otros métodos de síntesis utilizados para obtener la Al_2O_3 .

Existen diversos métodos de síntesis de materia prima que favorecen una u otra de las características de las partículas exigidas para una aplicación en particular. Algunos de estos métodos son complejos, presentando ventajas y desventajas, por lo que es necesario realizar estudios sistemáticos sobre la conveniencia de los mismos. Para obtener alúmina por el método de disoluciones se han utilizado una gran variedad de precursores entre los que destaca el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=18$ ó menos). Uno de los métodos empleados es el de precipitación en una disolución homogénea utilizando la descomposición de la urea a temperaturas mayores de 70°C .⁶ Nagai y colaboradores,⁷ Sacks y colaboradores⁸ dan una detallada descripción de este proceso.

Otros métodos utilizados en la síntesis de alúmina son: secado por congelamiento,⁹ rocío pirolítico¹⁰ o simplemente evaporando el líquido.¹¹ La presencia de grupos OH en el precursor, en algunas ocasiones, ayuda a disminuir la temperatura de cristalización y obtener partículas de alúmina de alta pureza. Henry y Kelly¹² hacen una adecuada descripción de la obtención de alúmina a partir del NH_4 -alum. considerandó el efecto anterior.

Por otro lado, la técnica de emulsiones se ha utilizado para obtener aglomerados de alúmina con características controladas,¹³ una modificación de este método, denominada sol-emulsión-gel, ha permitido obtener esferas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a una temperatura de calcinación relativamente baja.

Por último es necesario mencionar que la hidrólisis de alcóxidos, método sol-gel,¹⁴ ha permitido obtener partículas de alúmina esféricas aunque muy poco se ha publicado sobre la explicación de los fenómenos que ocurren durante este proceso^{15,16,17}.

4.3 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA

El método que se utilizó en este trabajo, para sintetizar la alúmina Al_2O_3 , fue el método de precipitación controlada (MPC) cuyas etapas se indican en la figura 2.

En el método de precipitación controlada se parte de una solución que contiene una sal soluble del catión de interés en un medio acuoso, ya sea una solución ácida o simplemente agua desionizada.

Después de obtener una solución homogénea se procede a la adición del agente precipitante de forma controlada, con el sistema en continua agitación. Durante la adición del agente precipitante, se registran los cambios de pH, conductividad, temperatura y las modificaciones físicas que el sistema experimenta^{16,18}.

Durante el desarrollo del MPC, las reacciones de hidrólisis y policondensación de los cationes son muy importantes y juegan un papel determinante en la formación de la fase sólida; a continuación se explican brevemente dichas reacciones.

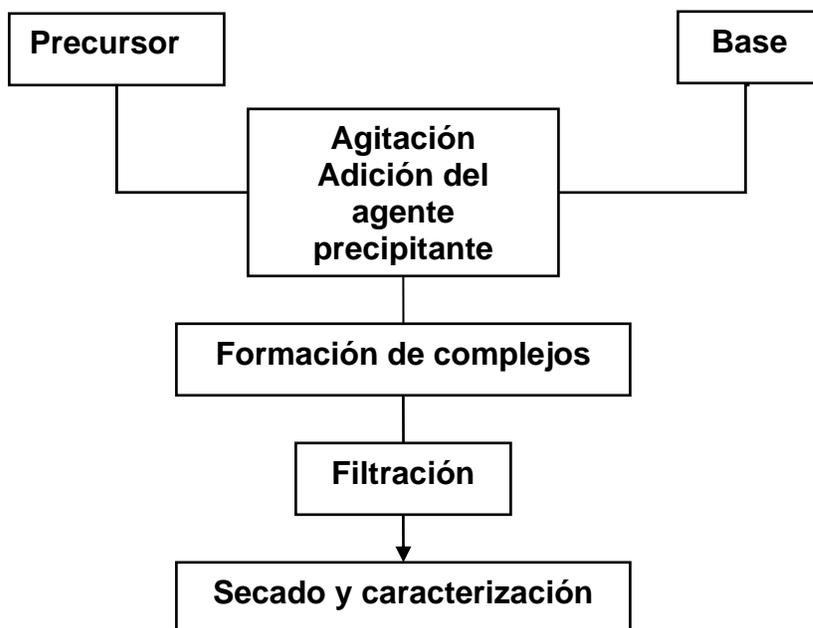
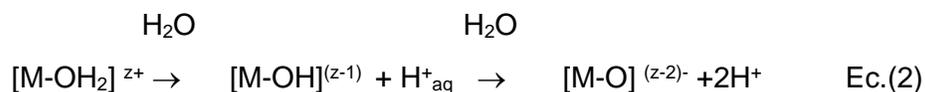


Figura 2 Esquema del proceso de precipitación controlada (MPC)

4.3.1 Hidrólisis.

La hidrólisis es una reacción ácido-base de un anión o un catión con el agua, Esta consiste en el desprendimiento de protones de una o más moléculas de agua que rodean el metal, y que se encuentran en la primera esfera de solvatación, como se describe en la siguiente reacción:

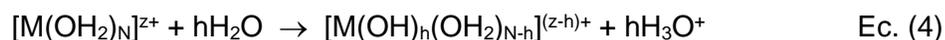


La acidez del ión acuoso estará determinada por la magnitud de la transferencia de carga, el catión puede coordinarse a tres tipos de ligandos: acuoso (H_2O), hidroxilo (OH^-) u oxo (O^{2-}). Los complejos que se forman en la solución dependerán fuertemente de la carga formal del catión así como del tamaño y naturaleza del mismo¹⁹. Es así como durante la reacción de hidrólisis es posible modificar la esfera de coordinación del catión.

Cuando el catión solvatado actúa como un ácido de Lewis, y el agua como una base de Lewis, se forma un ligando hidroxilo a través de la siguiente reacción:



El complejo formado puede experimentar otras sucesivas deprotonaciones de tal manera que la reacción global, considerando un desprendimiento consecutivo de protones, se puede expresar así:



Donde “*h*” representa la razón de hidrólisis del elemento M, *h* depende del pH del sistema, el número de coordinación del catión y sus características (electronegatividad principalmente). La cantidad de protones liberados “*h*” estará dada por²⁰:

$$h = \frac{1}{1 + 0.014pH} \left(1.36Z - N(0.236 - 0.038pH) - \left(\frac{2.621 - 0.02pH - \chi_{Al}^*}{\sqrt{\chi^*}} \right) \right) \rightarrow \text{Ec.5}$$

Donde

- χ^* = Electronegatividad del Metal en este caso Al
- N = Número de coordinación del catión, para el caso del Al $N = 6$
- Z = Carga del cation, en el caso del Al = +3
- pH = pH de la solución.

En general, cationes con carga formal *z* menor que 4 forman complejos “acuohidroxilo” $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$, en un medio ácido o neutro, y complejos “hidroxilo” $[M(OH)_h]^{(z-h)}$ en un medio básico. Elementos con mayor carga formal, $z > 4$, forman complejos aniónicos “oxo - hidroxilo” $[MO_{h-N}(OH)_{2N-h}]^{(h-z)-}$.

Si el metal tiene un oxígeno ácido es posible formar ligandos hidroxoo adicionando una base a la solución:



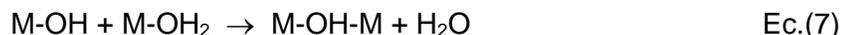
En este mecanismo el ión nucleofílico OH^- ataca a uno de los átomos de hidrógeno de una de las moléculas de agua ligadas al metal M en su primera esfera de solvatación. Como el hidrógeno posee una carga parcial positiva se presenta una transferencia de carga electrónica entre el ión OH^- y el complejo metálico original. La carga parcial del H_2O , constituida por el OH^- y el H^+ atacado, se debe incrementar hasta que llega a ser igual a cero; en ese momento esta molécula de agua sale del complejo metálico¹⁹.

4.3.2 Condensación.

Después de que la hidrólisis ha ocurrido, se puede llevar a cabo la condensación de los complejos metálicos en solución de una manera similar, en algunos pasos, a la polimerización orgánica¹⁹.

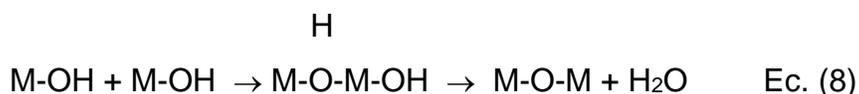
Las especies mononucleares que contienen un solo átomo metálico, se unen para formar cadenas largas favoreciendo la polimerización o policondensación. Este proceso depende de la naturaleza del metal y condiciones adecuadas. La polimerización de las especies mononucleares ocurre generalmente si al menos un ligando hidroxoo (OH) está enlazado al catión M. Este ligando hidroxoo puede pertenecer a un complejo acuoo - hidroxoo del tipo $[M(OH)(OH_2)_{N-1}]^{(z-1)+}$ o a un complejo $[M(OH)(O)_{N-1}]^{(z-2N-1)+}$ del tipo oxo - hidroxoo.

El primer paso para una reacción de condensación incluye la conformación de un “puente ol” a través de un ligando hidroxilo entre dos átomos metálicos. Con base en lo anterior, para que ocurra la condensación deben existir tanto especies nucleófilicas (ligandos oxo e hidróxido ó sólo hidróxido) como ligandos acuo (grupo saliente) como se indica en la siguiente reacción:



La reacción de condensación continúa hasta que un complejo $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$, con $h < z$, no experimenta ninguna otra condensación o hasta que se genera una polimerización ilimitada del $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ conformándose un precipitado. A los puentes OH se les denomina puentes “o” para diferenciarlos de los ligandos hidroxilo terminales.

Cuando no existen ligandos acuo en la esfera de coordinación del catión, el ligando hidroxilo puede actuar como grupo saliente sí a través de la transferencia de un protón es posible la formación de un ligando acuo. En el proceso se forma un puente oxo y el proceso se denomina oxolación²⁰.

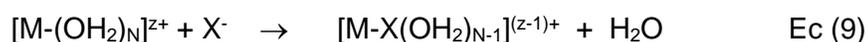


Esto ocurre debido a que el protón en el puente “ol”, en el estado de transición, es más ácido que el protón del OH terminal y por lo tanto, puede migrar para formar el ligando acuo. Este ligando acuo puede ser eliminado si su carga parcial es positiva. En este caso la condensación ocurre por la formación de un puente oxo

Otro aspecto importante a considerar, durante la conformación de una fase sólida en el seno de la solución, es el comportamiento de los aniones

presentes en el sistema, que se originan por la disociación de la sal metálica, precursor, o de otros constituyentes reactivos, (que son bases de Lewis igual que el agua) o por la adición de otros aditivos orgánicos. Los aniones entran a competir con los ligandos acuo, hidroxilo u oxo en la conformación de complejos. La estabilidad de estos complejos, y su tiempo de vida, dependen de la intensidad nucleofílica del anión: el rango de estabilidad se extiende desde los muy estables, en los que el anión se enlaza con el metal, hasta aquellos que existen temporalmente y no se puede determinar su estructura por su corto tiempo de vida.

La reacción de acomplejamiento de un catión solvatado, $[M(OH_2)_N]^{z+}$, con un grupo aniónico monodentado (X) se puede representar así:



Por otro lado, si lo que se tiene es un grupo molecular HX, la reacción para la formación del complejo es diferente:



Generalizando, la formación de complejos metálicos será realmente específica cuando el anión X^{n-} reemplace las moléculas de agua durante su reacción con un catión metálico solvatado.

4.3.3 Formación de la fase sólida

La precipitación es la formación de una fase sólida a partir de una fase líquida aparentemente homogénea²¹. La precipitación comienza con la formación de embriones y una posterior nucleación de partículas. Los

núcleos crecen formando cristales visibles, algunas veces los procesos de crecimiento del cristal están acompañados por la formación de nuevos núcleos (secundarios), así que se presentan cristales de tamaños variados. Los cristales pueden formar una suspensión estable o coagular y cuando estos cristales o los clusters, son grandes tienden a sedimentar. Pero si el sistema se deja envejecer durante mucho tiempo es evidente que los cristales más pequeños se re-disuelven y los más grandes crecen ²².

La precipitación no es posible a menos que la solución esté sobresaturada. La teoría clásica de nucleación muestra que para la formación de un núcleo estable es necesario superar una barrera de energía. La saturación S se define en términos de la diferencia de los potenciales químicos de una solución sobresaturada y una saturada estable ²³.

$$S = e^{[\mu(a) - \mu(as)] / RT} \quad \text{Ec (11)}$$

Donde μ es el potencial químico, “a” y “as” son las actividades del soluto en la solución sobresaturada y en el equilibrio, respectivamente, R es la constante de los gases y T es la temperatura²³. La sobresaturación usualmente varía durante el desarrollo de la precipitación y este cambio no es sólo temporal sino que también puede presentar cambios especiales en el interior del precipitante donde ocurre el proceso.

4.3.3.1 Formación de núcleos

Las especies químicas que se forman en el sistema sobresaturado, interaccionan entre sí para formar agrupaciones. Debido a cambios en composición y/o temperatura, por ejemplo, se disuelven y luego se vuelven a reagrupar; estas agrupaciones son los “embriones” de la fase sólida. Si la

concentración de los iones complejos, de las especies polinucleares y/o de los polímeros pequeños es bastante alta, las agrupaciones llegan a ser lo suficientemente grandes para alcanzar un tamaño crítico y consolidar los núcleos. Los núcleos son unidades irreversibles que crecen espontáneamente ²⁴.

4.3.3.2 Crecimiento de núcleos

No es posible observar la nucleación en una solución al interior directamente porque a) los núcleos son extremadamente pequeños, b) Se forman aleatoriamente y c) son extremadamente inestables inmediatamente empiezan a crecer; es por esto que los núcleos no se pueden observar hasta que se han adquirido un cierto tamaño a través de procesos de crecimiento.

Los cristales crecen por la adición continua de unidades moleculares sobre su superficie, lo que producen nuevas “capas” sobre los núcleos. Estas unidades llegan a la superficie del cristal por difusión a través de la solución, a veces adicionadas por convección, y se ajustan a la red cristalina. Este proceso de crecimiento de los núcleos puede ser controlado por la difusión de las especies a través de la solución o por la reacción de las especies en la superficie del núcleo.

Cuando una unidad de crecimiento llega a la interfase cristal-líquido, en general se absorberá, se moverá a lo largo de la interfase y se desolvatará (parcialmente) antes de entrar a un sitio de red cristalina superficial del núcleo²⁴

4.3.4 Variables que se pueden adicionar al MPC

- A ciertos valores de pH, definidos a partir de las curvas de valoración obtenidas, se toma el precipitado y se le realiza un proceso de lavado, filtrado y redispersión con el objeto de afectar favorablemente las características de las partículas coloidales presentes en la suspensión. El proceso de lavado se realiza con un solvente determinado, agua o etanol por ejemplo, y se determina el efecto del mismo sobre las características del producto final.

- Envejecimiento de las partículas en suspensión. Durante esta etapa es posible que se presenten modificaciones de las características de las partículas primarias después de su crecimiento. El proceso determinado de "Ostwald Ripening", crecimiento de las partículas grandes a expensas de las pequeñas, ocasionará que el tamaño promedio de partícula se incremente y que se presente agregación. Otro efecto que puede ocasionar el envejecimiento del sistema es el cambio de morfología y de estructura cristalina de la fase precipitada (es posible que ocurra cristalización de las partículas amorfas).

Por todo esto, el envejecimiento es un fenómeno importante que se debe considerar debido a que las características de las partículas después de la precipitación ²⁵.

5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

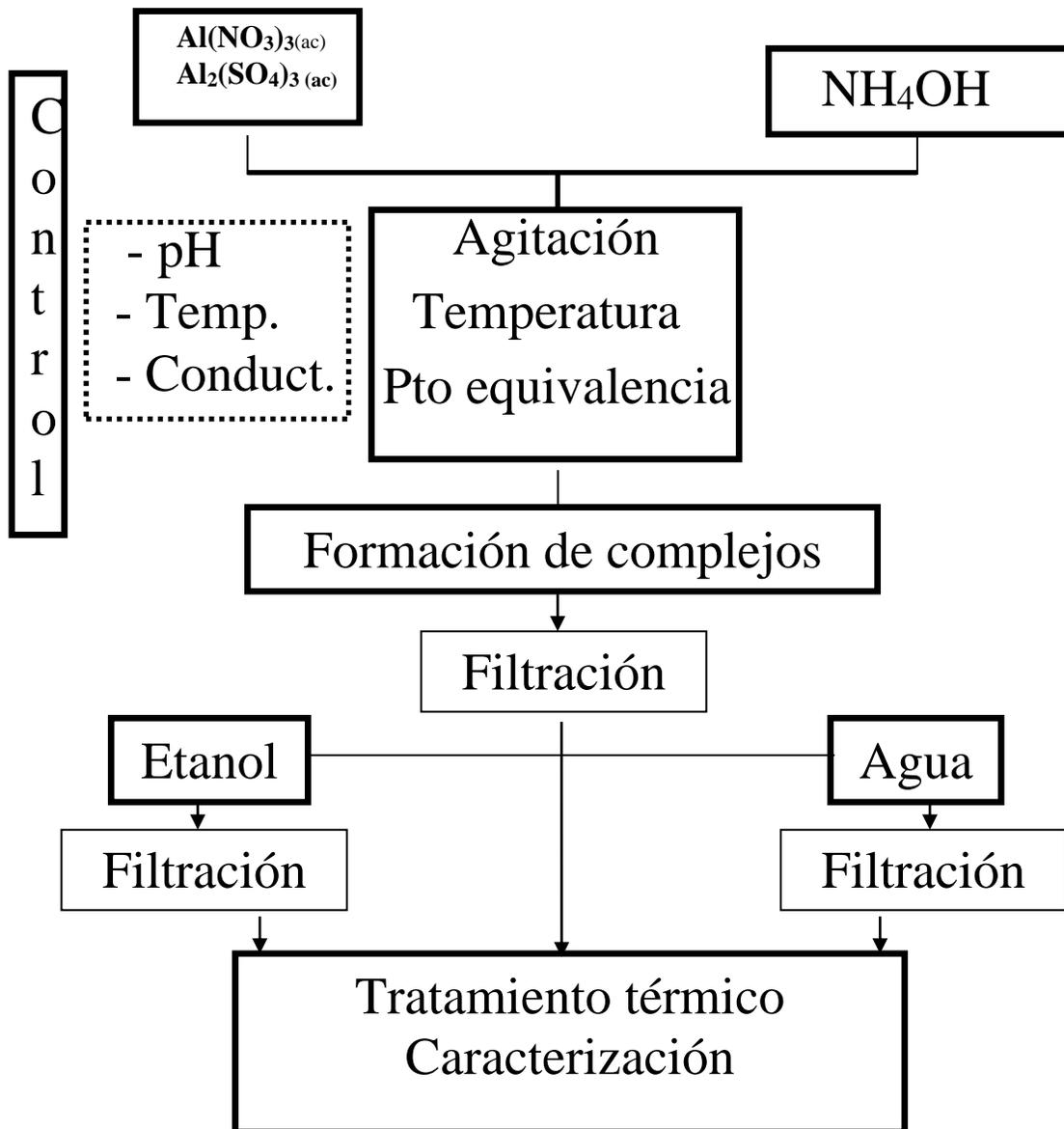


Figura 3 Diagrama de flujo del proceso de precipitación controlada (MPC) utilizado durante el desarrollo del trabajo para la síntesis de α -Alúmina.

Durante el desarrollo de este trabajo, para la obtención de α -Alúmina se empleo la metodología indicada en la figura 3, a diferencia del modelo convencional del método de precipitación controlada (Ver figura 2), se han adicionado como variable los procesos de lavado y redispersión en solventes (agua y etanol) con el objeto de determinar como se afectan las características de las partículas coloidales presentes en la suspensión, y por lo tanto del producto final.

5.1 Obtención de la suspensión coloidal

Se tomó una cantidad específica de sulfato de aluminio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ marca *Carlo Erba Reagenti*, la cual se diluyó en agua previamente desionizada y destilada para obtener soluciones 0.02 M, 0.1 M y 0.3 M. Con la solución en continua agitación, a 80 r.p.m utilizando un agitador mecánico, se adicionó cada 15 segundos 0.1ml de NH_4OH al 28-30 %, marca *Mallinckrodt*, hasta llevar la solución a un pH básico, 9.5, para el cual se utilizó un dosimat E-775 marca Metrohm.

Se tomaron datos del volumen adicionado de hidróxido de amonio y pH del sistema para graficar la curvas potenciométricas (pH vs volumen en ml de NH_4OH adicionado) de las diferentes concentraciones de sulfato de aluminio estudiadas (0.02 M, 0.1M, 0.3 M).

Una vez obtenida la curva potenciométrica se determinó el punto de equivalencia (punto en el cual el precursor ha reaccionado con todo el precipitante y tanto el precursor como el precipitante se encuentran en equilibrio molar) sacando la primera derivada de la curva potenciométrica; el

punto de equivalencia es uno de los valores de pH de interés en el presente trabajo.

Para conocer el cambio de pH en el sistema, durante la adición del precipitante (NH_4OH), se utilizó un pH-metro Metrohm 744 con electrodo de vidrio Ref 60259100 que se calibró utilizando soluciones tampón a pH 4.00 y 7.00.

La solución obtenida se filtró utilizando una bomba de vacío *Buchi B-169*, para separar la fase sólida de la líquida. El filtrado que se obtuvo es un gel húmedo y sólido que se secó en una estufa a 70°C

El procedimiento descrito anteriormente se repitió utilizando como precursor de aluminio el nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ marca *Mallinckrodt*; el volumen de adición de NH_4OH al sistema fue de 0.02ml cada 15 segundos.

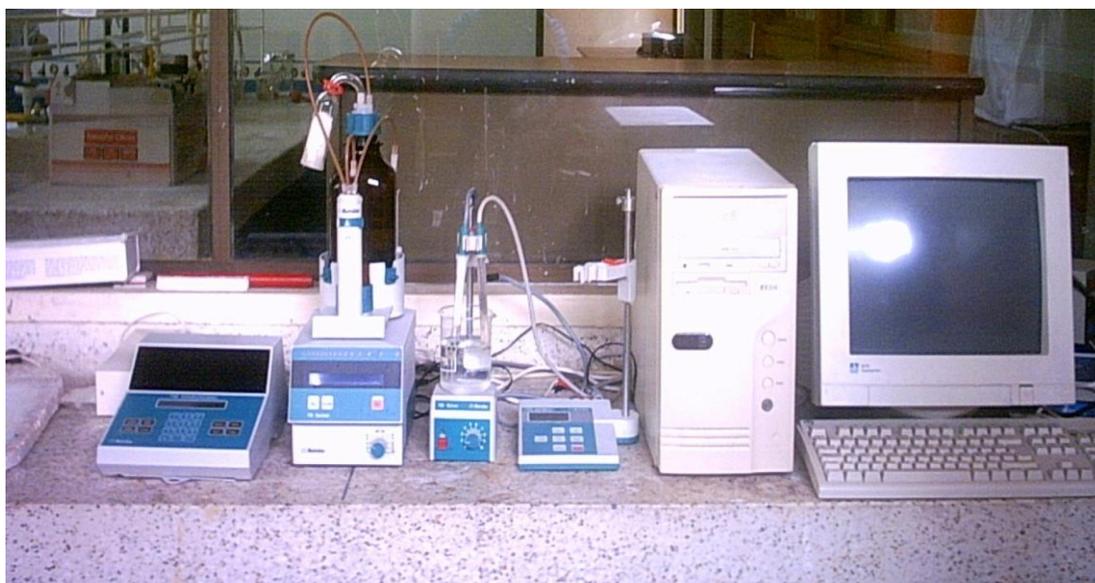


Figura 4 Estación de síntesis del grupo CYTEMAC Universidad del Cauca, utilizada para la realización de este trabajo

En la figura 4 se muestra la estación de trabajo utilizada para realizar la síntesis de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, concretamente la etapa de adición del precipitante, así como la obtención de las curvas de valoración potenciométrica y conductivimétrica.

5.1.1 Valoración Potenciométrica ^{26,27}

La valoración potenciométrica permite medir la variación del potencial de un electrodo indicador, en comparación con el de un electrodo de referencia, a medida que se agrega un volumen determinado de una solución ácida ó básica. El potencial del electrodo indicador cambia con la variación en la concentración de la especie para la cual se ha diseñado (en este caso cambios en la concentración de H^+) mientras el electrodo de referencia se mantiene a un potencial conocido y constante, independiente de los cambios de concentración.

Para poder determinar y conocer las principales etapas de un proceso, y tratar de identificar los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en el sistema, se registró la *curva de valoración potenciométrica y/o curva de titulación*. La curva de titulación es un registro gráfico de sucesos físicos y químicos que ocurren en la solución y facilita la descripción del comportamiento del sistema durante la adición de NH_4OH . Con esta técnica se puede estudiar reacciones ácido-base, precipitación, oxidación-reducción y formación de complejos.

Estas curvas son gráficos de una variable, en este caso el pH de la solución, en función del volumen del precipitante. Un punto a destacar en una valoración potenciométrica es el cambio físico observable que ocurre cerca del punto de equivalencia; este punto se alcanza cuando la cantidad de

titulante o precipitante es químicamente equivalente a la cantidad de analito o precursor.

En este proyecto, las curvas de valoración potenciométrica, se utilizaron para determinar las diferentes etapas del proceso, durante la adición del precipitante, y como un medio de control para garantizar la reproducibilidad del mismo.

5.1.2 Valoración Conductimétrica ²⁶

Simultáneamente a la valoración potenciométrica se realizó la valoración conductimétrica del sistema. Para ello se utilizó un conductímetro 712 Metrohm y se registraron los cambios de la conductividad específica como función del volumen, en mililitros, adicionado de NH_4OH ; esto permitió obtener la curva conductimétrica.

En la valoración conductimétrica se mide el cambio de la resistencia eléctrica de la solución mediante un puente de Wheatstone a medida que se agrega un compuesto que afecte dicho transporte iónico. Con esta técnica se pueden determinar las constantes de equilibrio y se pueden estudiar las velocidades de las reacciones que implican iones.

La valoración conductimétrica, por ser una técnica mucho más sensible que la potenciométrica, se utiliza para monitorear las reacciones ácido-base en el sistema sirviendo, además, como un complemento de la valoración potenciométrica; esta técnica permite también determinar las principales etapas del proceso y es un medio de control del mismo.

En este trabajo, las curvas de valoración conductimétrica se utilizaron para determinar las etapas que ocurren durante la adición de precipitante y para establecer un registro que permita controlar el proceso y garantizar, por lo tanto, la reproducibilidad del mismo.

5.2 Proceso de lavado con diferentes solventes

En este trabajo se denomina “proceso de lavado” a un conjunto de actividades que involucra:

- Redispersión controlada de una suspensión coloidal, en un solvente dado.
- Periodo de envejecimiento del sistema a temperatura ambiente.
- Filtrado o eliminación del mayor volumen del solvente, que permite obtener la fase sólida.

Los procesos de lavado se realizarán para eliminar impurezas o especies químicas, por ejemplo los aniones que acompañan al Al en el precursor, para analizar la incidencia que tiene este procedimiento sobre la morfología y el tamaño de las partículas del producto final así como la naturaleza de los compuestos de aluminio existentes en el sistema.

5.2.1 Uso de agua como solvente

El lavado en agua se realizó siguiendo el proceso anteriormente descrito. Una vez obtenido el gel sólido del filtrado, se redispersó en un volumen definido de agua utilizando un agitador mecánico a 100 rpm, o un equipo de alta cizalla (Ultraturax IKA, I50), obteniéndose un gel que se dejó envejecer 24 horas. Luego la suspensión obtenida se filtró, se adicionó de nuevo agua,

se volvió a redispersar y se dejó envejecer 24 horas; este proceso se repitió 3 veces. El sólido húmedo, producto del filtrado de la solución obtenida de la tercera redispersión se secó en una estufa a una temperatura de 70° C durante un tiempo de 24 horas. Se maceró obteniéndose un polvo que posteriormente se sometió a tratamientos térmicos y a caracterizaciones necesarias (que serán descritas en este capítulo) permitiendo identificar la composición y propiedades fisicoquímicas del mismo.

5.2.2 Uso de etanol como solvente

El proceso de lavado en etanol absoluto anhidrido, marca *Mallinckrodt*, se realizó siguiendo las mismas etapas anteriormente descritas para el lavado en agua; también se obtuvo un gel particulado, este se redispersó en un volumen definido de etanol obteniéndose una suspensión la cual se dejó envejecer 24 horas . Este proceso se repitió 3 veces. El sólido húmedo, producto del filtrado de la suspensión de la tercera redispersión, se secó en la estufa a una temperatura de 70° C durante un tiempo de 24 horas. El sólido se macero obteniéndose un polvo cerámico que se utilizó para realizar las otras etapas del proceso para la obtención de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.3 Caracterización de la suspensión coloidal y la fase líquida

5.3.1 Microscopía óptica

Con esta técnica se puede obtener información más detallada sobre la naturaleza física de los sólidos principalmente de su superficie, morfología y

tamaño debido a que el microscopio aumenta considerablemente la imagen de los objetos, permitiendo realizar un análisis más detallado de las muestras en estudio.

En este proyecto, se utilizó un microscopio óptico de polarización para estudiar el sistema con sulfato de aluminio, y en el sistema con nitrato de aluminio se utilizó un microscopio de campo oscuro marca Nikon microphoT, con el que se observó la evolución del tamaño y forma de las partículas coloidales que se forman durante el proceso de síntesis.

Para ello se tomaron muestras en diferentes etapas del proceso con base en las curvas de valoración potenciométrica obtenidas previamente; se tomaron fotografías a la suspensión a diferentes valores de pH: 3.15, 4.5 (punto de equivalencia), 7.5 y 9.0.

5.3.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) ²⁷

La fase líquida obtenida de los filtrados durante el proceso de síntesis se caracterizó utilizando Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), con el fin de determinar los posibles grupos funcionales presentes en el residuo líquido y estimar así posibles pérdidas que se generan por filtración. También se utilizó determinar los grupos funcionales presentes en las muestras sólidas y en la modificación de los mismos al someterlas a tratamientos químicos y térmicos.

El término espectroscopia infrarroja se refiere a la descomposición óptica, en sus diferentes longitudes de onda, de la radiación infrarroja. La radiación infrarroja es un tipo de radiación electromagnética que abarca el intervalo de longitudes de onda que va desde 0.78 hasta 300 μm . En esta técnica se hace incidir radiación infrarroja sobre una muestra, parte de esta radiación es

absorbida por el material y otra parte se transmite. Debido a que la radiación infrarroja no es lo suficientemente energética para producir transiciones electrónicas, que sí ocurren en el visible y el ultra- violeta, la interacción de la radiación infrarroja que incide con el sólido ocurre, en gran parte con las especies moleculares que, como resultado, presentan pequeñas diferencias de energía debido a que poseen estados rotacionales y vibracionales. Si un grupo funcional, (unión de átomos que poseen una carga formal y cierta estructura interna) posee un momento dipolar, éste grupo interactuará fuertemente con la radiación infrarroja.

De acuerdo a lo anterior cada grupo funcional presenta, por las simetrías que tiene su estructura interna, un grupo de modos vibraciones a frecuencias muy características. Esto permite caracterizar, con bastante precisión, los grupos funcionales presentes en una muestra sólida, líquida o gaseosa.

La técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier presenta entre otras muchas ventajas que, al tratar los datos con transformada de Fourier, se aumenta el cociente señal/ruido con lo cual se obtienen espectros con buena resolución en pocos minutos.

La espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier se utilizó en este trabajo para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras sólidas y residuos líquidos (obtenidos de el proceso de filtración), esta tecnica también fue utilizada para determinar como se modifican los grupos funcionales presentes en las muestras al ser sometidas a tratamientos químicos y térmicos.

5.4 Caracterización de la fase sólida

Las muestras sólidas obtenidas se caracterizaron utilizando Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), análisis térmico ATD/TG, Microscopia Electrónica de transmisión (MET) y Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).

5.4.1 Difracción de Rayos X (DRX) ²⁷

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitud de onda de $\sim 1 \text{ \AA}$ y que se encuentran en el espectro de radiación entre los rayos gama y ultravioleta. Los rayos X se originan cuando partículas de alta energía, por ejemplo electrones acelerados a través de un potencial de 30 KV, colisionan con un blanco metálico, normalmente Cu. Los electrones son retardados, o parados, por la colisión produciendo transiciones electrónicas de los electrones más internos de los orbitales atómicos. La relajación del sistema produce una radiación electromagnética de baja longitud de onda (alta energía) que puede ser utilizada en diferentes campos científicos y/o tecnológicos.

Cuando el haz de rayos X incide sobre el material cristalino, la interacción de esta radiación con los centros dispersores, electrones y núcleos del material, genera patrones de interferencia, tanto destructiva como constructiva, debido a que la distancia entre los centros dispersores en el material tiene el mismo orden de magnitud, de angstroms, que la longitud de onda del haz incidente.

Cada compuesto sólido presenta una estructura interna muy propia caracterizada por cierta disposición de los átomos, moléculas o iones que dan origen a estructura amorfa o cristalina. Debido a esto, la interacción

entre los rayos-X y el material genera un patrón de difracción característico de cada compuesto. Esto ha dado origen a una base de datos que contiene los difractogramas patrón de una gran cantidad de materiales sólidos (cartas). Esta base permite determinar, en una muestra desconocida, las fases cristalinas que existen en ella. Es por esto que la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) se ha constituido en un método importante para conocer el grado de cristalinidad del sólido permitiendo además, identificar y determinar la naturaleza de las fases cristalinas presentes en el material.

En el presente trabajo se utilizó DRX para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras sólidas obtenidas de las diferentes etapas del proceso así como la evolución de las mismas cuando los sólidos fueron sometidos a diferentes tratamientos químicos y térmicos. Para ello se utilizó el difractómetro marca RIKAKU modelo RING 2200 con geometría Bragg-Brietano y Software de operación DMAX. Las condiciones de medición fueron 40 KV y 19 KA, radiación $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), velocidad de goniómetro de $5\text{-}2^\circ / \text{min}$ empezando en 2° y terminando en 70° , los resultados fueron comparados superponiendo las líneas de la base sobre el difractograma (identificación por huella digital).

5.4.2 Análisis térmico diferencial (ATD) y térmico gravitacional (TG)²⁸

A través del análisis térmico se puede determinar las variaciones fisicoquímicas que experimenta un material al someterlo a la acción de un programa de calentamiento. La técnica de análisis térmico diferencial, ATD, permite medir la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra en estudio y una muestra de referencia inerte a medida que se incrementa la temperatura del sistema: la temperatura de la muestra es comparada con la del material de referencia inerte durante el desarrollo de un programa de calentamiento. Se espera que tanto la temperatura de la muestra como la de la referencia

permanezcan iguales durante el incremento de la temperatura hasta que ocurran reacciones o transformaciones que ocasionen que la temperatura de la muestra disminuya (si ocurre una reacción endotérmica) o aumente (si la reacción es exotérmica). La temperatura de la muestra puede cambiar si ocurren en ella procesos tales como: descomposición de compuestos, cambio en la estructura cristalina, fundición, desprendimiento de agua, etc. Debido a que esta técnica no es muy sensible a cambios de temperatura muy pequeños, su uso se ha limitado históricamente al método de curvas de enfriamiento que permite determinar el diagrama de fases de un cierto sistema. Otra técnica utilizada para analizar el comportamiento de un sólido frente a tratamientos térmicos es la termogravimétrica. Esta técnica de caracterización permite determinar la pérdida de peso que experimenta la muestra cuando se somete a tratamiento térmico. Esta pérdida de peso se asocia a la liberación de un compuesto volátil, producto de la reacción que experimenta el sólido durante su calentamiento. El TG es un buen complemento para los resultados obtenidos por ATD porque permite obtener una mayor información sobre los procesos que ocurren durante el tratamiento térmico de los sólidos.

En este trabajo se utilizarán los ensayos de análisis térmico para determinar las diversas reacciones, endotérmica y exotérmicas, que ocurren en las muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH para obtener las curvas ATD/TG.

5.4.3 Microscopía Electrónica de transmisión (MET)²⁷

Esta técnica permite analizar una muestra delgada (de orden micrométrico hasta nanométrico) utilizando un haz muy fino de electrones provenientes de un cañón de electrones de energía elevada. Al realizar el barrido de la

muestra se producen varios tipos de señales como resultado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra, destacándose la información que llevan los electrones que atraviesan la muestra; esta información es la base para el microscopio electrónico de (MET). Con esta técnica se puede adquirir información sobre la naturaleza física y química de los sólidos y de los defectos presentes en los mismos; se puede determinar además el tamaño y la morfología de las partículas de polvo, así como su estructura cristalina utilizando difracción de electrones. La composición química de los polvos se puede determinar, en regiones muy localizadas, haciendo uso de los rayos X que emite la muestra cuando incide sobre ella el haz de electrones altamente energético.

En este trabajo se empleó MET para determinar el tamaño y la morfología de las partículas de alúmina obtenidas en el proceso. Para ello se utilizó el microscopio JEOL 2000 de la unidad de microscopia electronica, UME, de la Universidad del Cauca.

5.4.4 Microscopia de fuerza atómica (MFA) ²⁷

Esta técnica pertenece a la familia de microscopios utilizados para estudiar propiedades superficiales de un extenso rango de materiales. Dada su alta resolución se pueden obtener imágenes tridimensionales, así como bidimensionales, de superficies rugosas con excelente magnificación, desde el nivel micrométrico hasta el nivel atómico, angstroms.

Dependiendo de la configuración del equipo a utilizar, se puede obtener imágenes usando diferentes técnicas entre las que se destacan la relacionada con la microscopia de barrido por tuneleo STM, más conocida

como tunelamiento cuántico, la asociada con la microscopia de fuerza atómica, (MFA), microscopia de fuerza lateral (LFM) y microscopia de fuerza magnética (MFM).

En el microscopio de fuerza atómica, la punta que se encuentra localizada en el cantiliver experimenta una fuerza, principalmente de tipo van der waals, cuando se acerca a la superficie de la muestra, lo que produce la inclinación o deflexión del cantiliver; la medición de la deflexión del cantiliver permite que un computador genere un mapa topográfico de la superficie de la muestra.

Estas técnicas de caracterización son muy importantes ya que permiten determinar y conocer las propiedades de los materiales a nivel nanométrico, dimensiones que son de interés para la tecnología actual. Para los objetivos de este trabajo, la técnica de MFA se utilizó para determinar el tamaño, distribución de tamaño y morfología de las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sinterizadas por el método de precipitación controlada.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Curvas de valoración

Se trabajó con 2 precursores de aluminio, sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), y nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), con el fin de establecer las posibles incidencias que tiene el realizar la síntesis de alúmina a partir de un precursor con un ligando fuerte, como lo es el sulfato, y un ligando débil, el nitrato, y determinar cómo varían las propiedades físicas de la alúmina obtenida.

Con objeto de determinar los cambios de pH y conductividad específica en los sistemas $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \text{ -- } \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ -- } \text{H}_2\text{O}$, durante la adición de NH_4OH , se realizaron ensayos de valoración potenciométrica y conductimétrica a diferentes concentraciones de precursor de aluminio; estos ensayos permitieron determinar las diferentes etapas que ocurren durante la adición del precipitante. Las curvas obtenidas se constituyen en un medio de control del proceso para garantizar la reproducibilidad del mismo.

6.1.1 Valoración potenciométrica del sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \text{ -- } \text{H}_2\text{O}$

La curva de valoración potenciométrica de la figura 5, obtenida para una solución 0.02M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, muestra 3 regiones muy bien definidas: dos pasos (AB y CD) y un salto (BC). La primera región AB corresponde a una zona prácticamente plana, con poca variación de pH, lo que indica un alto

consumo de OH^- por parte del sistema. La segunda región, BC, muestra una marcada variación de pH y la última, CD, correspondería a la saturación.

En el punto de partida (A), el precursor $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se disuelve completamente en agua, permitiendo la formación de una solución transparente y homogénea. Al disolver el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ debería disociarse en:

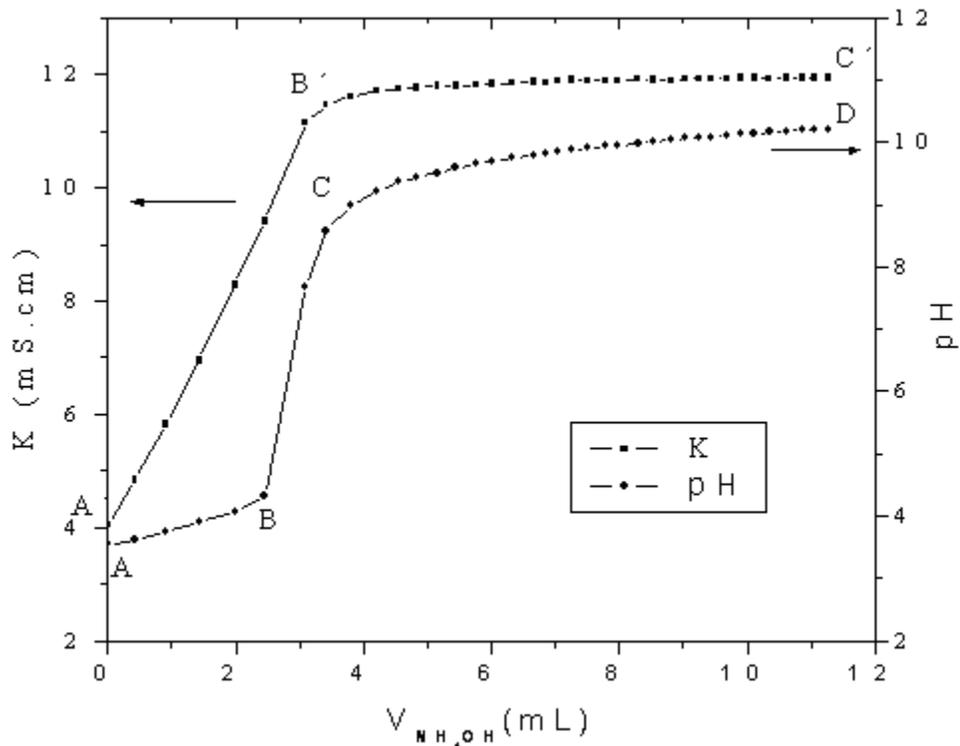
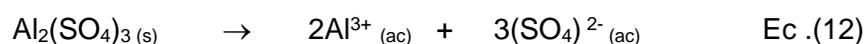


Figura 5 Curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.02M.

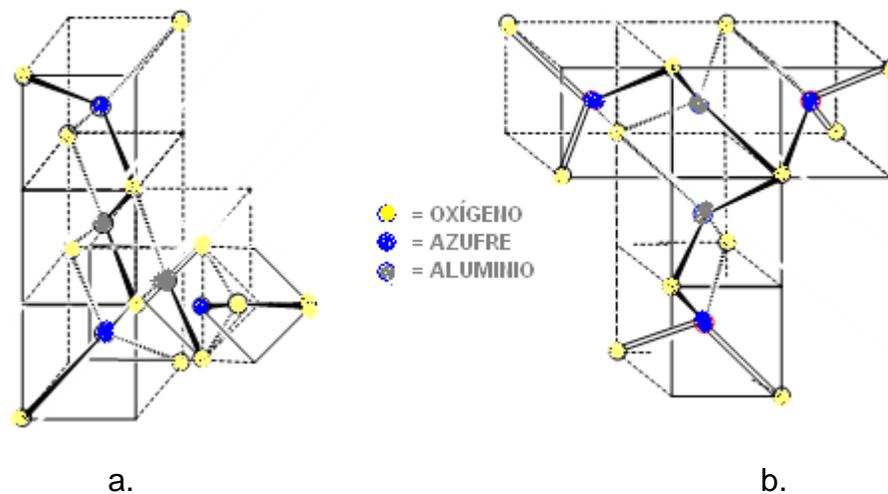
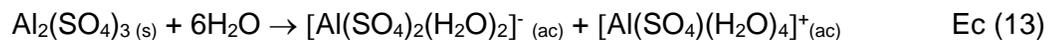


Figura 6 Estructura de la especie acuo-sulfatada de aluminio

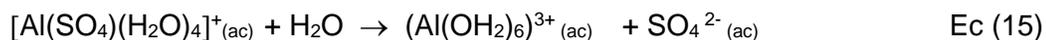
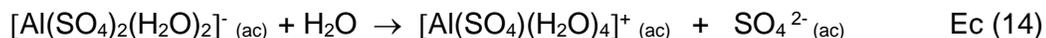
Pero debido a que el SO_4^{2-} es un ligando fuerte, no se debe presentar una disociación completa generándose en el sistema complejos de Al^{3+} con iones sulfatos bidentados, con una forma tetraédrica regular: la figura 6 ilustra posibles estructuras de esta especie. Considerando la conformación de estos complejos, se propone una hidrólisis parcial de estas especies de acuerdo a la siguiente reacción:



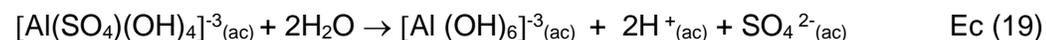
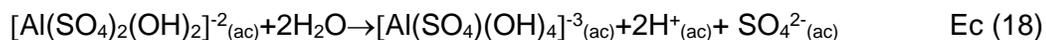
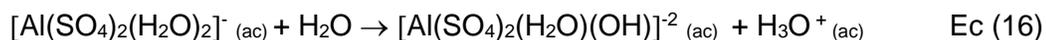
El sulfato de aluminio se disociaría parcialmente formando especies acuo sulfatadas de aluminio, como se puede observar en la ecuación 13, complejos que se obtienen debido a la fortaleza del ligando sulfato que no permitiría la solvatación total del aluminio por parte de las moléculas de agua.

Posteriormente, cada una de las especies formadas según la ecuación 13 pueden presentar reacciones de hidrólisis. Por otro lado, dado el gran poder de solvatación de las moléculas de agua, es posible la formación de la especie $(\text{Al}_2(\text{OH}_2)_6)^{3+}$ que presenta un ambiente coordinativo con seis (6)

moléculas de agua, como primeros vecinos, a través de las siguientes reacciones:



A través del desarrollo de las reacciones de hidrólisis, se podrían conformar especies acuo hidroxio sulfatadas de aluminio, de acuerdo con las reacciones de hidrólisis que se proponene a continuación.

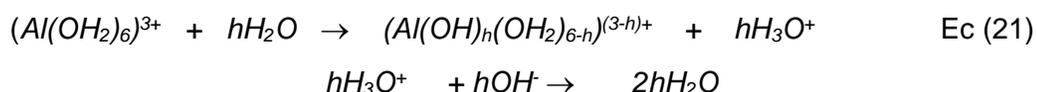


En las reacciones 16-19, como productos del proceso de hidrólisis, se generan especies de aluminio hidroxio sulfatadas y protones H^+ generando acidez en el medio lo que en parte explicaría el bajo pH (3.14) que se obtiene al preparar la solución de sulfato de aluminio.

Por otro lado, la hidrólisis del catión hexa-acuo de aluminio formado anteriormente a través de la ecuación 15 puede ocurrir a través de la siguiente reacción:

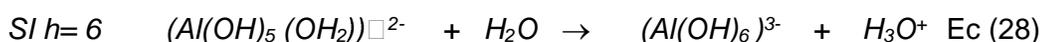
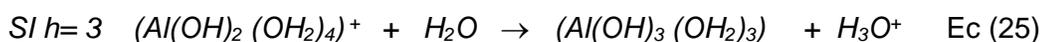
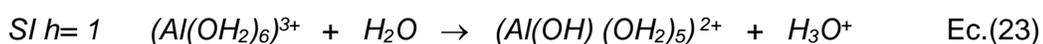


La cual ocurre de manera rápida ($K = 10^5 \text{ s}^{-1}$)²⁹, Permitiendo que, los complejos $(\text{Al}(\text{OH}_2)_6)^{3+}$ que existen en la solución se hidrolizan extensivamente de acuerdo a la siguiente reacción:



donde h se denomina razón molar de hidrólisis, y equivale a la razón OH : Al en las últimas reacciones.

Considerando la reacción de hidrólisis, ecuación 21 las especies mononucleares que también se pueden formar previo a la adición de NH₄OH son:



Considerando el valor de pH inicial, y utilizando la ecuación 5, se puede determinar el avance del proceso de hidrólisis. Así por ejemplo, para el sistema 0.1M de sulfato de aluminio, el valor de pH inicial es de 3.13 tal que al reemplazar este valor en la ecuación 5, y tomado $\chi^*_{Al} = 1.47$ y $Z = +3$ se obtiene un $h = -1.075$, En la tabla 3 se indican los valores de h obtenido para las otras concentraciones estudiadas.

Tabla 3 Datos obtenidos de h para diferentes concentraciones de sulfato de aluminio hidrato.

Concentración (M)	0.02	0.1	0.3
pH	3.27	3.13	2.86
h	-1.0612	-1.075	-0.528

De los datos indicados en la tabla 3, se puede observar que el valor calculado para h es negativo lo que indica, según la literatura, que las reacciones de hidrólisis se han desarrollado completamente y que las especies hidrolizadas presentes en el sistema no son lo suficientemente ácidas; sin embargo estas especies pueden ser deprotonadas mediante la adición de una base a la solución dando origen a especies hidroxilo y oxihidroxilo²⁰. Lo anterior indica que una vez preparada la disolución de sulfato de aluminio, a la concentración correspondiente, la reacción de hidrólisis ocurre de manera espontánea en el sistema y la alta concentración de H^+ que se genera, producto de esta reacción (ecuación 14-28), ocasiona la disminución de pH de la solución hasta el valor que se indica en la tabla 3.

Durante la primera etapa de la adición del NH_4OH a la disolución de $Al_2(SO_4)_3$, primera región (AB) de la figura 5, el agente precipitante interacciona con las especies químicas que existen en la solución dando origen a especies polinucleares que al unirse forman copos de nieve que se mantienen estables durante la adición de NH_4OH , pese a la agitación (100rpm) del sistema. Estos copos de nieve son de forma y tamaño arbitrario, con amplia distribución de tamaño, y se constituyen en las partículas de fase sólida que conforman el seno de la solución.

A un pH de 3.63, el sistema empieza a tornarse lechoso con pequeñas partículas, de menor tamaño que los copos de nieve, en suspensión; esta condición disminuye la buena visibilidad que se tenía de los copos de nieve formados. A medida que el sistema avanza, el mecanismo mencionado se hace evidente, incrementándose la opacidad del sistema. A partir de un valor de pH 4.3 la suspensión adquiere una textura homogénea de color lechoso. A partir de este valor es difícil identificar individualmente cada partícula de fase sólida, como sí era posible a comienzos de la región.

Considerando el esquema de Tezak, se puede considerar que a través de las reacciones químicas que experimentan las especies fundamentales, (Al^{3+} , SO_4^{2-} , OH^- , y NH_4^+), principalmente las de hidrólisis, se generan especies mononucleares que permiten la conformación de especies polinucleares de aluminio, que al unirse adquieren un tamaño crítico y favorecen la generación de los núcleos de la fase sólida. Es así que en esta primera región los procesos más importantes son la policondensación de especies mononucleares, la nucleación de las partículas y por lo tanto la formación de la fase sólida en el seno del sistema.

Desde otro punto de vista, en la región AB, la reacción entre las especies mononucleares hidrolizadas de aluminio y sulfato de aluminio permite la formación de puentes tipo “ol”, hidroxilo, o tipo “oxo”, oxígeno, entre ellas; este proceso de condensación da origen a las especies polinucleares. A medida que aumenta el pH, las especies mononucleares irán formando complejos a través del proceso de olación ($M - \text{OH} + M - \text{OH}_2 \rightarrow M - \text{OH} - M + \text{H}_2\text{O}$) y oxolación ($M - \text{OH} + M - \text{OH} \rightarrow M - \text{O} - M + \text{H}_2\text{O}$); estos complejos polinucleares actuarían como precursores en la formación de los embriones ²². Por último, estas especies conformarían los núcleos de fase sólida por la agregación de los mismos y por haber alcanzado el tamaño crítico que garantizaría su estabilidad.

Algunos de los policationes que se podrían formar a través de las reacciones de condensación (olación y/ o oxolación), durante esta etapa del proceso, son el dímero ($\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8^{4+}$, que en forma deprotonada estaría representado por $(\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_7)^{3+}$, y dado que en el sistema existe amoníaco podría también formarse el dímero $(\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_6)^{4+}$; *experimentalmente* el único polication que ha sido observado es el trímero

$(Al_3(OH)_4(OH_2)_9)^{5+}$ ³⁰ Como en el sistema está presente el anión sulfato es muy probable que se forme el dímero de este anión: $(Al_2(OH)_2(OH_2)_2(SO_4)_6)^{-8}$

Según la literatura las especies polinucleares $[Al_2(OH)_2(OH_2)_8]^{4+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ y el $[Al_3(OH)_4(OH_2)_9]^{5+}$ predominarían entre valores de pH 3.5 y 4.5. La primera especie polinuclear permite garantizar la formación de un sulfato básico de aluminio, $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SO_4)_2$ en el sistema ³¹; esta sal básica de aluminio se conformaría en la región AB de las curvas de valoración. Por otro lado, a partir de la especie polinuclear $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$, se pueden conformar otros sulfatos básicos de aluminio que además incorporarían amonio y cuya fórmula podría expresarse como $(NH_4)_7[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}](SO_4)_7 \cdot xH_2O$ ³².

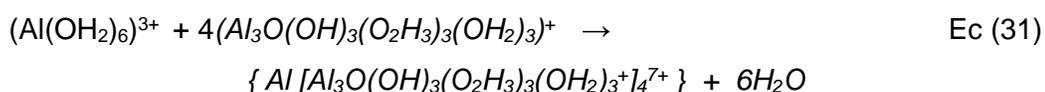
Asumiendo que el trímero $(Al_3(OH)_4(OH_2)_9)^{5+}$ se forma, al menos temporalmente ya que dada su geometría permite minimizar las repulsiones electrostáticas, éste podría actuar como una especie intermedia durante la condensación. En el trímero existe un OH que sirve de puente de enlace entre los tres cationes, conformando el denominado puente μ_3 -OH. Dado que el Al^{+3} tiene un mayor efecto polarizante sobre el oxígeno de este puente que sobre el oxígeno del μ_2 -OH, siendo por lo tanto el puente μ_3 -OH más ácido, ocasiona su disociación a través de la siguiente reacción ³³:



La formación de un ligando $(H_3O_2)^-$ puede favorecer la deprotonación del ligando acuo, bajo condiciones moderadas de hidrólisis ($h = 2.6$), según la siguiente reacción ²⁰:



El puente μ_3 -OH del trímero puede llegar a actuar como agente nucleófilico del monómero, el hexa-acuo de aluminio, pero debido a su gran tamaño el elemento central no podría alcanzar la coordinación de 6 por efectos estéricos; el complejo que se formaría durante esta reacción sería el siguiente:



Además, los cuatro (4) trímeros que coordinan con el átomo central de aluminio pueden experimentar posteriormente condensación intramolecular, por olación, con eliminación de agua;



Conformándose el ion "Al₁₃" y asegurándose la estabilidad del catión. La existencia del ion Al₁₃, y la del dímero $(Al_2(OH)_2(OH_2)_8)^{4+}$, ha sido confirmada por cristalografía de rayos X de sales de sulfato^{32,33}.

Por otro lado la condensación de los complejos catiónicos acuo-hidroxo $(Al(OH)_h(OH_2)_{6-h})^{(3-h)+}$ (h=3) está siempre limitada y se detiene espontáneamente cuando se alcanza un grado finito de condensación. Las especies condensadas permanecen solubles como policationes con un tamaño de orden molecular. Adicionalmente, la condensación de complejo neutro $(Al(OH)_3(OH_2)_3)^0$ (h= 3) no es limitada y permite la formación de partículas coloidales, fase sólida que precipita usualmente como hidróxido. Sin embargo, en presencia de iones sulfato, lo que precipita es una sal

básica de aluminio debido a que el complejo sulfato es muy resistente a la deprotonación y forma complejos estables con el aluminio ²⁰.

Normalmente los policationes no forman los núcleos de fase sólida debido a efectos repulsivos y a que su estructura puede cambiar dada su naturaleza lábil. En el caso del polication Al_{13} , éste mantiene su estructura durante la cancelación de la carga, por la adición de la base, él flocula como un sólido desorganizado y las entidades se agregan para formar una fase amorfa metastable que se puede reorganizar durante el envejecimiento.

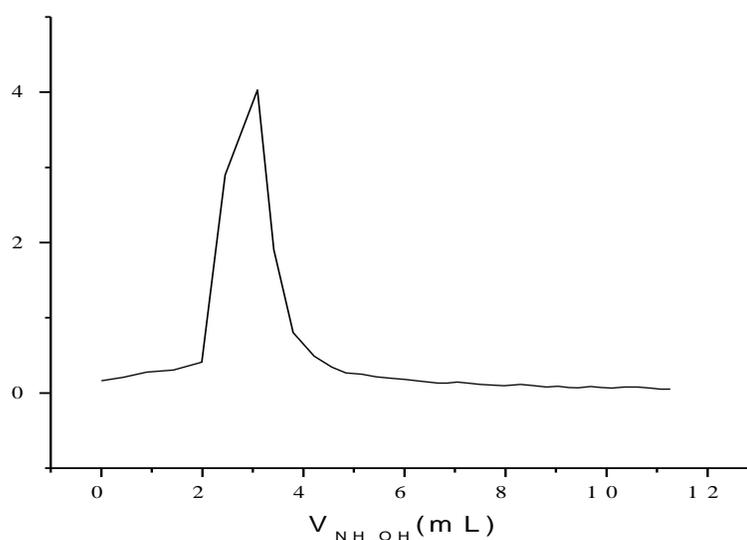
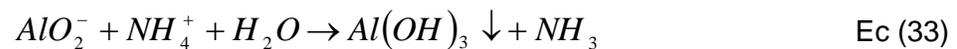


Figura 7 Primera derivada (dpH/dv) de una solución de $Al_2(SO_4)_3$ 0.1M

El salto de pH en la región BC, figura 5, es muy abrupto y es por esto que se puede determinar exactamente el punto de equivalencia tomando la derivada de la curva de valoración potenciométrica en función del volumen adicionado; ésto se indica en la Figura 7, obtenida a partir de la figura 5, y se observa que el pH del punto de equivalencia corresponde a un valor de 5.45. A un pH aproximado de 5.1 se observó un aumento de la viscosidad del sistema, pues pese a la agitación constante a que fue sometido quedó inmóvil, por unos segundos, recuperando la movilidad inicial con la adición del NH_4OH .

En la región BC debe ocurrir una reducción de la eficacia del proceso de conformación de los complejos de aluminio, reflejado por el apreciable incremento del pH que ocurre en esta región y por lo tanto la formación de núcleos en la fase sólida (el consumo de OH⁻ por parte del sistema disminuye fuertemente).

En la región CD, de la figura 4, se mantuvo la textura homogénea, el color lechoso del sistema y el olor a amoníaco se hace evidente; en esta región predominan los procesos de saturación y redisolución del sistema. A valores altos de pH, la especie predominante de aluminio es el AlO_2^- ^{18,31}. Por otro lado, ya que el Al^{3+} no forma complejos aminados, el NH_3 se comportará como reactivo básico. Como el catión amonio es un ácido débil, y dado que la disolución reguladora NH_4^+/NH_3 tiene un pH de aproximadamente 9, se podría dar la precipitación de hidróxido de aluminio a través de la siguiente reacción.¹⁸



Con base en lo mencionado se puede proponer que al ir adicionando hidróxido de amonio, el ión sulfato se intercambiará fácilmente con los iones hidroxilos, favoreciéndose la formación del aluminato que posteriormente se transformaría en un oxihidróxido de aluminio por la acción adicional del catión amonio (ácido débil) a altos valores de pH.

Con relación a los grupos superficiales que existen sobre las partículas coloidales, que se conforman en el sistema, las reacciones más importantes que pueden ocurrir son las siguientes.³⁴



mientras que en condición ácida se favorece la formación de grupos superficiales de naturaleza fuertemente ácida:



El SO_4^{2-} está fuertemente ligado a la superficie de la alúmina bajo condiciones ácidas o ligeramente ácidas.

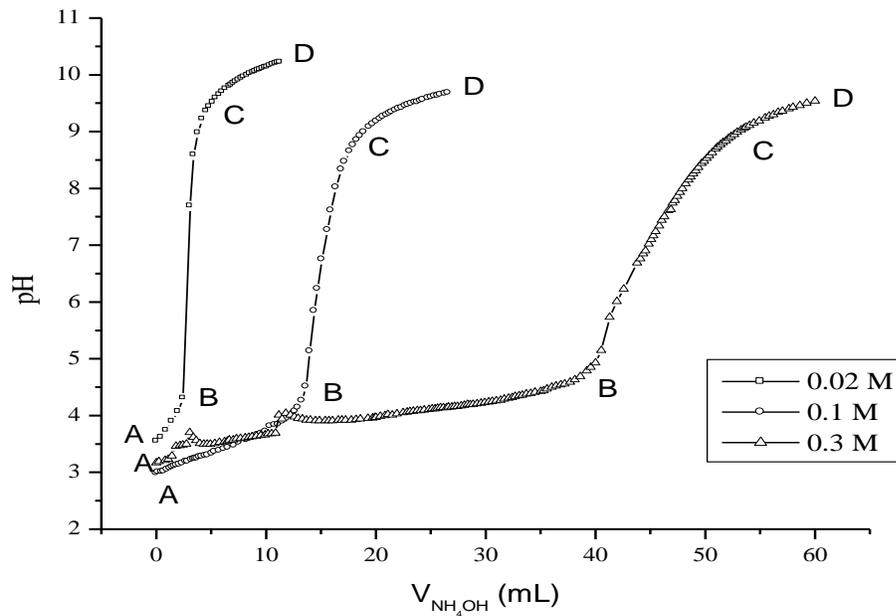


Figura 8 Curvas de valoración potenciométricas para diferentes concentraciones de sulfato de aluminio

La figura 8 muestra cómo se modifican las curvas de valoración potenciométrica al variar la concentración de $Al_2(SO_4)_3$ en el sistema. En todas ellas son evidentes las tres regiones de la figura 5, analizadas previamente. La extensión de la región AB se incrementa a medida que aumenta la concentración inicial del precursor. Dado que la nucleación es el

proceso más importante en la región, es de esperar que la cantidad de núcleos que se formen sea mayor para el sistema con mayor concentración de $Al_2(SO_4)_3$. El valor de pH correspondiente al punto A disminuye a medida que se aumenta la concentración de sulfato de aluminio, tal como se indica en la tabla 3, debido a que una mayor cantidad de especies de aluminio se hidrolizan ocasionando incremento de la concentración de H^+ .

Al incrementar la concentración inicial de $Al_2(SO_4)_3$, la formación de complejos hidroxopolinucleares es el proceso más importante^{31,35,36}. Desafortunadamente no existe un consenso general sobre la identidad exacta y el número de tales especies poliméricas en disolución; se considera que en el sistema existe una combinación de monómeros, dímeros y trímeros además de especies poliméricas del tipo $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ o $Al_{14}(OH)_{34}^{8+}$.

El salto de pH en la región BC de la figura 7 es de aproximadamente 5.0 unidades independiente de la concentración inicial de $Al_2(SO_4)_3$. Para concentraciones altas es más evidente, visualmente, la disminución del tamaño de partícula y el incremento en el número de las mismas.

6.1.2 Valoración potenciométrica Utilizando $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como precursor

La curva de valoración potenciométrica de la figura 9, obtenida para una solución 0.02M de $Al(NO_3)_3$, y utilizando como precipitante NH_4OH , muestra 4 regiones muy bien definidas: un pequeño salto, (AB), dos pasos (BC y DE) y un salto (CD). En el salto AB hay poco consumo de OH y una variación de pH no tan significativa como en el salto CD; la región BC corresponde a una

zona prácticamente plana, con poca variación de pH y un alto consumo de OH^- por parte del sistema. La tercera región CD de la figura 8, muestra una marcada variación de pH que indica la presencia del punto de equivalencia; la última región DE corresponde a la región de saturación.

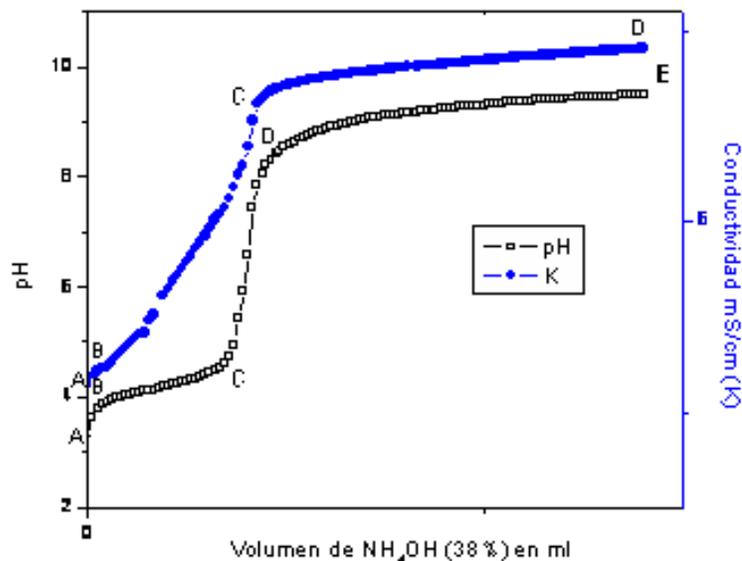
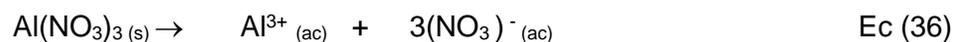


Figura 9 Curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica de un sistema 0.02M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ utilizando como precipitante el NH_4OH .

Después de adicionar el precursor de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al agua, y dado que el nitrato es completamente soluble en agua, se forma una solución transparente y homogénea. En esta solución se presentaría teóricamente la siguiente reacción de disociación:



Adicionalmente ocurrirían las siguientes reacciones de hidrólisis considerando que en el nitrato de aluminio el ion nitrato está en forma bidentada, figura 9 [1] y que se da una hidrólisis parcial como se propone a continuación:

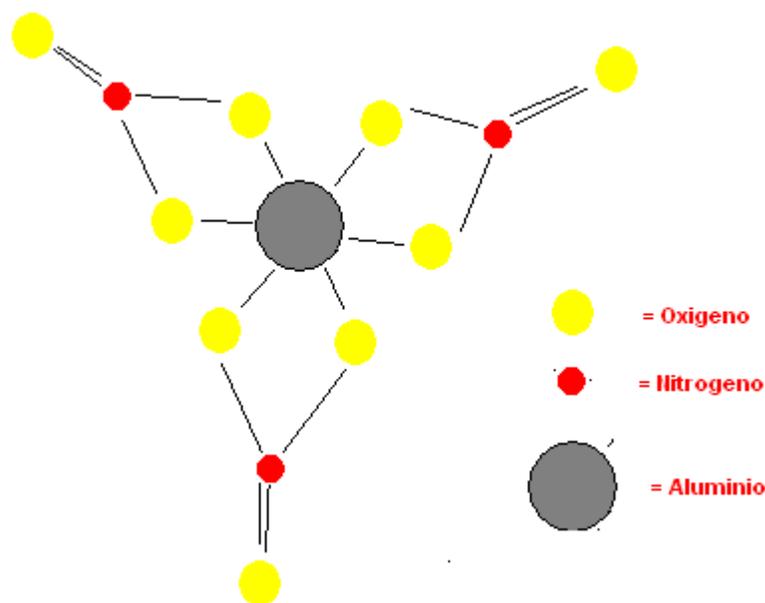
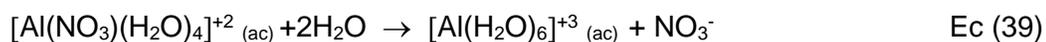
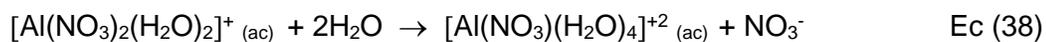
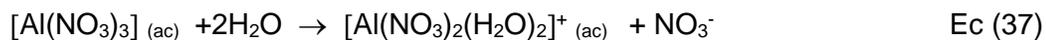
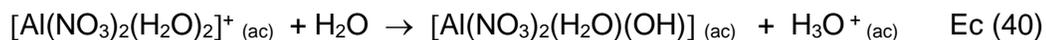


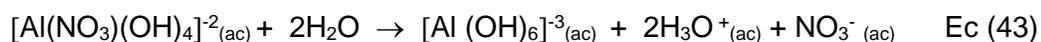
Figura 10 Posible estructura del nitrato de aluminio



El nitrato de aluminio se disociaría parcialmente para formar especies acuo nitrato de aluminio como se indica en la ecuación 37. A continuación cada una de las especies formadas en la ecuación 37 experimentarían reacciones de hidrólisis dado el gran poder de solvatación que poseen las moléculas de agua, permitiendo la formación de la especie $(\text{Al}(\text{OH}_2)_6)^{3+}$ (Ec 39) que presenta un ambiente coordinativo con seis (6) moléculas de agua como primeros vecinos.

También se podría considerar la formación de especies acuo hidroxido nitrato de aluminio, tal como se propone a continuación:





El nitrato de aluminio en solución, al igual que en el caso del sulfato experimentaría hidrólisis de manera espontánea, (Ecuaciones 22–28) sin necesidad de adicionar una base. Se puede determinar teóricamente el avance del proceso de hidrólisis, que ocurre espontáneamente calculando el valor “h” (expresión para la cantidad de protones liberados) en la ecuación 5, a partir de las condiciones iniciales de la solución de nitrato de aluminio. En la tabla 4 se indican los datos obtenidos para h al remplazar en la ecuación 5 los valores correspondientes al valor de pH inicial para diferentes concentraciones de nitrato de aluminio hidrato.

Tabla 4 Datos obtenidos para h al remplazar en la ecuación 5 los valores correspondientes al valor de pH inicial para diferentes concentraciones de nitrato de aluminio hidrato.

Concentración (M)	0.02	0.1	0.3
pH	3.62	3.14	2.94
H	-1.026	-1.074	-1.186

Los datos teóricos obtenidos para h, tabla 4, son valores negativos, indicando que los complejos hidrolizados presentes en el sistema no exhiben ningún carácter ácido al pH inicial para cada concentración; es decir la hidrólisis ocurre de manera inmediata y espontánea al disolver el nitrato de aluminio. Sin embargo los complejos hidrolizados, pueden ser deprotonados por la adición de NH_4OH y eventualmente continuar las reacciones de hidrólisis²⁰. Por lo tanto en la primera región (AB), durante la adición del NH_4OH a la disolución, el agente precipitante interacciona con las especies

químicas que existen en la solución de nitrato de aluminio, observándose la formación de agregados coloidales, copos de nieve, los cuales se mantienen estables pese a la agitación (80rpm). Este pequeño salto en la curva de valoración, AB, se puede deber a la neutralización por los OH^- , generados por la disociación del NH_4OH , de los protones H^+ generados durante la formación de especies mononucleares a través de las reacciones de hidrólisis. En las otras regiones de la curva de valoración, figura 8, son importantes la formación de especies poliméricas y posteriormente la formación de la fase sólida, a través de procesos de nucleación, en el seno de la solución; a medida que aumentaba el pH se incrementó el tamaño de los copos de nieve y se observaron además otras partículas de menor tamaño, que ocasionaron la apariencia de turbidez al interior del sistema; pese a esto la solución guardó su transparencia y a un pH de 3.7 se presentó una notable turbidez sin llegar a que el sistema se tornase lechoso.

A un pH de 4.07 el sistema era totalmente turbio, lo cual disminuyó la buena visibilidad que se tenía sobre los copos de nieve formados. A medida que se avanzaba en el proceso, los copos de nieve disminuyeron su tamaño dispersándose en la solución y aumentando la opacidad de la misma; el sistema adquirió una textura homogénea de color lechoso.

De una manera similar a lo que se discutió y analizó para el caso del precursor de sulfato de aluminio, en la región BC deben conformarse especies mono, polinucleares y poliméricas a través de reacciones de hidrólisis y condensación que estructuran los embriones de la fase sólida, y posteriormente los núcleos. Se debe tener en cuenta, especialmente, que como en el sistema está presente el anión nitrato, es posible que se forme un dímero que contenga este anión $(\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2(\text{NO}_3)_6)^{-2}$. También se podrían formar especies polinucleares del tipo $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$,

$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ y el $[Al_3(OH)_4(OH_2)_9]^{5+}$, las que a su vez pueden llevar a la formación de $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](NO_3)_4$ en el sistema ³¹.

El salto CD es muy abrupto y es por esto que se puede determinar exactamente el punto de equivalencia tomando la derivada de la curva de valoración potenciométrica en función del volumen adicionado. El resultado se observa en la Figura 11, obtenida de la curva de la figura 9, el pH de equivalencia corresponde a un valor de pH=6.7.

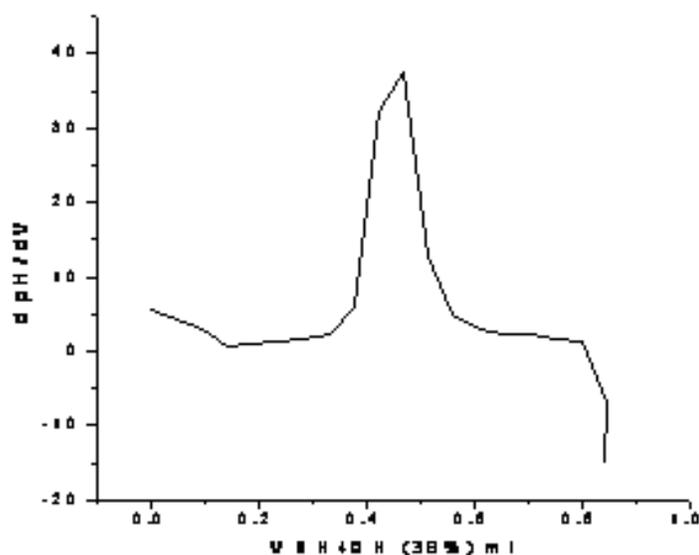


Figura 11 Primera derivada de la curva de valoración potenciométrica utilizando una solución de nitrato de aluminio 0.02M

A un pH de aproximadamente 6.4 se observó un aumento de la viscosidad ya que el sistema quedó inmovilizado por unos segundos hasta que volvió a recuperar su movilidad inicial con la adición de NH_4OH .

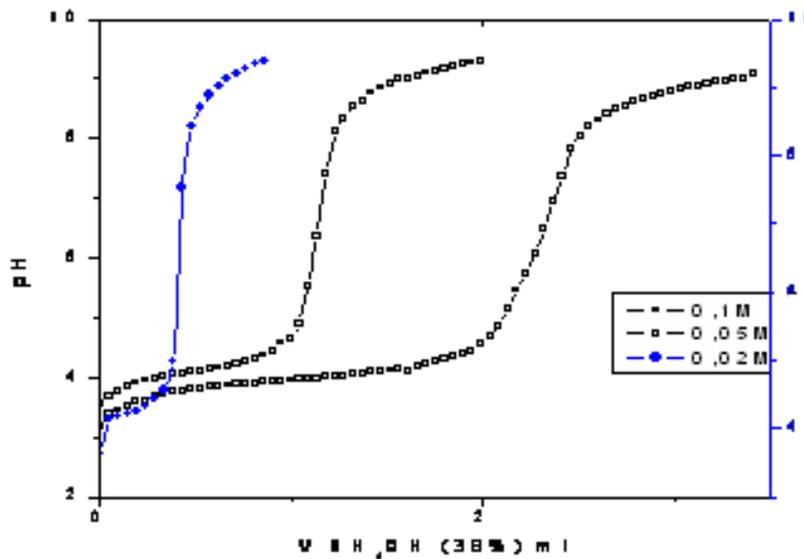


Figura 12 Curvas de valoración potenciométrica para diferentes concentraciones del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

En la región CD se reduce bastante la eficacia del proceso de conformación de complejos de aluminio, y por lo tanto la formación de núcleos de la fase sólida, acción que se evidencia por el el bajo consumo de OH^- por parte del sistema, con el correspondiente aumento del pH. En la otra etapa del proceso, región DE, se mantuvo la textura homogénea del sistema, su color lechoso y un olor a amoníaco se hizo evidente; en esta región deben predominar los procesos de saturación y redisolución del sistema.

La figura 12 muestra como se modifican las curvas de valoración potenciométrica al variar la concentración inicial de nitrato de aluminio; en todas ellas se evidencian las regiones anteriormente analizadas para la figura 9. La extensión de la región BC se incrementa a medida que se aumenta la concentración inicial de precursor; dado que la nucleación es el proceso más importante en esta región, es de esperar que la cantidad de núcleos que se formen sea mayor en el sistema que tenga una mayor concentración de nitrato de aluminio.

El valor de pH inicial, correspondiente al punto A de cada sistema, disminuye a medida que se aumenta la concentración de nitrato de aluminio lo que indica que se genera gran cantidad de protones H^+ debido a las reacciones espontaneas de hidrólisis, dada la elevada cantidad de complejos de aluminio que se generan al incrementar la concentración del precursor nitrato. El salto de pH en la región CD es de aproximadamente 4.0 unidades independiente de la concentración inicial de nitrato de aluminio.

6.1.3 Curvas de valoración conductimétrica del sistema $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

En la figura 13 se observa la gráfica que representa la variación de la conductividad específica en función del volumen de NH_4OH adicionado al sistema, para diferentes concentraciones de sulfato de aluminio. En la figura 13 se distinguen claramente dos regiones aproximadamente lineales: una región, A'B', relacionada con las regiones AB y BC de la curva de valoración potenciométrica, y la región B'C'. La aparente linealidad de estas regiones se debe a la alta concentración del NH_4OH utilizado como precipitante, por otro lado, la desviación de la perfecta linealidad pone en evidencia la existencia de grupos polimericos ionizables³⁷. La forma de las curvas corresponden a la valoración de un ácido débil por una base débil³⁸ lo que indica que el compuesto en solución tiene una naturaleza de ácido débil, concretamente sus grupos funcionales.

La región A'B' presenta una tendencia lineal, presentando leves variaciones de pendiente a un valor aproximado de 0.9 ml y a 2.5 ml. Esta región debe corresponder a la valoración de grupos funcionales de naturaleza ácido débil presentes en el sistema. En realidad, grupos superficiales ácido débil se

producen por la hidrólisis de grupos sulfato superficiales a través de la reacción de Kolthoff: ³⁹



donde “ \equiv ” indica que son grupos superficiales. la oxidación de los iones hidroxilo producidos se logra aún en sistemas con poco oxígeno a través de la reacción



La presencia de especies ácido débil, como el $\equiv HSO_4^-$, en la superficie de los coloides, y HSO_4^- en el seno de la disolución se puede justificar utilizando las curvas de valoración potenciométrica, figura 5. El salto de pH en la curva de valoración zona BC, no es muy grande, (el valor de ΔpH es de aproximadamente 5 unidades). Si existieran grupos superficiales de naturaleza ácido fuerte (grupos SO_4^-) el salto del valor de pH debería ser de aproximadamente 7 unidades⁴⁰. Como la fase sólida se va formando progresivamente, debido al proceso de conformación de especies polinucleares y posterior unión de las mismas (embrionación y nucleación), el número de iones en el sistema se incrementa, por lo que la conductividad en la región A´B´ aumenta.

El comienzo de esta región B´C´ está curvada indicando que hay una contribución a la conductividad de una cantidad mayor de iones NH_4^+ y OH^- y de la disociación del agua.²³ La región B´C´ representa la valoración del exceso de base adicionada al sistema después del punto de equivalencia. La base débilmente ionizada, que se adiciona a la suspensión de la sal que se

forma, ocasiona que la conductividad alcance un nivel “off” o de muy poca variación.

Adicional a las especies superficiales de naturaleza ácido débil, por ejemplo $\equiv \text{HSO}_4^-$, deben existir grupos de naturaleza anfótera, tipo $\equiv \text{AlOH}$, que serían sitios ionizables para los cuales podrían ocurrir las siguientes reacciones:



generándose especies con exceso de protones, ($\equiv \text{AlOH}_2^+$ y $\equiv \text{AlOH}_2^+ \text{OH}^-$), deficientes en protones, ($\equiv \text{AlO}^-$ y $\equiv \text{AlO}^- \text{NH}_4^+$) y sin acomplejante ($\equiv \text{AlOH}$) que pueden contribuir a la carga superficial de los coloides.

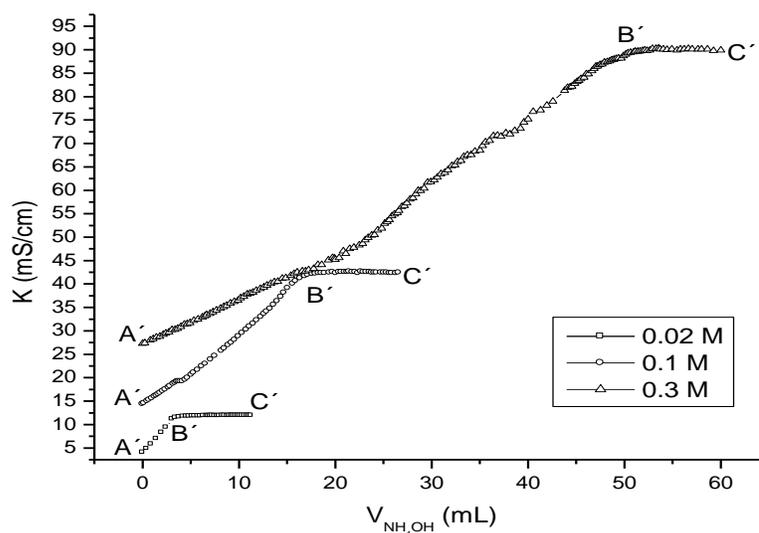


Figura 13 Curvas de valoración conductimétrica correspondientes al sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para diferentes concentraciones de este precursor.

La figura 13 muestra la variación de la conductividad específica del sistema al incrementar la concentración inicial del $Al_2(SO_4)_3$ en la disolución. Al incrementar la concentración del precursor de aluminio en el sistema es más evidente el cambio de pendiente al interior de la región A'B': por ejemplo en el sistema con una concentración 0.3M este cambio ocurre aproximadamente entre 23 mL y 39 mL. Además, los tramos internos de la región A'B' se alejan más de la linealidad indicando una mayor cantidad de grupos poliméricos ionizados.

6.1.4 Valoración conductimétrica Utilizando $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como precursor

En la figura 9 se observa la curva que indica la variación de la conductividad específica del sistema 0.02M de $Al(NO_3)_3$ en función del volumen de NH_4OH adicionado. En la figura 14 la forma de la curva indica, nuevamente, que se están valorando grupos funcionales de naturaleza ácido débil con una base débil (NH_4OH). En ella se distinguen claramente 4 regiones: La primera región A'B', casi indistinguible, está relacionada con el salto AB de la curva de valoración potenciométrica; las otras dos regiones, B'C' y la de transición C'D', están relacionadas con las regiones BC y CD de la curva de valoración potenciométrica. En estas tres primeras regiones se presenta un aumento en la conductividad ocasionado por la cantidad de iones en suspensión que favorecen la conformación de compuestos de aluminio, inicialmente como especies polinucleares y luego como fase sólida, a través de procesos de policondensación y nucleación en el seno del sistema.

El comienzo de esta región D'E' está curvada indicando que hay una contribución a la conductividad de una cantidad mayor de iones NH_4^+ y OH^- y de la disociación del agua [20]. La región B'C' representa la valoración del exceso de base adicionada al sistema después del punto de equivalencia. La base débilmente ionizada, que se adiciona a la suspensión de la sal que se forma, ocasiona que la conductividad alcance un nivel "off" o de muy poca variación.

La figura 14 muestra como varia la conductividad específica del sistema al incrementar la concentración inicial del $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en la disolución. Debido al aumento de la concentración del precursor en el sistema las regiones definidas previamente tienen una mayor extensión. También se puede observar que los tramos internos de la región B'C' son más lineales lo que indica que la presencia de grupos poliméricos ionizables es menor que para el caso del sistema con sulfato de aluminio

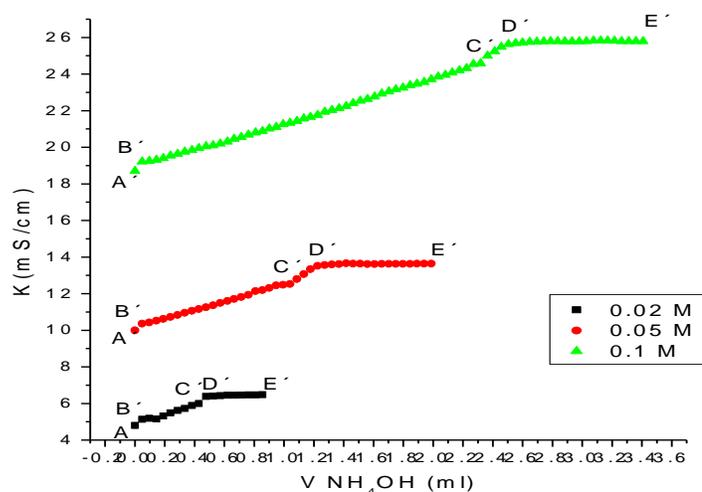


Figura 14 Curvas de valoración conductimétrica del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes concentraciones de este precursor.

El comportamiento característico de las curvas de las figuras 12 y 13 permite justificar la diferencia de textura entre los dos sistemas: mientras en el

sistema con sulfato de aluminio se conforma un gel, en el que contiene nitrato se forma una suspensión coloidal constituida por pequeñas partículas dispersas.

6.2 Estudio del envejecimiento de los sistemas $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{NH}_4\text{OH}$, y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{NH}_4\text{OH}$

Una vez terminada la adición de hidróxido de amonio, y alcanzado un cierto valor de pH, Los sistemas se mantuvieron en reposo durante diferentes periodos de tiempo a condiciones ambientales para determinar la continuación de las reacciones de hidrólisis y condensación durante el envejecimiento.

La figura 15 muestra el comportamiento del sistema sulfato de aluminio 0.1M al dejarlo en reposo una vez terminada la adición de NH_4OH . La figura 15 corresponde al envejecimiento para tiempos cortos (figura 15(a)) y largos (figura 15(b)) del sistema obtenido tanto en el punto de equivalencia, pH 5.45, como a un pH de 9.5

Se puede observar que para tiempos cortos (hasta 5 horas) de envejecimiento, figura 15(a), no se presentan variaciones de los valores de pH mientras que para tiempos largos (5 días), este parámetro puede decrecer hasta una unidad tal como sucede con la muestra de pH básico, Figura 15(b). El resultado anterior indica que las reacciones de hidrólisis y condensación continúan desarrollándose en el sistema, siendo más evidente para valores altos de pH y largos periodos de envejecimiento.

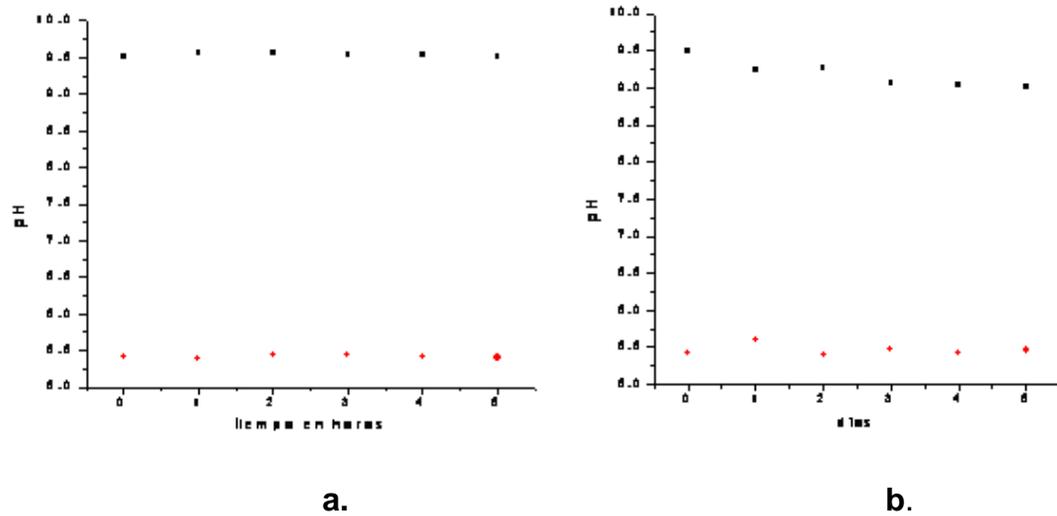


Figura 15 Curvas de envejecimiento del sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1M/ NH_4OH para diferentes valores de pH a tiempos cortos (a) y tiempos largos (b)

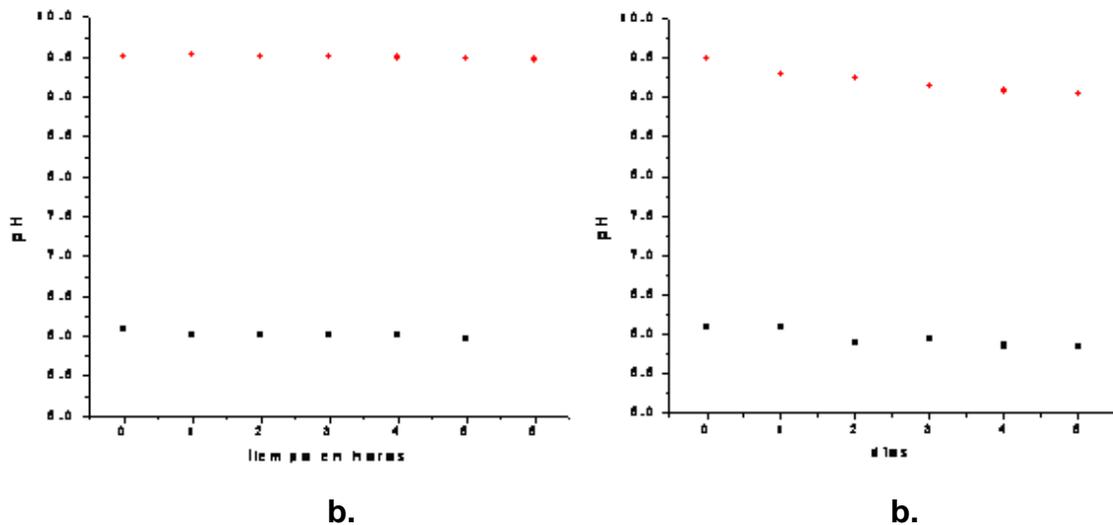


Figura 16 Curvas de envejecimiento del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M, para diferentes valores de pH a tiempos cortos (a) y tiempos largos (b)

En la figura 16 se indica el comportamiento del sistema que contiene nitrato de aluminio 0.1M durante su envejecimiento. La figuras 16(a) y (b) muestran el comportamiento del sistema en reposo, durante su envejecimiento,

obtenido en el punto de equivalencia y a un pH básico de 9.5, respectivamente. Se observa un decrecimiento leve del valor de pH para tiempos largos (figura 16(b)); este comportamiento indica el consumo de grupos hidroxilo (OH^-) por parte de los complejos allí presentes, poniendo en evidencia que las reacciones de hidrólisis y policondensación continúan y el sistema no ha alcanzado el equilibrio.

6.3 Uso de la microscopía óptica para estudiar la evolución de las partículas durante los procesos de síntesis. ²¹

Con el objetivo de tener conocimiento de la evolución morfológica del sistema, durante la conformación de las partículas, se observaron a través del microscopio óptico muestras representativas de la suspensión.

Para el análisis con microscopía óptica se trabajó con los dos precursores de aluminio: sulfato de aluminio: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1M. y nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M Se observó la textura de la suspensión y la morfología y tamaño de las partículas en las diferentes etapas del proceso de adición de NH_4OH al sistema. A las muestras de la suspensión, a diferentes pH, se les tomaron fotografías para registrar la conformación de la fase sólida.

6.3.1 Análisis de la evolución de la morfología y el tamaño de partícula durante la adición de NH_4OH a una solución 0.1M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

La figura 17 corresponde a fotografías obtenidas con microscopía óptica de polarización (4X). La figura 17(a) muestra el gel, o aglomerado de copos de nieve, formadas a pH 4.1. Dado que esta fase sólida, de forma “esponjosa”, es estable a este valor de pH, el gel debe estar constituido principalmente

por núcleos en crecimiento que se unen para formar “clusters”. Estos aglomerados tienen un tamaño micrométrico y se puede observar a través del microscopio óptico.

Por otro lado, la figura 17 (b) es una fotografía obtenida con el microscopio óptico de polarización 4X de la suspensión 0.1M de $Al_2(SO_4)_3$ a un pH. 7.5, En esta fotografía se evidencia el avance en el proceso de aglomeración de los núcleos dando origen a “clusters” muy bien definidos; la estructura tipo esponja de los aglomerados es la que predomina.

La figura 17(c) corresponde a la fotografía de una suspensión 0.1M de $Al_2(SO_4)_3$, a pH 9.2, tomada utilizando las mismas condiciones empleadas para las fotografías de las figuras 17 (a), y (b), En estas fotografías se observan aglomerados “duros”, agregados, que dan origen a partículas con bordes muy bien definidos, el aglomerado que se observa tiene un tamaño de $\sim 500\mu m$.

La secuencia de fotografías en la figura 17 indica como el gel que se tenía al inicio del proceso, constituido principalmente por núcleos de la fase sólida, se va consolidando a medida que se adiciona el NH_4OH , generándose estructuras secundarias (aglomerados blandos) que se transforman en partículas muy bien definidas (agregados) a valores altos de pH.

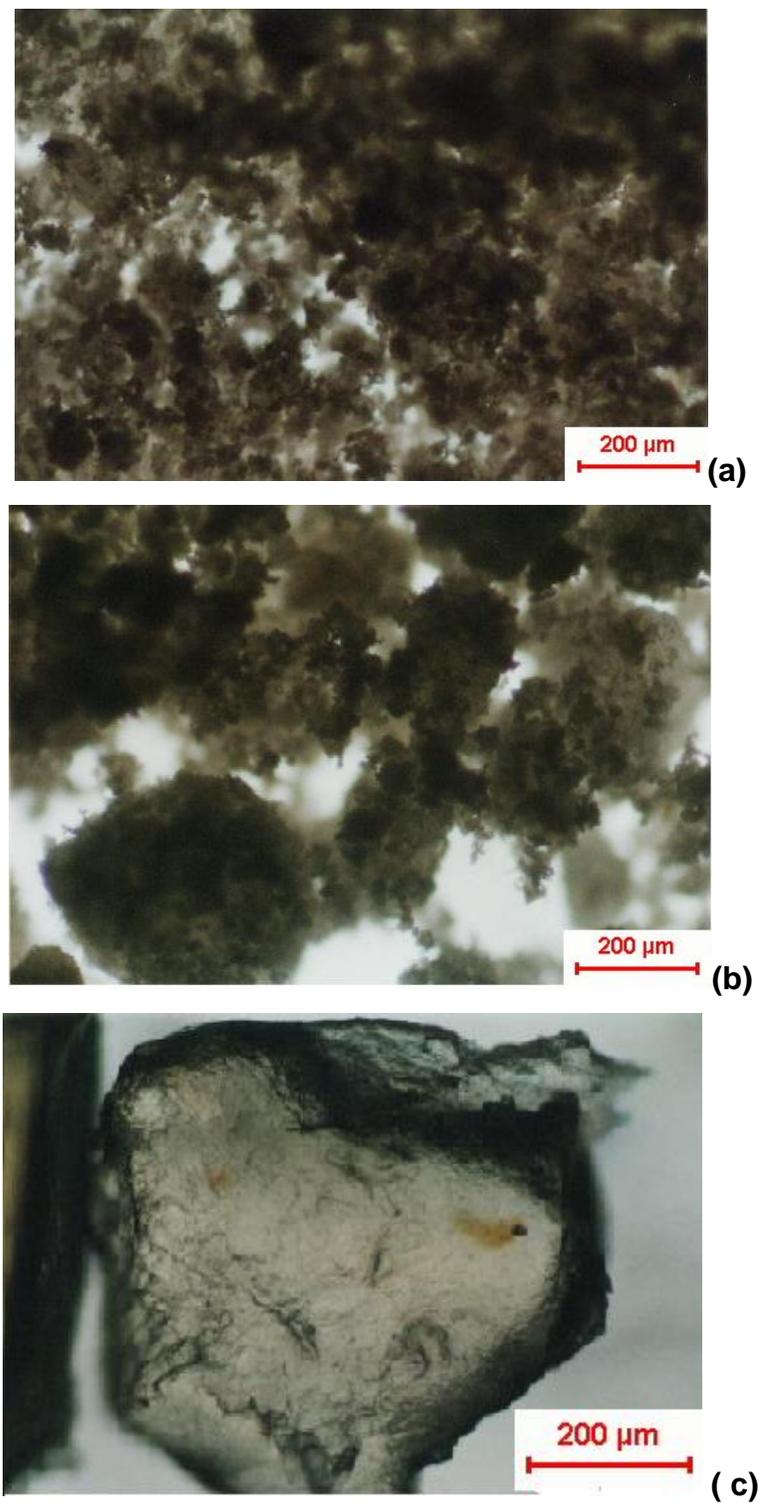


Figura 17 Fotografías obtenidas con microscopia de polarización para estudiar la estructura de una solución 0.1M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ durante la adición de NH_4OH , y a los siguientes valores de pH: (a) pH 4.1, (b) pH 7.5, y (c) pH 9.2.

6.3.2 Análisis de la evolución de la morfología y el tamaño de partícula durante la adición de NH_4OH a una solución 0.1M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

La figura 18 corresponde a las fotografías obtenidas con el microscopio Nikon microphoT, con un objetivo de 16X y utilizando el sistema analizador de Imágenes, de suspensiones coloidales del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes valores de pH. La figura 18(a) corresponde a estructuras esponjosa o copos de nieve conformadas a pH 3.6; dichas partículas “esponjosas” deberían estar constituidas por nucleos de fase sólida en crecimiento y que se aglomeran conformando partículas de tamaño $\sim 285\mu\text{m}$.

Por otro lado, la figura 18(b) presenta una fotografía obtenida con microscopía óptica, bajo las mismas condiciones que se utilizaron para tomar la figura 18(a) pero con un objetivo de 4X, de la suspensión 0.1M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a un pH 7.6. En esta figura se observan partículas muy pequeñas, en gran cantidad, y partículas secundarias de un tamaño de $\sim 270\mu\text{m}$ que presentan bordes muy bien definidos.

La figura 18(c) muestra la fotografía de la suspensión a pH 9.4, utilizando las mismas condiciones que en el caso anterior para la toma de la foto; se observa algo similar a lo de la fotografía anterior.

A diferencia de las fotografías de la suspensión de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, las de la suspensión de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ no presentan en ningún momento de su evolución una estructura tipo gel.

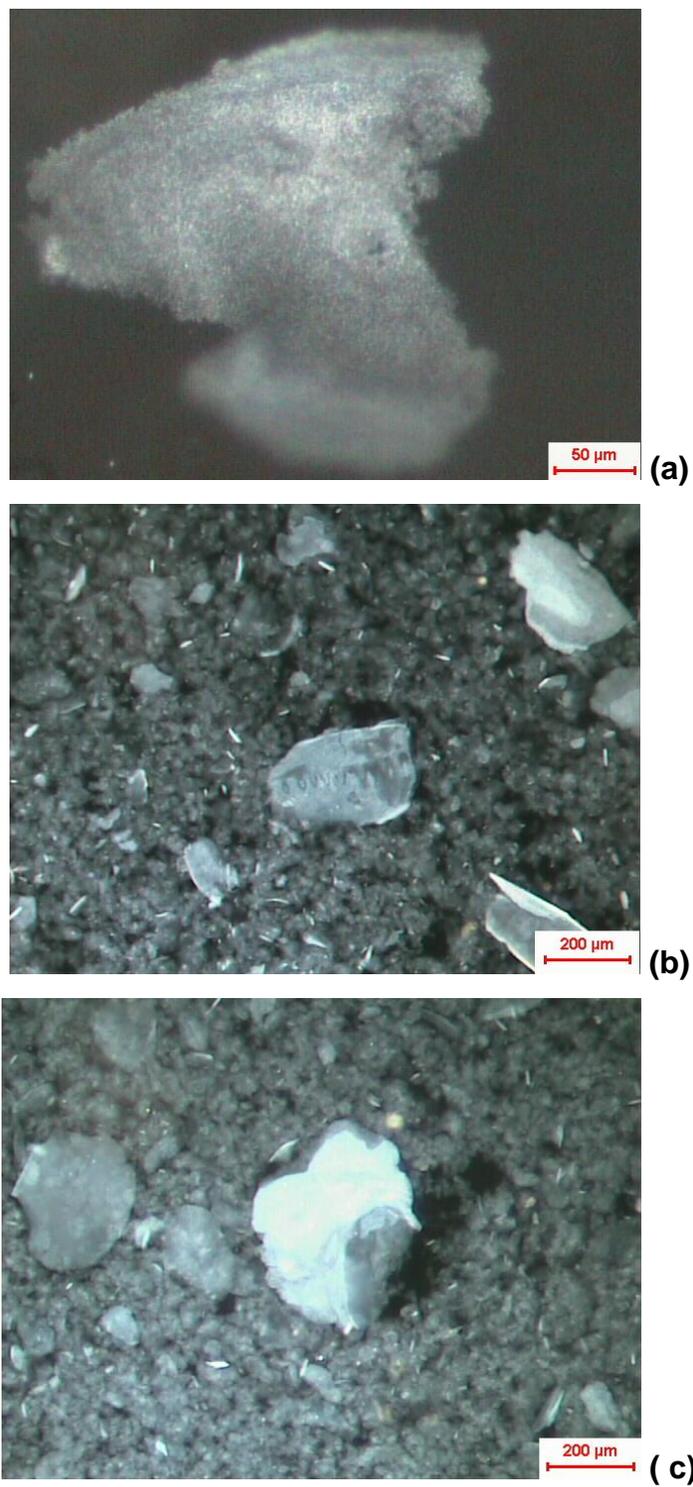


Figura 18 fotografías obtenidas con un microscopio de campo oscuro, del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M durante la adición de NH_4OH a los siguientes valores de pH: (a) 16X. pH.3.2, (b) 4X.pH 7.66, (c)4X. pH 9.45

6.4 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier permitió determinar los grupos funcionales presentes en los sistemas estudiados, y por lo tanto la naturaleza, formación, y debilitamiento de los enlaces en los diferentes compuestos que existen en ellos.

6.4.1 FTIR del sistema utilizando como precursor $Al_2(SO_4)_3$

6.4.1.1 Muestras Sólidas

Los espectros FTIR de muestras sólidas tanto del precursor de aluminio, en su estado puro, como de muestras obtenidas al filtrar el sistema $Al_2(SO_4)_3 - NH_4OH - H_2O$ a diferentes valores de pH, para una concentración 0.1 M de $Al_2(SO_4)_3$, se indican en la figura 19; la figura 19(a) corresponde al precursor puro y las figuras 19(b) a la 19(d) a muestras obtenidas a diferentes valores de pH.

La banda más intensa entre $\sim 3053\text{ cm}^{-1}$ y 3564 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión del $O-H$ del agua (modo simétrico ν_1 y antisimétrico ν_3), mientras que la banda a $\sim 1647\text{ cm}^{-1}$ se asocia al modo de flexión del $H-O-H$.⁴¹

Considerando la ubicación de las bandas que se asocian al SO_4^{2-} , y la presencia o no de las mismas en el espectro, es posible obtener información sobre la naturaleza del complejo del cual forma parte el ión sulfato. Mientras el SO_4^{2-} libre presenta un grupo puntual T_d de alta simetría, y sólo dos de los

cuatro modos fundamentales son activos en el infrarrojo (ν_3 y ν_4), cuando este anión entra a formar parte de algún complejo la simetría disminuye, las vibraciones se degeneran, y se separan, y los modos activos en Raman aparecen en el espectro infrarrojo.⁴² La disminución de la simetría, ocasionada por la coordinación del ión sulfato, es diferente para los complejos unidentados y los bidentados, lo que permite la distinción entre uno y otro.

En el espectro de la muestra sólida del precursor de aluminio, figura 18(a), el complejo sulfato presenta las bandas a 1097 cm^{-1} y 990 cm^{-1} - 930 cm^{-1} (banda ancha) indicando que hay dos átomos de oxígeno coordinados al metal haciendo que la simetría se reduzca a C_{2v} . El efecto ambiental, debido a las interacciones no enlazantes del SO_4^{2-} con sus vecinos en el cristal, perturba la simetría T_d haciendo que la banda ν_3 sea ancha como se observa en el espectro.⁴¹ Como ya se había indicado, la banda ancha a 3550 - 3200 cm^{-1} debe corresponder a los modos vibracionales de la moléculas de agua, así como la ubicada a 1631 cm^{-1} . En cuanto a las bandas referentes a agua de coordinación, como es de esperar debido a la fórmula $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, se asignan a las ubicadas a 707 cm^{-1} y 605 cm^{-1} .⁴²

Para la muestra sólida obtenida a pH 3, figura 18(b), el complejo de sulfato presenta bandas a $\sim 1122\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1015\text{ cm}^{-1}$ (ν_3), $\sim 614\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 664\text{ cm}^{-1}$ (ν_4), así como un pequeño hombro a, $\sim 989\text{ cm}^{-1}$ (ν_1); de acuerdo a la bibliografía [23] esta muestra contendría complejos bidentados de SO_4^{2-} . Las bandas intensas que hay entre 1402 cm^{-1} , y 1465 cm^{-1} ponen en evidencia la presencia del sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.⁴¹ La existencia en el sistema del grupo funcional δ_d (NH_3) se confirma por la presencia de las bandas ubicadas a 1515 - 1550 cm^{-1} y 855 cm^{-1} , correspondiente al modo vibracional δ_ζ (NH_3).

En el espectro FTIR de la muestra sólida obtenida a pH 5, figura 18(c), es evidente la formación de una especie monodentada del ion SO_4^{2-} a la que se le pueden asignar las bandas ubicadas a $982 \text{ cm}^{-1}(\nu_1)$, $1032\text{-}1044 \text{ cm}^{-1}$. y $1117\text{-}1143 \text{ cm}^{-1}(\nu_3)$, y $645\text{-}604 \text{ cm}^{-1}(\nu_1)$. Se sigue evidenciando la presencia en la muestra de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a la que se le asocia la banda a 1479 cm^{-1} . La banda a 1326 cm^{-1} , y otra solapada a 857 cm^{-1} , justificaría la existencia de un enlace M-NH_3 que corroboraría la formación de compuestos derivados del complejo $(\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_6)^4$. La banda a 1558 cm^{-1} se asigna al modo vibracional δ_d (NH_3). Las bandas a $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ se pueden asociar a modos vibracionales del Al_2O_3 .

El espectro infrarrojo de la muestra a pH 10, figura 18 (d), presenta bandas a, $\sim 976 \text{ cm}^{-1}(\nu_1)$, $\sim 1115 \text{ cm}^{-1}(\nu_3)$ y $619 \text{ cm}^{-1}(\nu_4)$ indicando que los complejos de SO_4^{2-} , que predominan a altos valores de pH, son sulfatos libres pero no se puede descartar completamente la presencia de sulfatos unidentados ya que dado el ancho de las bandas es posible que las bandas ubicadas a $1032\text{-}1043 \text{ cm}^{-1}$, $1117\text{-}1143 \text{ cm}^{-1}(\nu_3)$, 645 cm^{-1} y $604 \text{ cm}^{-1}(\nu_4)$ estuvieran solapadas. Lo anterior pone en evidencia que el ión SO_4^{2-} , en los compuestos básicos de aluminio, se puede intercambiar debido a que el ión no actúa como puente entre las especies polinucleares hidrolizadas y el enlace con el complejo es débil.

Las bandas a $\sim 3040 \text{ cm}^{-1}(\nu_1)$, $\sim 1679 \text{ cm}^{-1}(\nu_2)$, $\sim 1401 \text{ cm}^{-1}(\nu_4)$ corresponden a la molécula tetraedral NH_4^+ . Las bandas del espectro que se encuentran a más alta frecuencia se pueden asociar a iones hidroxilos aislados que se encuentran en la superficie de las partículas; la banda a $\sim 3862 \text{ cm}^{-1}$

correspondería a un hidroxilo con cuatro oxígenos primeros vecinos y la banda ubicada a $\sim 3742 \text{ cm}^{-1}$ al hidroxilo con dos oxígenos primeros vecinos ⁴¹

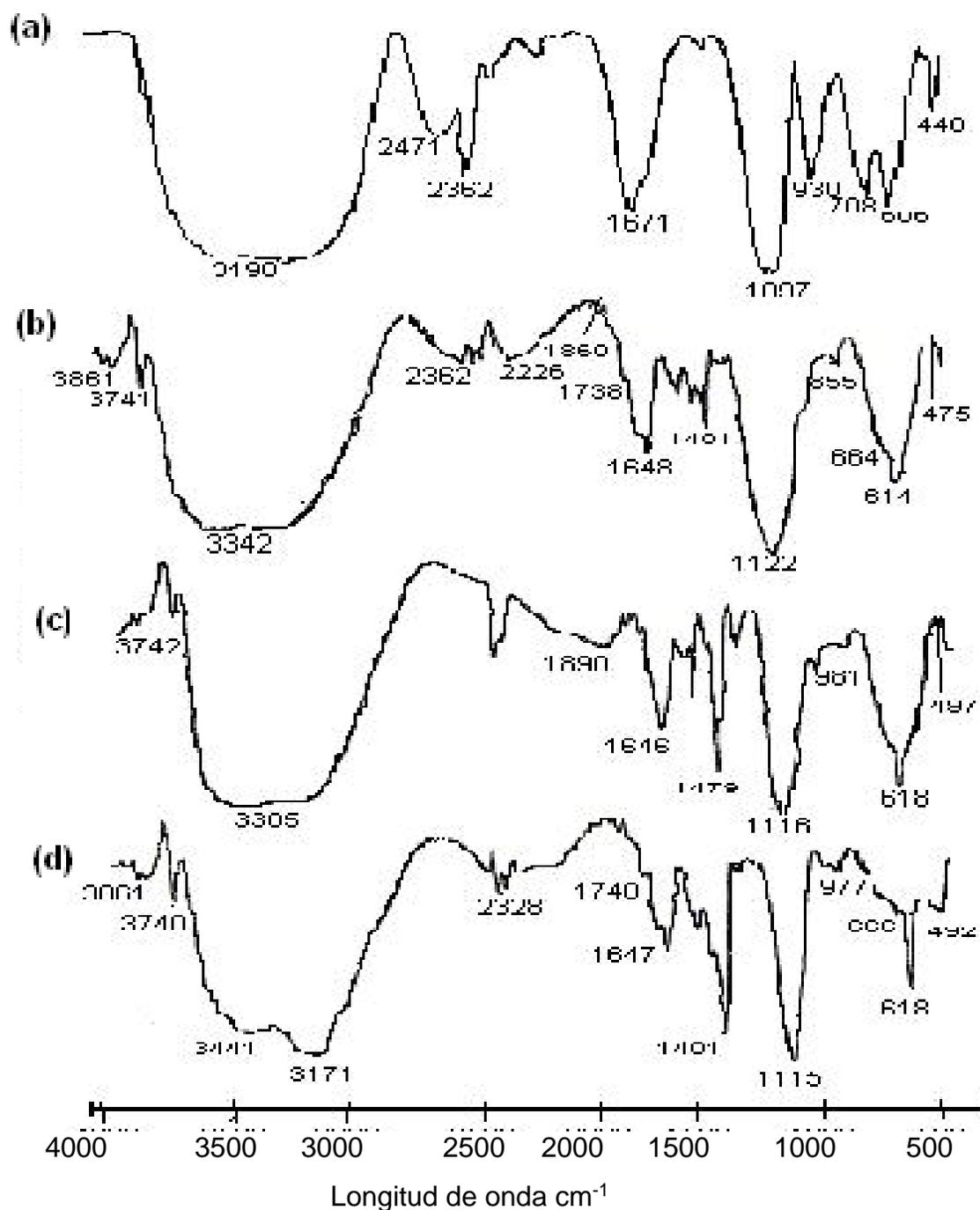


Figura 19 Espectros FTIR de muestras sólidas de los sistemas: (a) Al₂(SO₄)₃ puro, y del Al₂(SO₄)₃ 0.1M/NH₄OH a: (b) pH 3, (c) pH 5, y (d) pH 10

Observando cuidadosamente el espectro correspondiente a la muestra sólida obtenida a pH 10, cerca a la banda de $\sim 915 \text{ cm}^{-1}$ se encuentran dos hombros pequeños a $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ y a $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$, que son bandas características de la gibosita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), lo que lleva a considerar su posible presencia en la muestra. Estas bandas, más otra que estaría solapada por la de $\sim 1115 \text{ cm}^{-1}$, corresponderían a las cuatro vibraciones de deformación del OH del $\text{Al}(\text{OH})_3$ ⁴¹; la banda a $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ se asigna a la vibración Al-OH-Al y la banda a $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$ a la vibración Al-OH. En esta muestra coexistirían compuestos de sulfato básico de aluminio con hidróxido de aluminio, lo que posibilita la transformación de la especie básica de aluminio en hidróxido de aluminio, a valores altos del pH, por la acción del catión amonio¹⁸.

Tabla 5 Principales bandas en los espectros FTIR correspondientes a las muestras sólidas del sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NH}_4\text{OH- H}_2\text{O}$ obtenidas a diferentes valores de pH.

Tipo de vibración	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ $\lambda (\text{cm}^{-1})$	pH= 3 $\lambda (\text{cm}^{-1})$	pH= 5 $\lambda (\text{cm}^{-1})$	pH= 10 $\lambda (\text{cm}^{-1})$
H-O-H	3550-3150	3053-3564	3053-3564	3053-3564
H ₂ O coordinada	1671 708, 606	1648 ???	1616 ???	1617 ???
M- NH ₃ {	$\delta_d \text{NH}_3$ ----- $\delta_d \text{NH}_3$ ----- $\delta_d \text{NH}_3$ -----	1515-1550, 855 ???	1558, 857 ??? 1326	1515-1570 ??? ???
C _{2v} SO ₄ ²⁻ (Complejo bidentado)	930 (V ₁) 440 (V ₂) 1105-1060 (V ₃) 579 (V ₄)	973 (V ₁) 475 (V ₂) 1123 (V ₃) $\sim 614, \sim 664$ (V ₄)	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----
C _{3v} SO ₄ ²⁻ (Complejo monodentado)	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	982 (v ₁) 1032-1044, 1117-1143 (v ₃) 645-604 (v ₄)	1032,-1043 ,1117-1143 (v ₃) 645 , 604 (v ₄)
T _d SO ₄ ²⁻ (libre)	----- ----- -----	----- ----- -----	----- ----- -----	~ 976 (v ₁) ~ 1115 (v ₃) 619 (v ₄)
(NH ₄) ₂ SO ₄ *	-----	1402 ,1465	1479	1481
Al-OH-Al	-----	-----	???	~ 960

? Bandas no muy evidentes, *Bandas características de este compuesto.

Observando los resultados indicados en la tabla 5 se puede concluir que al ir incrementando el pH del sistema, el SO_4^{2-} forma complejos monodentados, C_{3v} , y a valores mayores Sulfatos libres, Td; la presencia de $(NH_4)_2SO_4$ en el sistema es evidente a pH 3 y pH 5, y a pH 10 la existencia de enlaces Al-OH-Al es mayor a pH 10.

6.4.1.2 Caracterización del residuo líquido de la filtración

Para complementar la determinación de las especies químicas, y los grupos funcionales presentes en el sistema $Al_2(SO_4)_3-NH_4OH-H_2O$ se utilizó espectroscopía infrarroja para caracterizar el residuo líquido de la filtración; este se obtuvo al filtrar la suspensión coloidal conformada a diferentes valores de pH (los espectros de FTIR se indican en la figura 20).

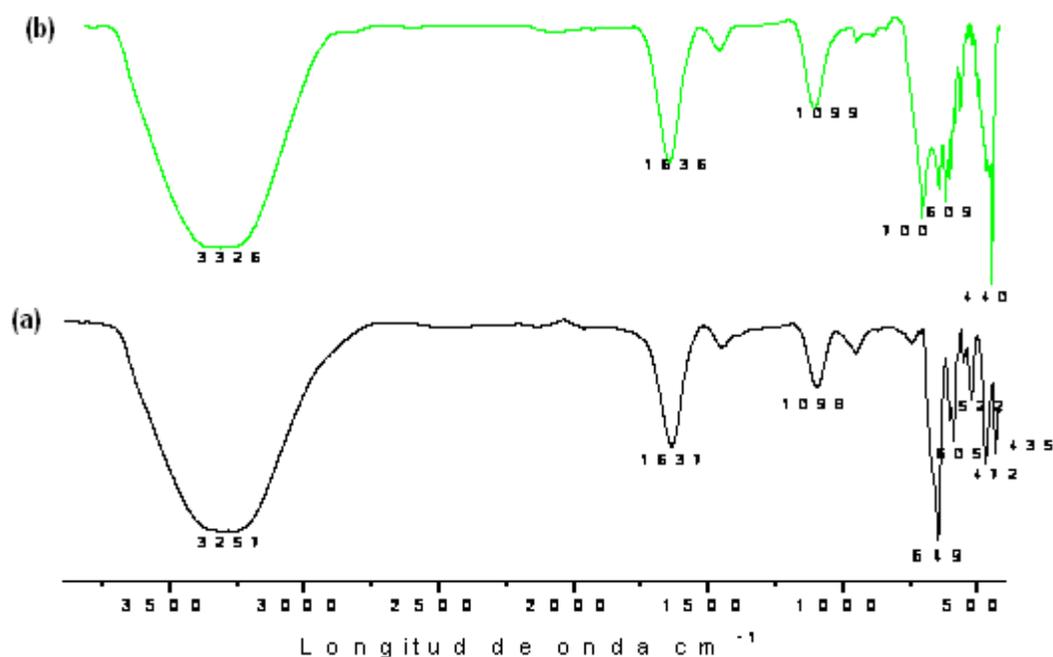


Figura 20 Espectros FTIR de muestras líquidas obtenidas al filtrar el sistema $Al_2(SO_4)_3$ 0.1M- NH_4OH - H_2O obtenido a valores de pH de (a) 6.4, y (b) 9.5

En estos espectros son evidentes las bandas del agua, 3257, 3326 cm^{-1} y 1637 cm^{-1} , y la ν_4 del NH_4^+ , a $\approx 1456 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ que se forma en el sistema. La banda a $\approx 1090 \text{ cm}^{-1}$ se puede asignar al ν_3 del SO_4^{2-} libre y la ubicada a 613 cm^{-1} al ν_4 de este mismo ión libre, por lo que pueden existir sulfato libre y sulfato unidentado. En el sistema la presencia del sulfato libre está justificada por las bandas a 950 cm^{-1} (ν_1), la centrada en 1098 cm^{-1} , (ν_3) y a 613 cm^{-1} (ν_4). Al complejo unidentado se le asocian las bandas a 950 cm^{-1} (ν_1), 439 cm^{-1} (ν_2), la centrada a 1098 cm^{-1} (ν_3), 636 y 604 cm^{-1} (ν_4)⁴¹. La banda ancha entre ~ 780 y 700 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de tensión del enlace $\text{Al}-\text{O}$ y las ubicadas a 666-618 cm^{-1} se asignan a la tensión del enlace $\text{Al}-\text{OH}$.⁴² Los resultados de la tabla 6 indican que en el líquido existen especies solubles de aluminio, sulfato y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ principalmente, lo que pone en evidencia la pérdida de complejos de aluminio, precursores del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, durante la etapa de filtrado y lavado y por lo tanto la disminución en el rendimiento del proceso

Tabla 6 Asignación de las principales bandas observadas en los espectros de la figura VII.16

Tipo de vibración	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1M $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ pH 6.4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1M $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ pH 9.5
H-O-H	3257, 1637 cm^{-1}	3326, 1637 cm^{-1}
ν_4 (NH_4^+)	$\approx 1456 \text{ cm}^{-1}$	$\approx 1456 \text{ cm}^{-1}$
SO_4^{2-} (ión libre)	$\approx 1098 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3) 613 cm^{-1} (ν_4)	$\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3) 613 cm^{-1} (ν_4)
SO_4^{2-} (libre)	960 cm^{-1} (ν_1) $\approx 1098 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3) 613 cm^{-1} (ν_4)	958 cm^{-1} (ν_1) $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3) 613 cm^{-1} (ν_4)
SO_4^{2-} (monodentado)	960 cm^{-1} (ν_1) 435 cm^{-1} (ν_2) $\approx 1098 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3) 640, 600 cm^{-1} (ν_4)	958 cm^{-1} (ν_1) 440 cm^{-1} (ν_2) $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3) 640, 609 cm^{-1} (ν_4)
$\text{Al}-\text{O}$	$\sim 780-700 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 780-700 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Al}-\text{OH}$	666-618 cm^{-1}	666-618 cm^{-1}

6.4.1.3 Caracterización de la fase sólida obtenida al lavar suspensiones del sistema $Al_2(SO_4)_3 - NH_4OH-H_2O$.

Con el fin de determinar la incidencia que tiene el proceso de lavado en un solvente dado sobre la transformación de los complejos y ligandos intermedios de alúmina y de otros iones, se utilizó la caracterización con espectroscopía FTIR de las fases sólidas obtenidas en diferentes etapas del lavado, con etanol ó con agua, del sistema $Al_2(SO_4)_3$ 0.1M a diferentes valores de pH.

6.4.1.3.1 Lavado en Alcohol Etílico Absoluto (Etanol).

La figura 21 muestra los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas obtenidas al filtrar y secar a 80° C las suspensión coloidal a pH 9.5 sometida a lavado en etanol; la figura 21(a) corresponde a una muestra del primer lavado la figura 21(b) al sólido obtenido en el segundo lavado y la figura 21(c) al sólido del tercer lavado.

Los Espectros de la figura 21 muestran una banda ancha entre $\sim 3053\text{ cm}^{-1}$ y 3564 cm^{-1} que debe contener la información de las vibraciones de tensión del $O-H$ del agua (modo simétrico ν_1 y antisimétrico ν_3); La banda a $\sim 1647\text{ cm}^{-1}$ se puede asociar al modo de flexión del $H-O-H$ [22]. Las bandas que se asocian al SO_4^{2-} se ubican en posiciones similares a sus equivalentes en el espectro de la figura 18 (d). La presencia de la banda a $\sim 980\text{ cm}^{-1}$ (ν_1), de una sola banda a, $\sim 1115\text{ cm}^{-1}$ (ν_3), y otra a 616 cm^{-1} (ν_4) indican que los complejos de SO_4^{2-} que predominan son sulfatos libres y unidentados; en el caso de los complejos de sulfato unidentado las bandas asociadas al modo ν_3 , $1032-1043\text{ cm}^{-1}$ y $1117-1143\text{ cm}^{-1}$ y al modo ν_4 , 645 cm^{-1} y 604 cm^{-1} , no son

muy evidentes por que están solapadas por las bandas anchas que existen en estas regiones.

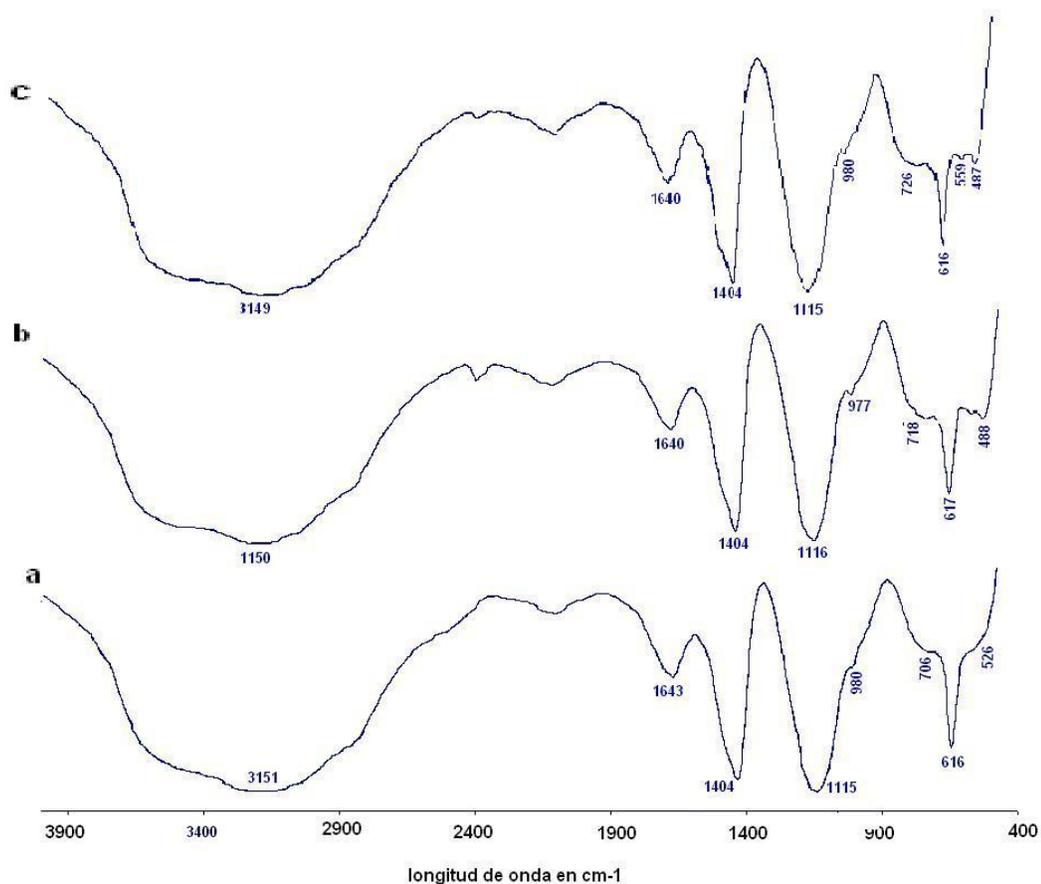


Figura 21 Espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, pH 9.46, sometidos a procesos de lavado en etanol: (a) primer lavado, (b) segundo lavado, y (c) tercer lavado.

Las variaciones más evidentes en los espectros de las muestras sometidas a procesos de lavado ocurren a bajos valores del número de onda, destacándose la formación de pequeñas bandas durante el segundo y tercer lavado en etanol (figura 21(b), (c)); esto indica que los procesos de lavado intensifican la formación de la especie $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-1}$ que tiene bandas características a 720 cm^{-1} (γ_3) y a 615 cm^{-1} (γ_1). Las bandas a $\sim 3040 \text{ cm}^{-1}$ (ν_1), $\sim 1643 \text{ cm}^{-1}$ (ν_2), y $\sim 1404 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4) se asocian a la molécula tetraedra

NH_4^+ . A $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 760\text{ cm}^{-1}$ estarían las bandas de la gibbsita, $Al(OH)_3$. Estas bandas, más otra que estaría solapada por la banda ancha a $\sim 1115\text{ cm}^{-1}$; corresponderían a los cuatro modos vibraciones de deformación del OH en el $Al(OH)_3$.⁴¹

En la tabla 7 se resumen los resultados más importantes del análisis con espectroscopia FTIR de muestras sometidas a varios procesos de redispersión y envejecimiento, en etanol.

Tabla 7 Principales bandas observadas en los espectros de FTIR de muestras sólidas del sistema sometidas a procesos de lavado en Etanol (precursor $Al_2(SO_4)_3$ 0.1M a pH 9.46).

Tipo de vibración	1 ^{er} lavado en Etanol $\lambda\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2 ^{do} lavado en Etanol $\lambda\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	3 ^{er} lavado en Etanol $\lambda\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
O-H H-O-H	3053-3564 1643	3053-3564 1640	3053-3564 1640
SO_4^{2-} (C_{3v}) (Complejo monodentado)	980 (ν_1) 1032-1043, 1117-1143(ν_3) 616 (ν_4)	977 (ν_1) 1032-1044, 1117-1143(ν_3) 617 (ν_4)	980 (ν_1) 1032-1044, 1117-1143(ν_3) 616 (ν_4)
SO_4^{2-} (T_d)	980 (ν_1) 1115 (ν_3) 616 (ν_4)	980 (ν_1) 1116 (ν_3) 616 (ν_4)	980 (ν_1) 1115 (ν_3) 616 (ν_4)
* $(NH_4)_2SO_4$		1402 ,1465	1479
* NH_4^+	$\sim 3040(\nu_1)$ $\sim 1643(\nu_2)$ $\sim 1404(\nu_4)$	$\sim 3040(\nu_1)$ $\sim 1643(\nu_2)$ $\sim 1404(\nu_4)$	$\sim 3040(\nu_1)$ $\sim 1643(\nu_2)$ $\sim 1404(\nu_4)$
Al-OH-Al	~ 960 y a ~ 760	~ 960 y a ~ 760	~ 960 y a ~ 760
* $[Al(OH)_4]^{-1}$?	?	720 (ν_3) 615 (ν_1)

? Bandas no muy evidentes

*Bandas características de este compuesto.

6.4.1.3.2 Lavado en agua.

En la figura 22 (a) se muestra el espectro FTIR del sólido obtenido al filtrar y secar a 80° C la suspensión coloidal del tercer lavado en agua destilada y desionizada, correspondiente al sistema $Al_2(SO_4)_3 \cdot NH_4OH \cdot H_2O$ a pH 9.5. El espectro de la figura 22(a) presenta las mismas características del espectro de la figura 21 (a): la banda ancha entre $\sim 3053 \text{ cm}^{-1}$ y 3564 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión del $O-H$ del agua y la banda a $\sim 1647 \text{ cm}^{-1}$ tiene información sobre el modo de flexión del $H-O-H$ ⁴¹. Las bandas a $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$ (ν_1), $\sim 1115 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3), y 616 cm^{-1} (ν_4), así como las que están solapadas por las que se encuentran entre 1032 - 1043 cm^{-1} , 1117 - 1143 cm^{-1} (ν_3) y 645 cm^{-1} , 604 cm^{-1} (ν_4) indican que los complejos de SO_4^{2-} que predominan son sulfatos libres y unidentados. De igual manera las bandas a $\sim 3040 \text{ cm}^{-1}$ (ν_1), $\sim 1643 \text{ cm}^{-1}$ (ν_2) y, $\sim 1404 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4) se pueden asociar a la molécula tetraédrica del NH_4^+ ⁴². Las bandas de la gibbsita, $Al(OH)_3$, se ubican a $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ y a $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$. pero no son muy evidentes por la presencia de la banda ancha que existe en esta región.

Para determinar el efecto de la naturaleza del solvente de lavado, sobre las características del sólido, en la figura 22 se han colocado los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas a pH 9.46 obtenidas, del tercer lavado con agua, figura 22 (a), y tercer lavado con alcohol etílico absoluto, figura 22(b) para compararlas. Observando cuidadosamente la figura 22(a) se puede ver que en el espectro del sólido obtenido de la suspensión del tercer lavado con agua no son tan evidentes los pequeños picos a 488 y 559 cm^{-1} que sí lo son en la muestra obtenida del lavado en etanol. Además, el espectro FTIR del tercer lavado con agua, es muy similar al espectro del primer lavado con etanol (Ver figura 20(a)); lo anterior lleva a concluir que el lavado con agua no favorece la formación de la especie $[Al(OH)_4]^{-1}$ que presenta bandas características a 720 cm^{-1} (γ_3) y a 615 cm^{-1} (γ_1), lo que sí

ocurre cuando se lava con etanol. Lo anterior se puede justificar si se considera la baja polaridad tanto del etanol como del SO_4^{2-} , lo que puede favorecer el intercambio de ligandos en la superficie de las partículas coloidales existentes en el sistema, saliendo el SO_4^{2-} e incorporándose un ligando hidroxilo; este intercambio no es importante cuando se utiliza como solvente el agua dada su alta polaridad.

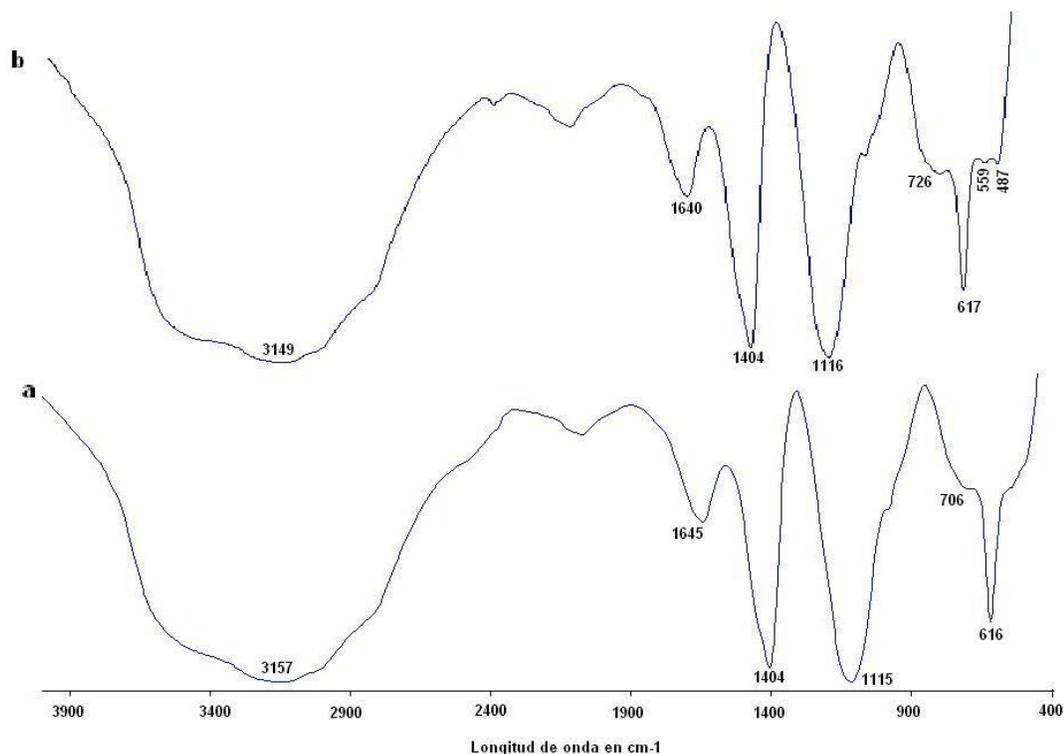


Figura 22 Espectros de FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1M- NH_4OH - H_2O , a pH 9.5, sometidas a procesos de redispersión y envejecimiento, lavado, tres veces en (a) agua y (b) Etanol.

6.4.2 Espectros FTIR del sistema utilizando como precursor $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Los espectros FTIR de muestras sólidas tanto del precursor de partida como de muestras obtenidas al filtrar suspensiones coloidales del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M / NH_4OH - H_2O , a diferentes valores de pH y secadas a 60°C durante

dos días en una estufa, se indican en la figura 23; la figura 23(a) corresponde al precursor de partida y los espectros de las figuras 23(b) y 23(c) corresponden a muestras obtenidas a diferentes valores de pH. En la tabla 8 se resumen las principales bandas que aparecen en los espectros de las muestras sólidas mencionadas y su asignación a grupos funcionales que aparecen en los sistemas analizados.

Los complejos de nitrato pueden ser unidentado, bidentado, bidentado puente o tridentado puente.⁴³ Cuando el ión nitrato se coordina se reduce su simetría efectiva haciendo posible que las degeneraciones se multipliquen y que todos los modos (6 en total) sean activos en el IR. La ubicación de las bandas que asocian al NO_3^- libre, en el espectro, están asociadas con los modos del N-O a 1390 cm^{-1} , tensión doblemente degenerado (enlace fuerte), y a 830 y 720 cm^{-1} , modos de deformación; la banda a 1047 cm^{-1} se puede asociar al modo de tensión del enlace N=O.

En el espectro FTIR correspondiente al $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, figura 22(a), se observa una banda intensa y ancha a 1383 cm^{-1} y una aguda a 825 cm^{-1} , características del grupo funcional NO_3 . La banda a 1047 cm^{-1} es debida al modo vibracional de tensión que se asocia al enlace N=O, y la ubicada a 587 cm^{-1} esta asociada a la vibración del enlace Al-O. La banda ancha observada a $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ debe contener información sobre los modos simétrico ν_1 y antisimétrico ν_3 del grupo funcional O-H de las moléculas de agua presentes en la muestra; la banda a 1630 cm^{-1} confirma la presencia de agua en la muestra.

En el espectro de la muestra sólida obtenida a pH 6.2, figura 22 (b), el compuesto de nitrato que existe en ella presenta una banda fuerte y ancha a $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$ y otra a $\sim 826\text{ cm}^{-1}$ asociadas al grupo funcional NO_3 ; la banda a 1050 cm^{-1} se puede asociar al modo de tensión del enlace N=O. Estas

bandas deben tener también información sobre el nitrato de amonio, NH_4NO_3 , el cual presenta sus bandas a 1050 cm^{-1} (ν_1), 825 cm^{-1} (ν_2), 1350 cm^{-1} (ν_3)

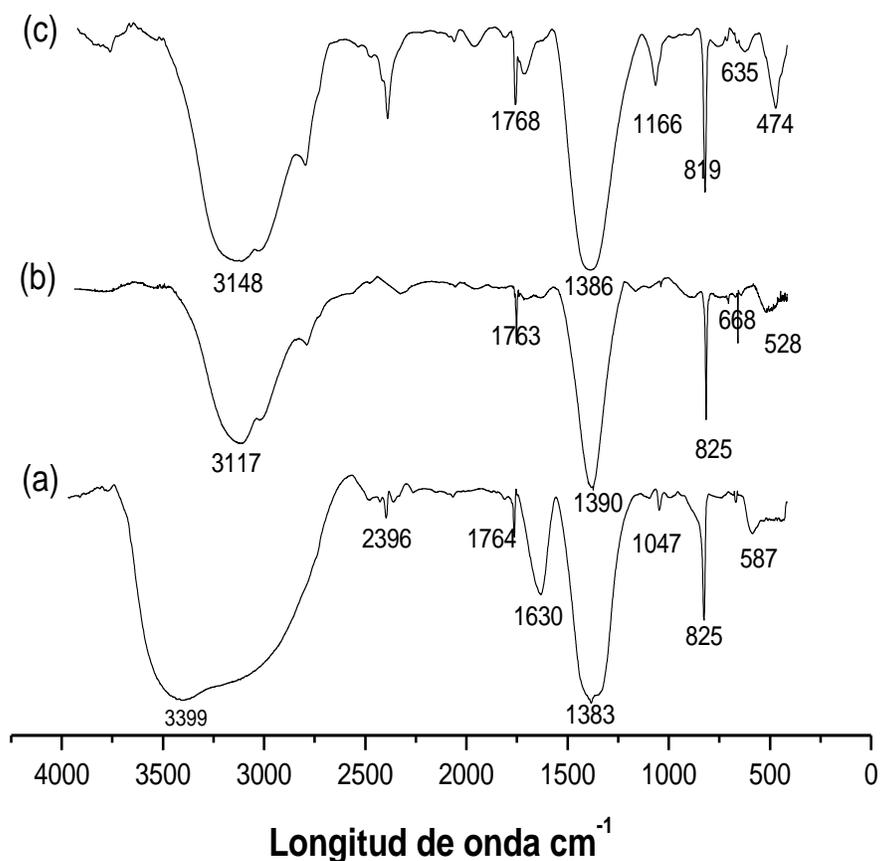


Figura 23 Espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas de (a) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ puro y del sistema obtenidas a valores de pH de (b) pH 6.2, (c) pH 9.5.

Las bandas asociadas a las vibraciones del enlace Al-O aparecen a 668 cm^{-1} y 528 cm^{-1} . En el espectro FTIR de la muestra sólida a pH 9.5, figura 23(c), el compuesto de nitrato presenta sus bandas a $\sim 1386\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 819\text{ cm}^{-1}$, debidas al grupo funcional NO_3 , y solapadas por la banda a 1166 cm^{-1} debe encontrarse la banda asociada al modo de tensión del enlace N=O; Dado que el sistema a pH 9.5 contiene más NH_4OH , y considerando la presencia

de los iones NH_4^+ y NH_3 en las muestras las bandas, a $\sim 3040 \text{ cm}^{-1}$ (ν_1), $\sim 1679 \text{ cm}^{-1}$ (ν_2), y $\sim 1401 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4) se pueden asignar a la molécula tetraedral NH_4^+ , y las bandas a 1646 cm^{-1} (ν_4), y 1060 cm^{-1} (ν_2) a la molécula NH_3 .⁴¹ Las bandas del espectro que se encuentran a más alta frecuencia corresponden a iones hidroxilo aislados que se encuentran en la superficie de las partículas: la banda a $\sim 3862 \text{ cm}^{-1}$ correspondería a un hidroxilo con cuatro oxígenos primeros vecinos y la banda ubicada a $\sim 3742 \text{ cm}^{-1}$ al hidroxilo con dos oxígenos primeros vecinos.⁴¹ Observando cuidadosamente el espectro correspondiente a la muestra sólida obtenida a pH 9.5, aparecen las bandas características de la gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, a $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ y a $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$, lo que evidencia su presencia en la muestra. Estas bandas, más otra que estaría solapada por la de $\sim 1116 \text{ cm}^{-1}$, corresponderían a las vibraciones de deformación del OH del $\text{Al}(\text{OH})_3$.⁴² Lo anterior indica que en esta muestra coexisten compuestos de nitrato básico de aluminio (como se verificará con el estudio de rayos-x que se indican más adelante) con hidróxido de aluminio, Esto indica que a valores altos de pH del sistema se favorece el enlace Al-OH, como también lo reitera la banda centrada a 3862 cm^{-1} y la ubicada a 474 cm^{-1} .

Es posible que la alta concentración de NH_4OH en el sistema favorezca la transformación del nitrato basico de aluminio a un hidróxido, u oxihidróxido, de aluminio a través una reacción del siguiente tipo:



Tabla 8 Principales bandas en los espectros FTIR correspondientes a las muestras sólidas del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$ obtenidas a diferentes valores de pH.

Tipo de vibración	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ $\lambda \text{ cm}^{-1}$	pH= 6 $\lambda \text{ cm}^{-1}$	pH= 9.5 $\lambda \text{ cm}^{-1}$
H-O-H	3550-3150	3053-3564	3053-3564
NH_3			1646(ν_4) 1060(ν_2)
NH_4^+			~3040(ν_1), ~1679(ν_2), ~1401(ν_4)
* NO_3^-	1383, 825	1390, 826	1386. 819
N=O	1047	1050	1116
* NH_4NO_3		1450 (ν_1)??? 825 (ν_2)??? 1350 (ν_3)???	1450 (ν_1) 825 (ν_2) 1350 (ν_3)
Al-O	587	668, 528	
Al-OH			960, ~760

? Bandas no muy evidentes

- Bandas características de este compuesto.

6.4.2.1 Caracterización del residuo líquido de la filtración.

Para complementar la información sobre las especies químicas y los grupos funcionales, presentes en el sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, se utilizó espectroscopía infrarroja para caracterizar el residuo líquido obtenido de filtrar la suspensión coloidal conformada a diferentes valores de pH; los espectros de FTIR se muestran en la figura 23. En estos espectros son evidentes las bandas características del agua, 3257 , 3326 cm^{-1} y 1637 cm^{-1} . y estarían solapadas las bandas que se asignan a la molécula tetraédral NH_4^+ a $\sim 3040 \text{ cm}^{-1}$ (ν_1), $\sim 1679 \text{ cm}^{-1}$ (ν_2), $\sim 1401 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4), y las bandas que corresponden a la molécula NH_3 a 1646 cm^{-1} (ν_4), y 1060 cm^{-1} (ν_2).⁴¹

Las bandas a $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, y $\sim 826 \text{ cm}^{-1}$ son debidas al grupo funcional NO_3 . También, dentro de estas bandas, podrían estar solapadas las bandas del

nitrate de amonio, NH_4NO_3 , el cual presenta sus bandas a 1050 cm^{-1} (ν_1), 825 cm^{-1} (ν_2), y 1350 cm^{-1} (ν_3); aunque las bandas a 825 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} no son evidentes en el espectro, se observan algunas pequeñas bandas a estas longitudes de onda. Las bandas debidas a la vibración del enlace Al-O aparecen a 668 cm^{-1} y 528 cm^{-1} y las ubicadas entre $666\text{-}618\text{ cm}^{-1}$ se asigna al modo vibracional de tensión del enlace Al-OH.⁴²

Estos resultados indican que en el líquido, obtenido al filtrar la suspensión, existen especies solubles de aluminio, principalmente. Esto pone en evidencia la pérdida de complejos de aluminio, precursores del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y por tanto la disminución del rendimiento del proceso.

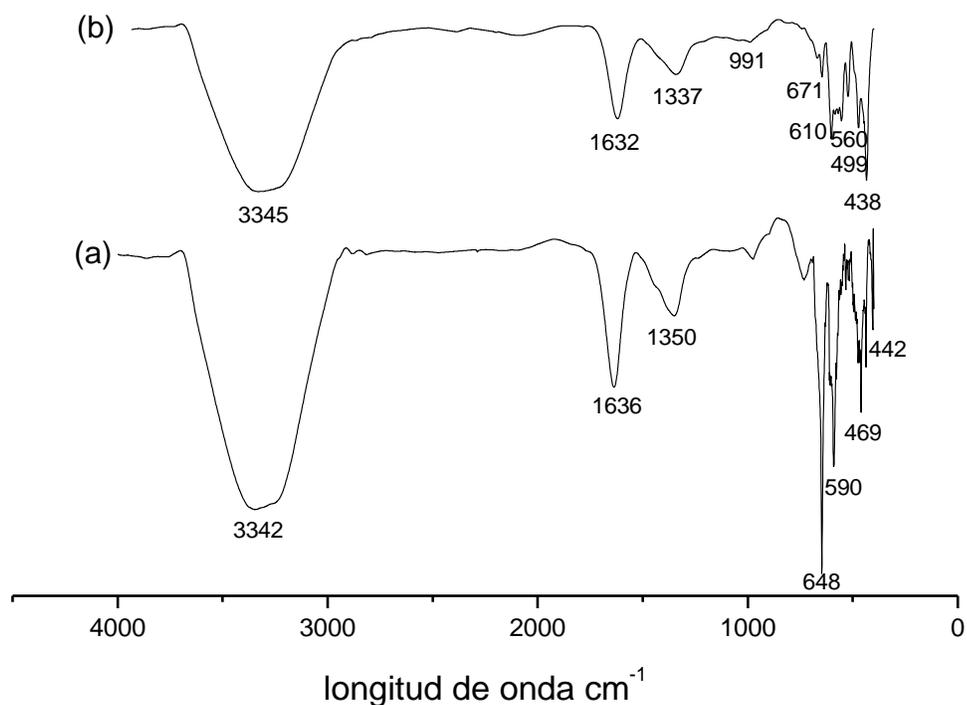


Figura 24 Espectros FTIR correspondientes a muestras líquidas obtenidas del filtrado de la suspensión coloidal, del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0.1\text{M} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, conformada a: (a) pH 6.2, y (b) pH 9.5.

6.4.2.2 Caracterización de la fase sólida obtenida al lavar las suspensiones del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 0.1\text{M} - \text{NH}_4\text{OH}$ con agua.

Con el fin de determinar el efecto que tiene el proceso de lavado sobre la transformación de la fase sólida, los complejos intermedios de alúmina y otras especies químicas, se caracterizó con FTIR la fase sólida. Esta fase sólida fue obtenida durante la etapa de lavado con agua de la suspensión del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 0.1\text{M}$ obtenida a diferentes valores de pH.

La figura 25 ilustra los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas obtenidas al filtrar y secar a 80°C la suspensión coloidal conformada a diferentes valores de pH, y sometida a tres lavados en agua destilada y desionizada; dichas muestras corresponden al sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 0.1\text{M} - \text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$.

Los espectros de la figura 25 muestran una banda ancha entre $\sim 3053\text{ cm}^{-1}$ y 3564 cm^{-1} que debe tener la información de las vibraciones de tensión del $\text{O}-\text{H}$ del agua (modo simétrico ν_1 y antisimétrico ν_3), y la banda a $\sim 1647\text{ cm}^{-1}$ del modo vibracional de flexión del $\text{H}-\text{O}-\text{H}$.⁴¹

Aparecen, además, las bandas que se asocian al complejo de nitrato y que están ubicadas a $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$, y $\sim 826\text{ cm}^{-1}$; estas bandas corresponden al grupo funcional NO_3^- . La banda ancha entre 400 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} pone en evidencia el fortalecimiento de los enlaces $\text{Al}-\text{O}$ y $\text{Al}-\text{OH}$ en las muestras lavadas con agua.

Comparando los espectros de la figura 25 con los de la figura 22 y con el del Al_2O_3 que se referencia en la literatura se encuentra que las bandas características de la gibbsita estarían ubicadas a 1020, 960, 914, 802 y 743

cm^{-1} ⁴² y en los espectros de la figura 25 estarían solapadas por la banda ancha que existe en esta región de frecuencias.

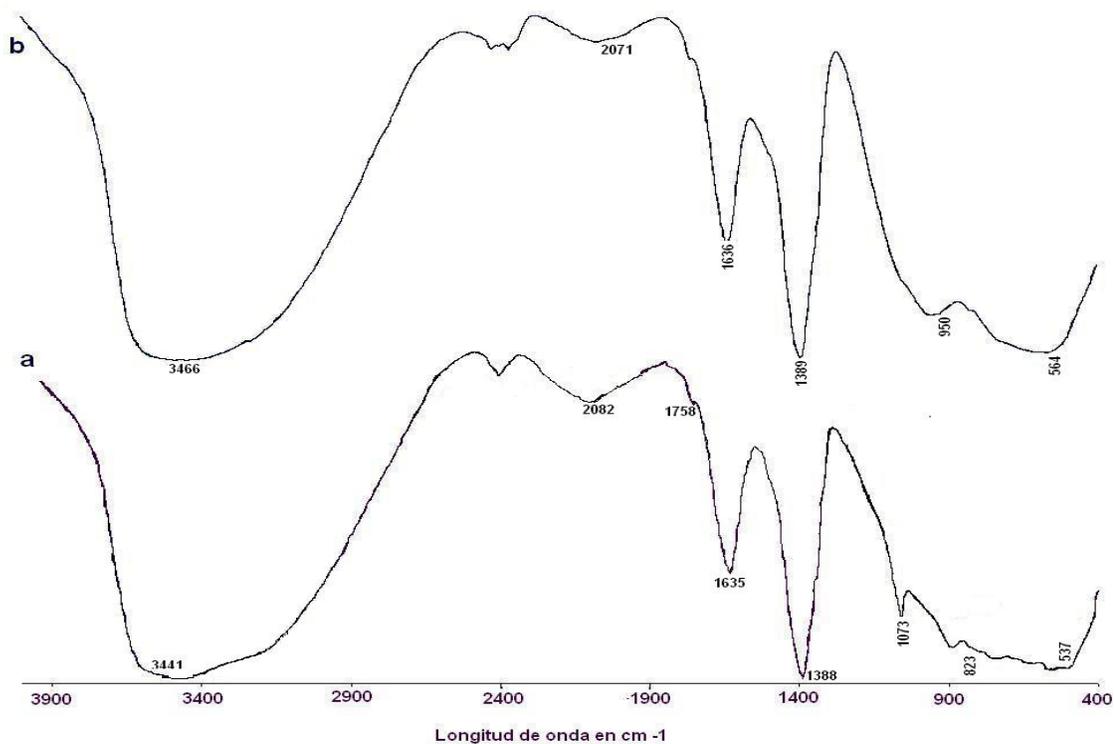


Figura 25 Espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0.1\text{M} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, sometidas a tres lavados en agua, y obtenidas de suspensiones conformadas a: (a) pH6.5,y (b) pH 9.46.

6.5 Difracción de rayos x (DRX)

Las muestras sólidas que se caracterizaron utilizando DRX se obtuvieron del filtrado de la suspensión coloidal, conformada a las condiciones indicadas, y posteriormente se secaron en una estufa durante dos días a 60°C .

6.5.1 Variación de la concentración de precursor y pH de la suspensión de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

En las figuras 25 y 26 se indican los difractogramas de rayo-X de las muestras sólidas, secadas y tratadas térmicamente durante dos horas, correspondientes a los sistemas con igual concentración de precursor y diferente valor de pH de obtención de la suspensión.

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$
- $\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

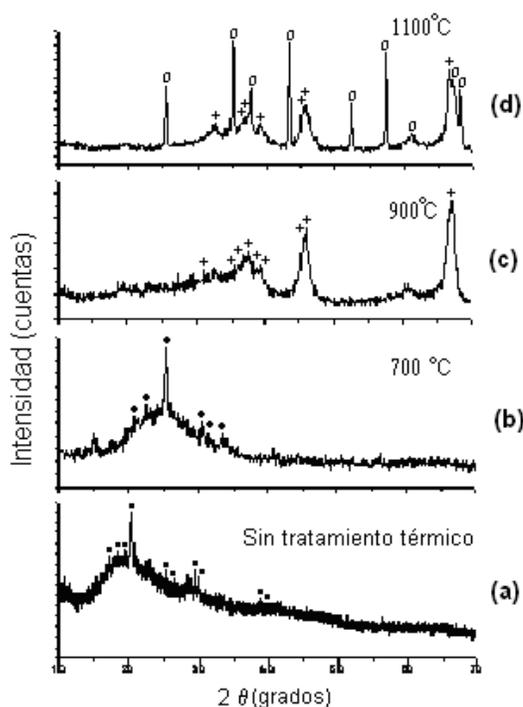


Figura 26

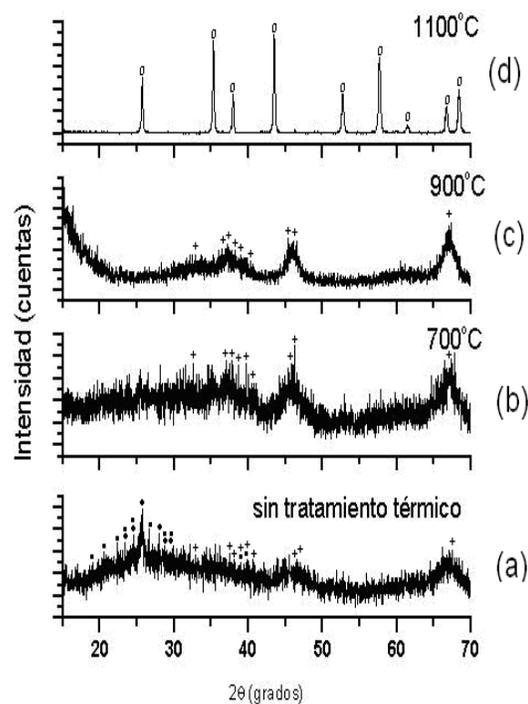


Figura 27

Figura 26 y 27 Difractogramas de rayos-x de muestras sólidas del sistema 0.1M de sulfato de aluminio obtenidas a diferentes valores de pH 5.5 para y 10.45 para la figura 26; estas muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos (a) Temperatura ambiente, (b) 700° C, (c) 900° C. y (d) 1100° C.

La figura 26 muestra los difractogramas correspondientes a sólidos del sistema con una concentración 0.1M de sulfato de aluminio y un valor de pH

de 5.5 (punto de equivalencia). Esta muestra al no ser tratada térmicamente presenta como principal fase cristalina un sulfato básico de aluminio [$\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{4.5}\text{H}_2\text{O}$] (PDF 320027). el cual se denominara **SBA**.

Al tratar térmicamente la muestra, hasta 700°C , es evidente la presencia de y sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (PDF 46-1212) como la fase cristalina más representativa. Al tratar térmicamente la muestra a 900°C , la principal fase cristalina presente es la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 48-0367) y un tratamiento a 1100°C lleva a la coexistencia de las fases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 46-1212), esta última en mayor proporción. Manteniendo constante la concentración del precursor, 0.1M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y aumentando el pH de la suspensión hasta un valor de pH igual a 10.47, se obtuvo un sólido que presentaba un comportamiento diferente al anterior al ser sometido a tratamiento térmico; en la figura 27 se observa la evolución de fases de esta muestra. En esta muestra la presencia de un SBA cristalino no es tan evidente, aunque se observan algunos picos incipientes; la forma general del difractograma pone en evidencia la existencia en la muestra de una fase sólida amorfa. La amortización de la estructura de la muestra es evidente; a 700°C comienza a ser evidente la formación $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que a 900°C es la única fase cristalina presente, la cual a 1100°C se transforma totalmente en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la figura 28 se muestran los difractogramas de rayos x de fases sólidas del sistema con una concentración 0.3M de sulfato de aluminio y un valor de pH de 5.5 (punto de equivalencia). Al tratar térmicamente la muestra 700°C es evidente la presencia del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con uno de sus picos muy bien definido lo que indica un crecimiento preferencial de sus cristales.

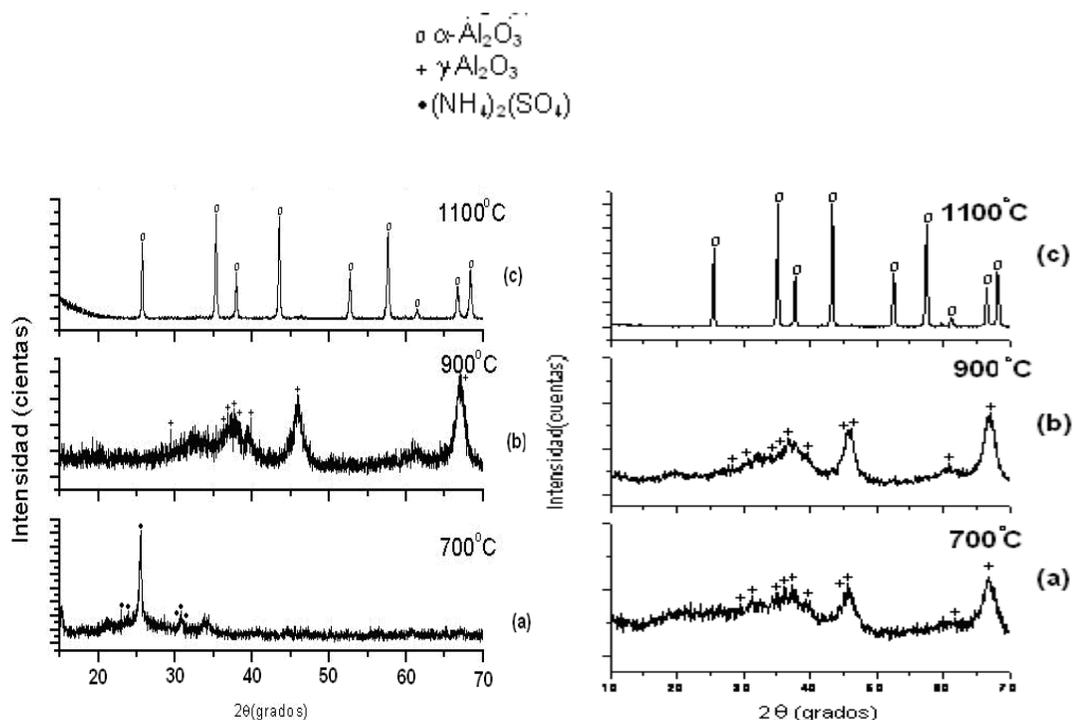


Figura 28

Figura 29

Figura 28 y Figura 29 Difractogramas de rayos-x correspondientes a muestras sólidas del sistema 0.3M de sulfato de aluminio obtenidas a diferentes valores de pH, 5.5 para los de la figura 27 y 10.47 para la de la figura 28. Las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos (a) 700° C, (b) 900° C, (c). 1100° C.

Al tratar térmicamente la muestra a 900° C, la principal fase cristalina presente es la γ - Al_2O_3 y un tratamiento a 1100° C permite su transformación completa a α - Al_2O_3 . Manteniendo fija la concentración, y aumentando el pH de la solución hasta un valor de 10.47 (figura 29), se observa que a 700° C ya está presente en el sólido la fase γ - Al_2O_3 , la cual a 900° C es aún la fase cristalina más importante un tratamiento a 1100° C permite la formación de la α - Al_2O_3 como única fase cristalina.

En la tabla 9 se resumen las transformaciones de fase que ocurren en las muestras al ser sometidas a tratamientos térmicos.

Tabla 9 Resultado del estudio de DRX realizado a muestras sólidas del sistema sulfato de aluminio 0.1M y 0.3M para diferentes valores de pH (Figuras 26 a 29).

Muestra	Sin tratamiento	700° C	900° C	1100° C
0.1M pH 5.5	$\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ SBA (PDF 320027)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (PDF 46-1212)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 48-0367)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 48-0367) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 76-144)
0.1M pH10.47	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (PDF 46-1212)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 48-0367)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 48-0367)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 76-144)
0.3M; pH 5.54	-----	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (PDF 46-1212)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 48-0367)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 76-144)
0.3M; pH10.47	-----	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 48-0367)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 48-0367)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 76-144)

6.5.2 Efecto de la naturaleza del solvente de lavado

Con el fin de modificar la morfología y el tamaño de las partículas, y determinar si se pueden presentar transformaciones de fase durante el lavado, la suspensión coloidal fue sometida a varios procesos de filtrado-redispersión y envejecimiento, proceso denominado lavado, para lo cual se utilizó etanol agua. Para determinar el efecto de estos procesos sobre la evolución de las fases cristalinas, presentes en la muestra se realizó su caracterización con DRX.

6.5.2.1 Uso de etanol como solvente

Las figuras 30 y 31 muestran los difractogramas de DRX correspondientes a los sólidos del primer y tercer lavado en etanol respectivamente, obtenidos de una suspensión de sulfato de aluminio 0.1M, a pH 5.45, y de las muestras tratadas térmicamente. Comparando el difractograma de la figura 30 con el de la figura 31 se concluye que, a pesar del tratamiento térmico a 700° C (2 horas), la fase cristalina $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sigue presente en las muestras del primer lavado; al tratar térmicamente la muestra sólida a 900°C (2 horas) se

observa que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es la única fase cristalina presente, la cual se transforma en alto porcentaje a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a los 1100°C , en esta última muestra aún hay picos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la figura 31 se observa que al lavar con etanol la muestra tres veces la presencia de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ es evidente a 700°C siendo la muestra amorfa (figura 31). Los difractogramas de las muestras tratadas a 900°C y 1100°C indican que la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que es la principal a 900°C , no se transforma completamente en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ al tratarla térmicamente a 1100°C , igual a lo que ocurre con la muestra lavada una sola vez (figura 29).

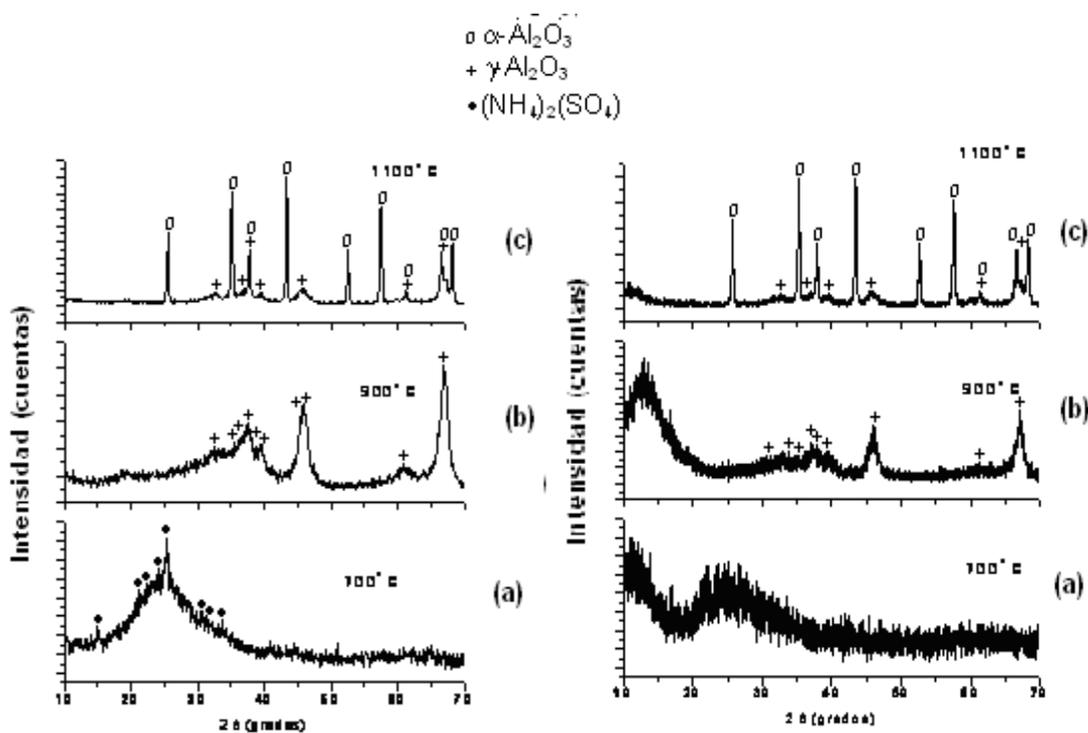


Figura 30

Figura 31

Figura 30 y Figura 31 Difractogramas de DRX correspondientes a la fase sólida del primer y tercer lavado en etanol, respectivamente, de una suspensión de sulfato de aluminio 0.1M obtenido a pH 5.45 las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos (a) 700°C , (b) 900°C , y (c). 1100°C .

En las figuras 32 y 33 se puede apreciar que, manteniendo la concentración de precursor y aumentando el pH de obtención del sistema, a un valor de 10,47 y lavando la fase sólida con etanol una (Figura 32) y tres veces (Figura 33), si se trata la muestra a 700° C se da inicio a la formación de la γ - Al_2O_3 , la cual cristaliza completamente a los 900° C; la transformación de la γ - Al_2O_3 en α - Al_2O_3 se consigue tratando la muestra a 1100°C.

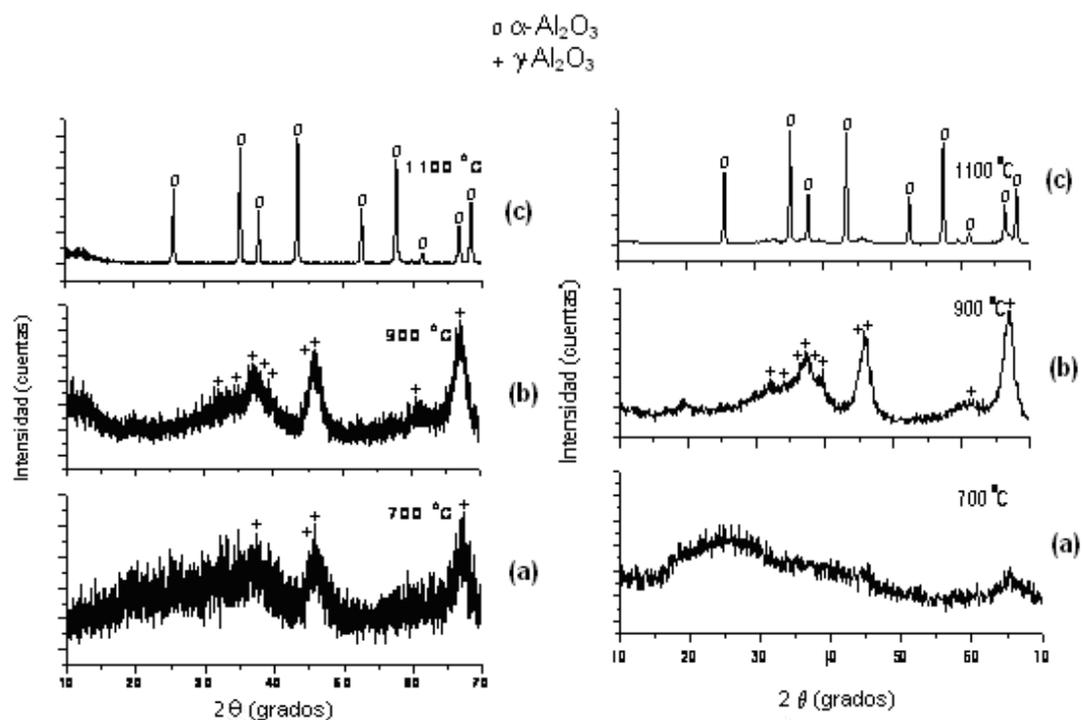


Figura 32

Figura 33

Figura 32 y Figura 33 Difractogramas de DRX correspondientes a la fase sólida del primer y tercer lavado en etanol, respectivamente, de una suspensión de sulfato de aluminio 0.1M obtenido a pH 10.47 Dichas muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos (a) 700° C, (b) 900° C, (c). 1100° C.

Tabla 10 Resultados del estudio de DRX realizados a muestras sólidas del primer y tercer lavado en etanol, de una suspensión de sulfato de aluminio 0.1M obtenido a diferentes pH tratadas térmicamente (Figuras 30-33).

Muestra 0.1 M	Lavados en etanol	700° C	900° C	1100° C
pH 5.5	Primer lavado	(NH ₄) ₂ SO ₄ (PDF 46-1212)	γ-Al ₂ O ₃ (PDF 48-367)	γ-Al ₂ O ₃ (PDF 48-367) α-Al ₂ O ₃ (PDF 76-144)
	Tercer lavado	Amorfa	γ-Al ₂ O ₃ (PDF 48-367)	γ-Al ₂ O ₃ (PDF 48-367) α-Al ₂ O ₃ (PDF 76-144)
pH 10.47	Primer lavado	γ-Al ₂ O ₃ (PDF 48-0367)	γ-Al ₂ O ₃ (PDF 48-367)	α-Al ₂ O ₃ (PDF 76-144)
	Tercer lavado	Amorfa	γ-Al ₂ O ₃ (PDF 48-367)	γ-Al ₂ O ₃ (PDF 48-0367) α-Al ₂ O ₃ (PDF 76-144)

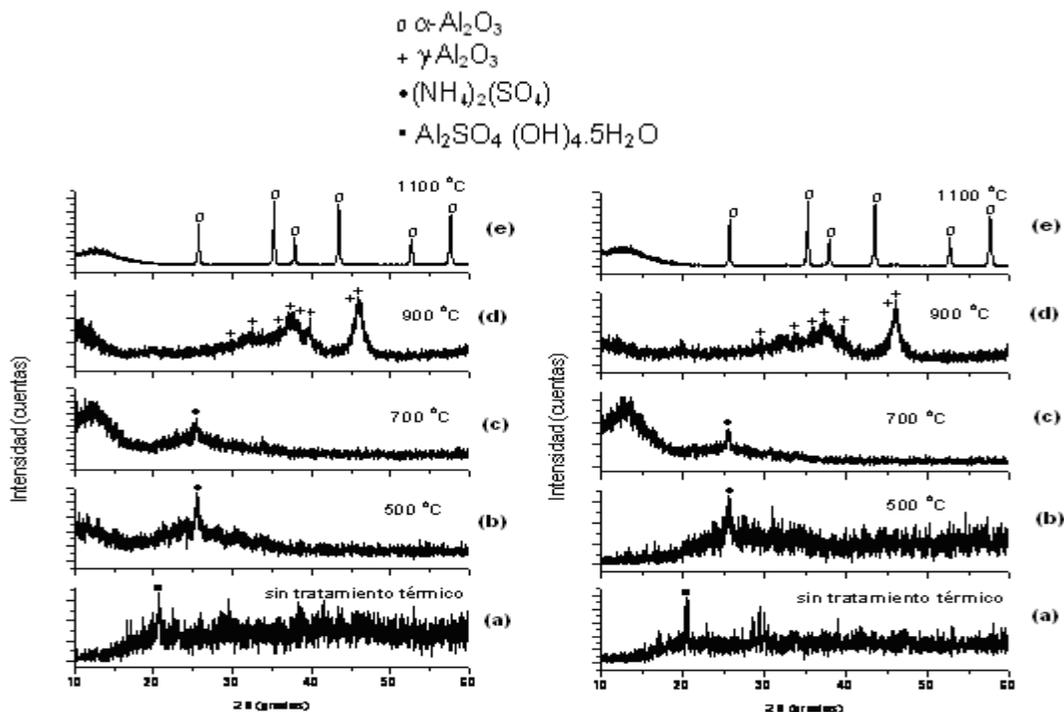


Figura 34

Figura 35

Las Figura 34 y Figura 35 muestran los difracto gramas de DRX correspondientes a la fase sólida del primer, y tercer lavado en etanol, de la suspensión 0.3M de sulfato de aluminio obtenida a pH 5.45 y de las muestras tratadas térmicamente.

Observando las figuras 34 y 35, se puede ver que las fases presentan un alto grado de amorfización. Las muestras sin tratamiento termico presentan un pico intenso que se puede atribuir al SBA. Al tratarlas a 500° C se presenta $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, este persiste hasta los 700° C y sólo se logra eliminar haciendo un tratamiento a 900° C. A esta temperatura se observa que la única fase cristalina presente es la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual se transforma totalmente en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a los 1100° C.

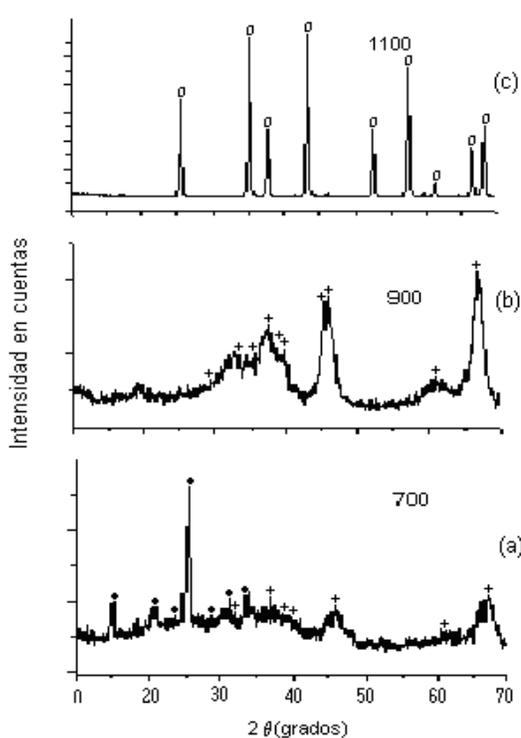
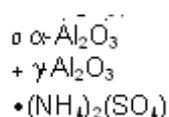


Figura 36

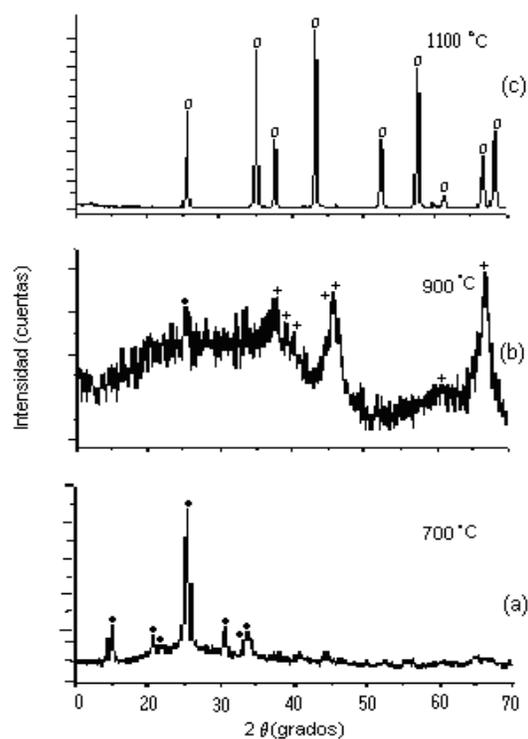


Figura 37

Figura 36 y Figura 37 Difractogramas de DRX correspondientes a la fase sólida del primer y tercer lavado en etanol sólidos obtenidos de una suspensión 0.3M de sulfato de aluminio a pH 9.98; dichas muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos (a)700° C, (b) 900° C, y (c). 1100° C

Las figuras 36 y 37, corresponden a los difractogramas de muestras sólidas del sistema $Al_2(SO_4)_3$ 0.3M obtenidas a un pH de 9.98 y lavadas una vez (figura 36) y tres veces (figura 37) con etanol. Se puede observar que $(NH_4)_2SO_4$ sigue presente en las muestras lavadas y está presente aun en las muestras a las que se les ha realizado tratamiento térmico a $700^\circ C$, Este sulfato de amonio al igual que en las muestras obtenidas a un pH de 5.45, se elimina al realizar un tratamiento a $900^\circ C$ donde se observa que la $\gamma-Al_2O_3$; es la fase cristalina más importante la cual se transforma totalmente en $\alpha-Al_2O_3$ a los $1100^\circ C$.

Con base en los difractogramas anteriores se elaboró la tabla 11 donde se resumen las transformaciones de fase que ocurren en las muestras obtenidas del sistema con concentración 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$ para, diferentes valores de pH, varios lavados con etanol y tratadas térmicamente

Tabla 11 Resultados del estudio de DRX realizados a muestras sólidas del primer y tercer lavado en etanol sólidos obtenidos, de una suspensión de sulfato de aluminio 0.3M a diferentes valores de pH y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas (los datos fueron tomados de los difractogramas de las figuras 33-36).

Muestra 0.3 M	Lavados en etanol	Sin tratamiento	500° C	700° C	900° C	1100° C
pH 5.45	Primer lavado	Al_2SO_4 $(OH)_4.5H_2O$ SBA PDF 320027	$(NH_4)_2SO_4$ PDF 46-1212	$(NH_4)_2SO_4$ PDF 46-1212	$\gamma-Al_2O_3$ PDF 48-367	$\alpha-Al_2O_3$ PDF 76-144
	Tercer Lavado	Al_2SO_4 $(OH)_4.5H_2O$ SBA PDF 320027	$(NH_4)_2SO_4$ PDF 46-1212	$(NH_4)_2SO_4$ PDF 46-1212	$\gamma-Al_2O_3$ PDF 48-367	$\alpha-Al_2O_3$ PDF 76-144
pH 9.98	Primer lavado	-----	-----	$(NH_4)_2SO_4$ PDF 46-1212 $\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$ PDF 48-367	$\alpha-Al_2O_3$ PDF 76-144
	Tercer Lavado	-----	-----	$(NH_4)_2SO_4$ PDF 46-1212	$\gamma-Al_2O_3$ PDF 48-367	$\alpha-Al_2O_3$ PDF 76-144

6.5.2.2 Uso del agua como solvente

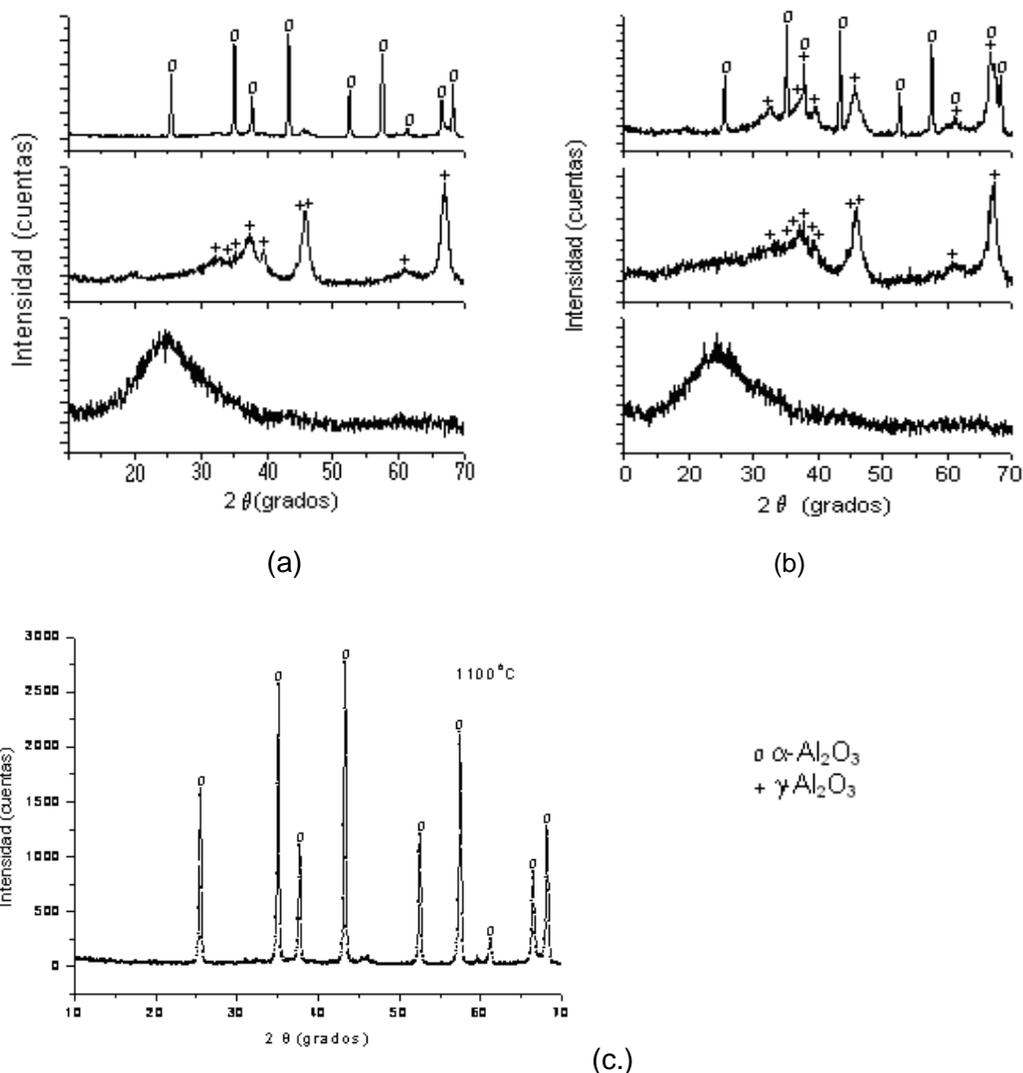


Figura 38 Difractogramas correspondientes a muestras sólidas del sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1M- NH_4OH - H_2O , pH 5.54, sometidas a procesos de lavado con agua y posteriormente tratadas térmicamente dos horas: (a) lavado una vez en agua, (b) tres lavados en agua, y (c) lavado en agua en rotavapor .

La suspensión coloidal con una concentración 0.1M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, obtenida a un valor de pH de 5.54, se sometió a varios procesos de lavado en agua. El efecto del lavado en agua sobre la transformación de la fase sólida, se indica en la figura 38, la figura 38(a) corresponde al primer lavado y la figura 38(b) al tercer lavado. Se observa una evolución similar de las fases cristalinas.

Las muestras tratadas a 700° C son amorfas. Al tratar los sólidos a una temperatura de 900° C, la fase cristalina presente es la γ -Al₂O₃, en ambas muestras (figura 38(a) y 38(b)), la cual se transforma en α -Al₂O₃ a los 1100° C, mientras que la muestra a la que solo se le efectuó tres lavados, y se trató a una temperatura de 1100° C, presenta una mezcla de γ -Al₂O₃ y α -Al₂O₃. Por otro lado, cuando la muestra se somete a un tercer lavado con agua, pero se elimina el solvente utilizado en el rotavapor y luego se trata a 1100° C, (figura 37(c)), se obtiene como única fase la α -Al₂O₃.

Tomando un sistema con una concentración 0.1M de Al₂(SO₄)₃, llevándolo a un valor de pH de 10.47 y luego sometiendo a varios procesos de lavado en agua, ocurren en ellas las transformaciones de fase sólida que se indican en las figuras 39, correspondientes a muestras lavadas una vez (figura 39.a) y tres veces en agua (figura 39.b). En ellas se observa una evolución diferente de las fases cristalinas al ser sometidas a tratamiento térmico a una temperatura de 700° C: la muestra que tiene un solo lavado es esencialmente amorfa, y la que se ha sometido a tres lavados presenta como fase principal γ -Al₂O₃. Al realizarle a estas muestras un tratamiento térmico a 900° C, el sólido de la que tiene un solo lavado presenta γ -Al₂O₃ como fase principal. Al realizar el tratamiento térmico de las muestras a 1100° C, la muestra sólida del primer lavado cristaliza casi totalmente en α -Al₂O₃, con pequeño porcentaje de γ -Al₂O₃, mientras que, la muestra del tercer lavado presenta diversas fases cristalinas; γ -Al₂O₃ (PDF 48-367), δ -Al₂O₃ (PDF 46-1215) y θ -Al₂O₃ (PDF 23-1009).

Tabla 12 Resultados del estudio de DRX realizados a muestras sólidas del primer y tercer lavado en agua, de una suspensión de sulfato de aluminio 0.1M obtenido a diferentes pH, tratadas térmicamente (los datos fueron tomados de los difractogramas de la figuras 38-39).

Muestra 0.1 M	Lavados en agua	700° C	900° C	1100° C
pH 5.45	Primer lavado	Amorfa	γ -Al ₂ O ₃ PDF 48-367	α -Al ₂ O ₃ PDF 76-144
	Tercer lavado	Amorfa	γ -Al ₂ O ₃ PDF 48-367	γ -Al ₂ O ₃ PDF 48-367 α -Al ₂ O ₃ PDF 76-144
		Secado en rotavapor		
pH 10.47	Primer lavado	Amorfa	γ -Al ₂ O ₃ PDF 48-367	α -Al ₂ O ₃ PDF 76-144
	Tercer lavado	γ -Al ₂ O ₃ PDF 48-367	γ -Al ₂ O ₃ PDF 48-367	γ -Al ₂ O ₃ PDF 48-367, δ -Al ₂ O ₃ PDF 46-1215 θ -Al ₂ O ₃ PDF 23-1009

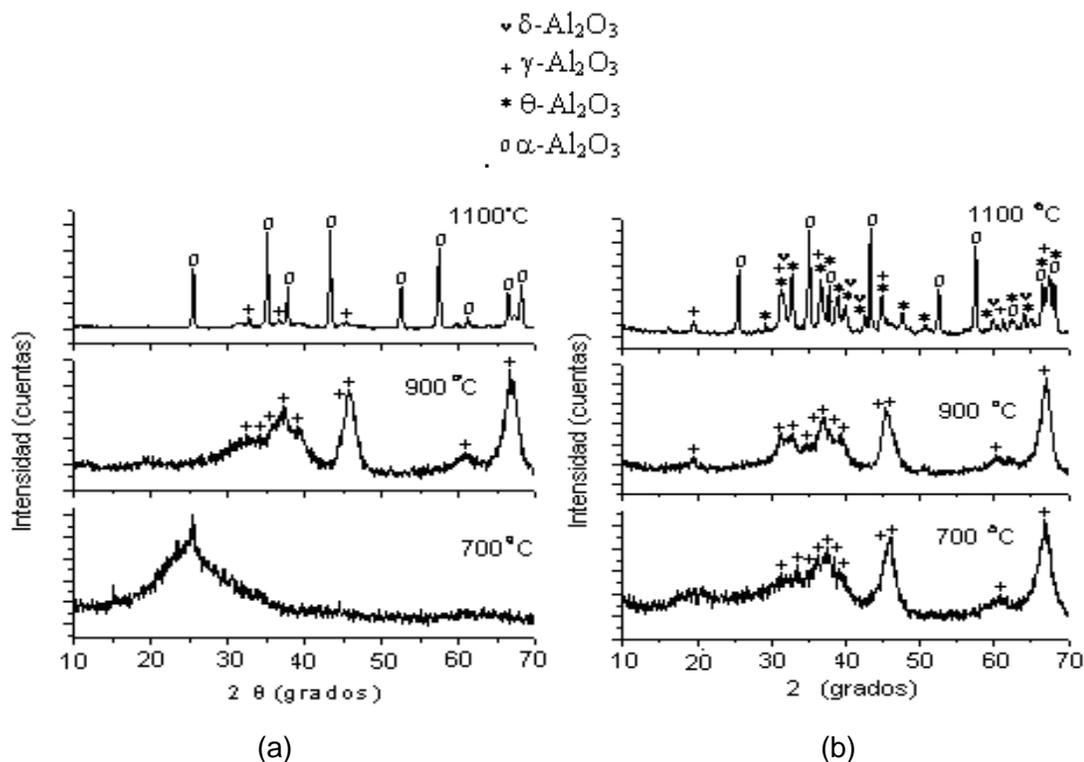


Figura 39 Difractogramas correspondientes a muestras sólidas del sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1M- NH_4OH - H_2O , pH 10.47, sometidas a lavados en agua y posteriores tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (2 horas): (a) un lavado en agua, y (b) tres lavados en agua.

De manera similar, la suspensión coloidal 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$, obtenida a un valor de pH de 5.54, se sometió a varios procesos de lavado en agua con posterior tratamiento térmico; presentando las transformaciones de fase sólida indicadas en la figura 40. La figura 40.(a) corresponde al sólido obtenido del primer lavado y tratado a las temperaturas indicadas, y la figura 40(b) al sólido obtenido del tercer lavado y sometido, también, a diferentes tratamientos térmicos.

La evolución de las fases cristalinas para estas dos muestras es similar. Las muestras sólidas son amorfas aun a los $700^\circ C$. Al tratarlas a $900^\circ C$, las dos muestras presentan como única fase la $\gamma-Al_2O_3$, la cual se convierte totalmente en $\alpha-Al_2O_3$ cuando se tratan térmicamente a $1100^\circ C$.

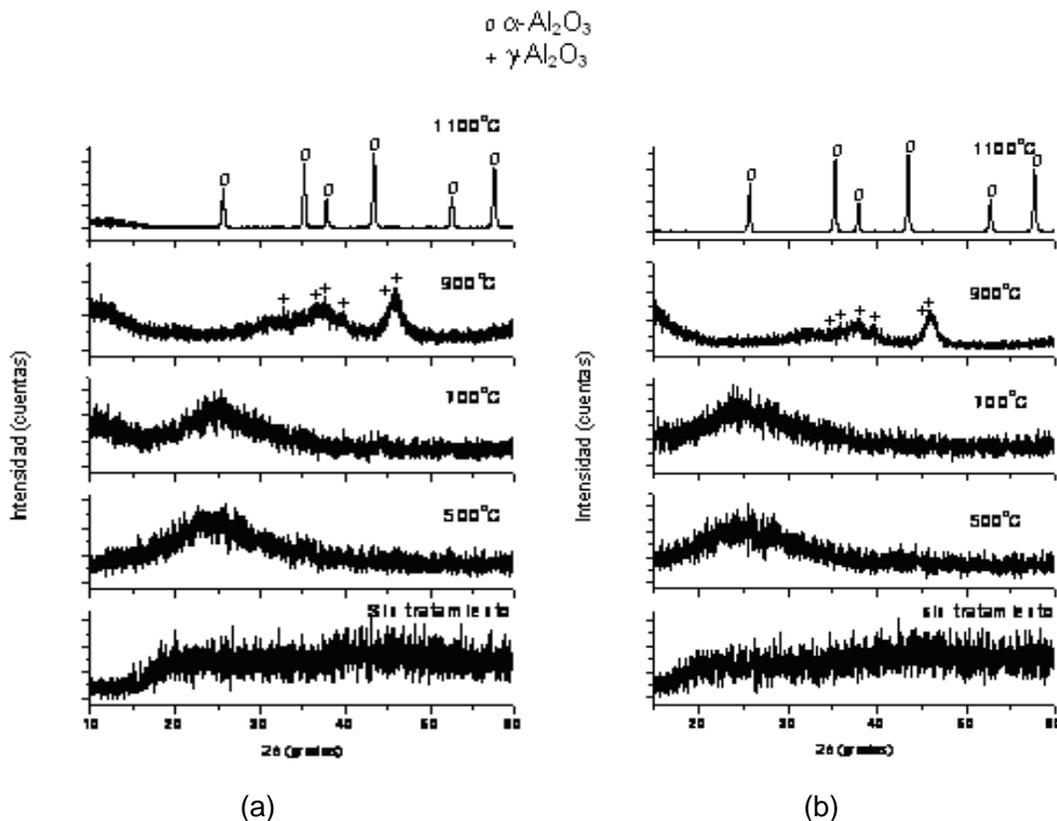


Figura 40 Difractogramas correspondientes a muestras sólidas del sistema $Al_2(SO_4)_3$ 0.3M- NH_4OH-H_2O , pH 5.45, sometidas a procesos de lavado en agua y posteriormente tratadas a diferentes temperaturas (2 horas): (a) un lavado en agua, y (b) tres lavados en agua

Manteniendo constante la concentración, y llevando el pH de la solución inicial hasta un valor de 9.59, para luego someterlas a procesos de lavado similares a los realizados a las muestras anteriores, se presentan en el sólido las transformaciones de fase que se indican en la figura 41. Las muestras analizadas presentan una notable diferencia. Cuando se someten a tratamiento térmico de 700° C; en el sólido resultante del primer lavado coexisten la fase γ -Al₂O₃ y el sulfato de aluminio, mientras la muestra que ha sido sometida a un tercer lavado es amorfa. Al tratar las muestras a 900° C, se presenta como única fase cristalina la γ -Al₂O₃, la cual se convierte totalmente a α -Al₂O₃ cuando el tratamiento térmico se realiza a 1100° C.

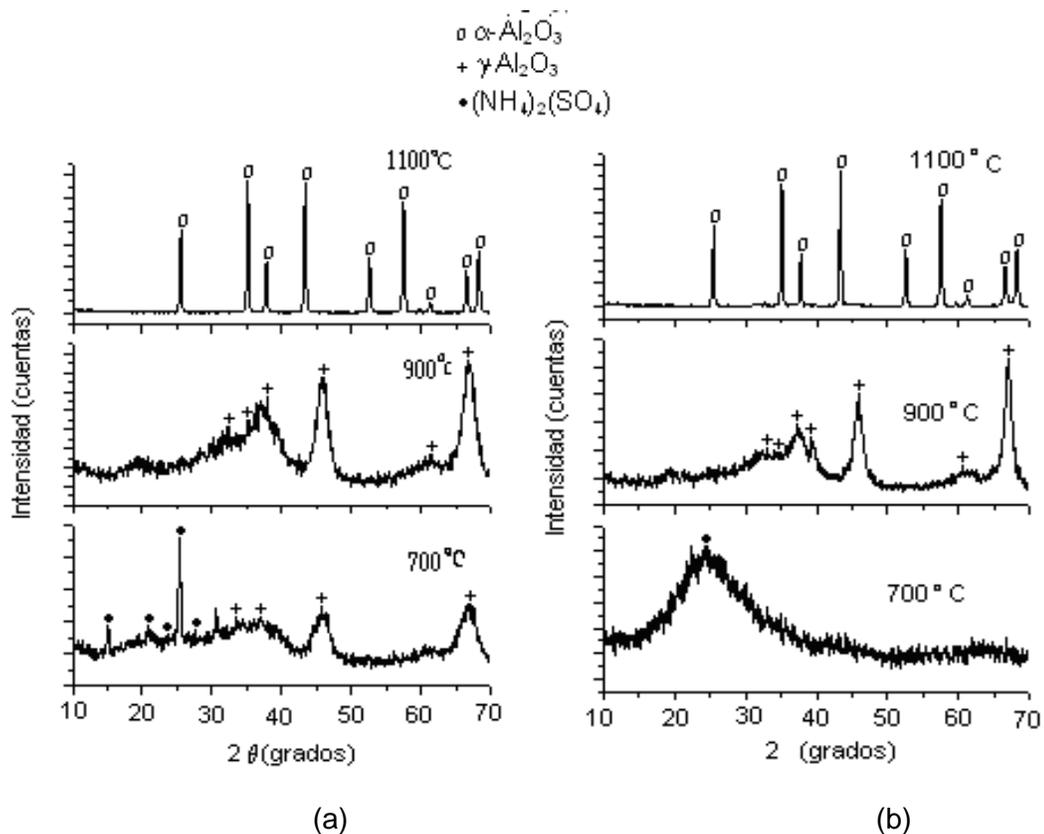


Figura 41 Difractogramas correspondientes a muestras sólidas del sistema Al₂(SO₄)₃ 0.3M- NH₄OH-H₂O, pH 9.98 sometidas procesos de lavado con agua y posteriormente tratadas a diferentes temperaturas (2 horas): (a) un lavado en agua, y (b) tres lavados en agua

Tabla 13 Tranformaciones de fase que se presenta en las muestras sólidas obtenidas del sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.3M- $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$, a diferentes valores de pH sometidas a lavado con agua a diferentes tratamientos termicos. (los datos fueron tomados de los difractogramas de las figuras 39-40)

Muestra 0.3 M	Lavados en agua	Sin tratamiento	500° C	700° C	900° C	1100° C
pH 5.45	Primer lavado	Amorfa	Amorfa	Amorfa	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ PDF 48-367	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ PDF 76-144
	Tercer lavado	Amorfa	Amorfa	Amorfa	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ PDF 48-367	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ PDF 76-144
pH 9.98	Primer lavado	-----	-----	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ PDF 46-1212 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ PDF 48-367	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ PDF 48-367	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ PDF 76-144
	Tercer lavado	-----	-----	Amorfa	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ PDF 48-367	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ PDF 76-144

6.5.3 Efecto del lavado con agua de la suspensión de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M

Con el fin de modificar la morfología y el tamaño de las partículas y determinar si se pueden presentar transformaciones de fase en el sistema durante el lavado la suspensión coloidal del sistema con nitrato de aluminio fue sometida a varios procesos de lavado en agua. Para determinar el efecto de estos procesos sobre la evolución de las fases cristalinas presentes en la muestra, se utilizó DRX.

La figura 42 muestra los difractogramas de DRX correspondientes a la fase sólida obtenida al filtrar la suspensión coloidal de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M a pH 6.42 y la del tercer lavado en agua, además se indican los difractogramas de los sólidos que fueron sometidas a tratamientos térmicos durante 2 horas a las temperaturas allí indicadas.

En el difractograma de la figura 42(a) muestra a Temperatura ambiente sin lavados, es evidente la presencia como principal fase cristalina de nitrato de

amonio $[(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)]$ (PDF 830520). Al someter la muestra a un proceso de tres lavado con agua se amorfiza la estructura de la misma. Aunque se podría pensar inicialmente que con el lavado con agua se eliminan los iones nitratos, los espectros de FTIR de estas muestras (Figura 25.a) indica que aún están presentes en el sistema, lo que lleva a considerar que el proceso de lavado en agua desordena la estructura cristalina de la muestra pero no “elimina” los iones nitrato. Por otro lado, al tratar térmicamente la muestra a 900°C durante 2 horas se observa la formación de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, un tratamiento posterior a 1050°C permite la formación de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ muy bien cristalizada reduciéndose en 50°C la obtención de la misma, que en comparación con las muestras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidas en el sistema sulfato de aluminio se obtiene $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1100°C (y no siempre ya que las condiciones del proceso influyen en la obtención de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como fase única).

Manteniendo constante la concentración, y variando el pH de la solución hasta un valor de 9.5, para luego someter la fase sólida a procesos de lavado similares a los realizados a las muestras anteriores, las transformaciones de fase que ocurren en el sólido se indican en la figura 41 (b). La muestra sólida sin lavado, y sin tratamiento térmico, presenta como fase cristalina única el $[(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)]$. Cuando se somete a tres lavados con agua, este polvo cerámico se obtiene como fase cristalina representativa un hidroxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ como lo son la gibsita y la bayerita y un oxihidroxido de aluminio $\text{AlO}(\text{OH})$ (PDF 83-2256, 74-1119, 83-1506 respectivamente) y un tratamiento térmico a 900°C muestra la coexistencia de las fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 48-367), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 46-1215), $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 23-1009), y un tratamiento a 1000°C durante dos horas no presenta cambio alguno en las fases formadas previamente a 900°C .

Con base en los resultados obtenidos por medio de los DRX de la figura 42 (a) es evidente que los procesos con tres lavados en agua permiten la amorfización del nitrato básico de aluminio, confiriendo mayor reactividad al sistema. Por otro lado. Cuando el tratamiento térmico se realiza a 1050°C , con un pH de 9.5 (figura 41 (b)) los procesos de lavado permiten la formación de un hidróxido de aluminio, y los tratamientos a 900°C y 1000°C no son suficientes para permitir la transformación de la fase $\gamma, \delta, \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

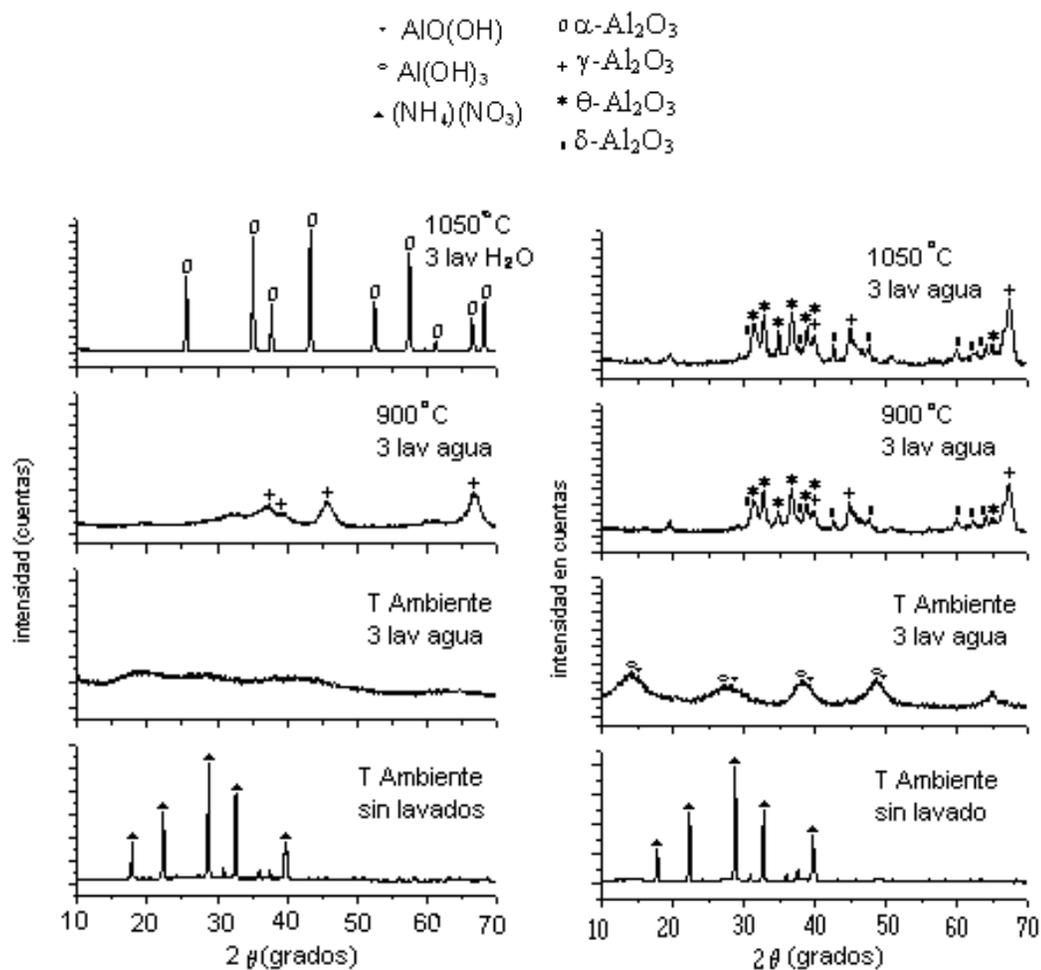


Figura 42(a)

Figura 42(b)

Figura 42 Difractogramas correspondientes a muestras sólidas del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M a pH (a) 6.42, (b) 9.5

6.6 Análisis térmico diferencial

6.6.1 Análisis térmico diferencial (ATD) Sistema $Al_2(SO_4)_3$ 0.1M

Para determinar las diferentes reacciones, transformaciones de fase y otros fenómenos que puedan ocurrir en muestras sólidas obtenidas de suspensiones coloidales de $Al_2(SO_4)_3$ sometidas a tres etapas de lavado, (tanto con agua como con etanol), al tratarlas térmicamente, se utilizó ATD y TG. Las muestras elegidas fueron:

- 0.1M de $Al_2(SO_4)_3$ a pH 5.53, tercer lavado en etanol y secado en rotavapor (M_1).
- 0.1M de $Al_2(SO_4)_3$ a pH 9.63, tercer lavado en etanol (M_2).
- 0.1M de $Al_2(SO_4)_3$ a pH 5.5, tercer lavado en agua y secado en rotavapor (M_3).
- 0.1M de $Al_2(SO_4)_3$ a pH 9.63, tercer lavado en agua y secado en rotavapor (M_4).

En la figura 43 se muestran las curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra M_1 . El primer pico endotérmico a $167.9^\circ C$ que involucra pérdida de masa, corresponde al desprendimiento del agua adsorbida por el sólido. El segundo pico endotérmico a $304^\circ C$ que también involucra pérdida de masa, da información sobre la liberación del agua de hidratación y la eliminación de una cierta cantidad de NH_3 , correspondiente a las sales de amonio presentes en el sólido. El primer pico exotérmico a $408^\circ C$ con imperceptible pérdida de masa, corresponde a la formación del $Al(NH_4)(SO_4)_2$ como resultado de la reacción del aluminio, el NH_4^+ y el SO_4^{2-} , con desprendimiento de NH_3 . El pico a $500.7^\circ C$, asociado a un proceso exotérmico, debe dar información sobre la conformación de un compuesto de aluminio como consecuencia de

la descomposición de los compuestos de amonio; el compuesto obtenido corresponde a un sulfato básico de aluminio o a un sulfato de aluminio. Los picos endotérmicos a 875.8° C y a 957.2° C, que involucran pérdida de masa, corresponden a la descomposición del sulfato básico de aluminio. Por último, el pico exotérmico a 1199° C, sin pérdida de masa, corresponde a la transformación $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

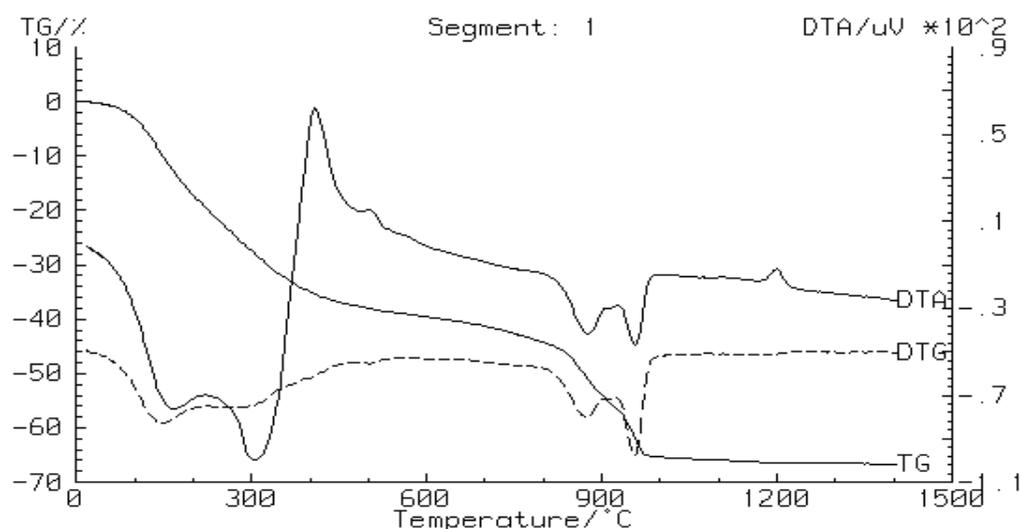


Figura 43 Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra sólida obtenida del sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, pH 5.53 y que fue sometida a tres lavados con etanol.

Como soporte de lo afirmado en el párrafo anterior se utilizó DRX como técnica complementaria al ATD/TG. En la figura 44 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras M_1 sometidas a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. En el difractograma de la muestra tratada a 220° C, son evidentes los picos correspondientes al $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y al $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. En la muestra a 350° C aparecen pequeños picos de $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$. En el difractograma de la muestra tratada a 450° C se evidencia la presencia del compuesto de $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ que surge por la transformación del sulfato amoniacal de aluminio por acomodación de los

iones Al^{3+} - NH_4^+ - SO_4^{2-} . A $550^\circ C$ aparecen algunos picos de sulfato básico de aluminio y a $900^\circ C$ se observan los correspondientes a la γ - Al_2O_3 .

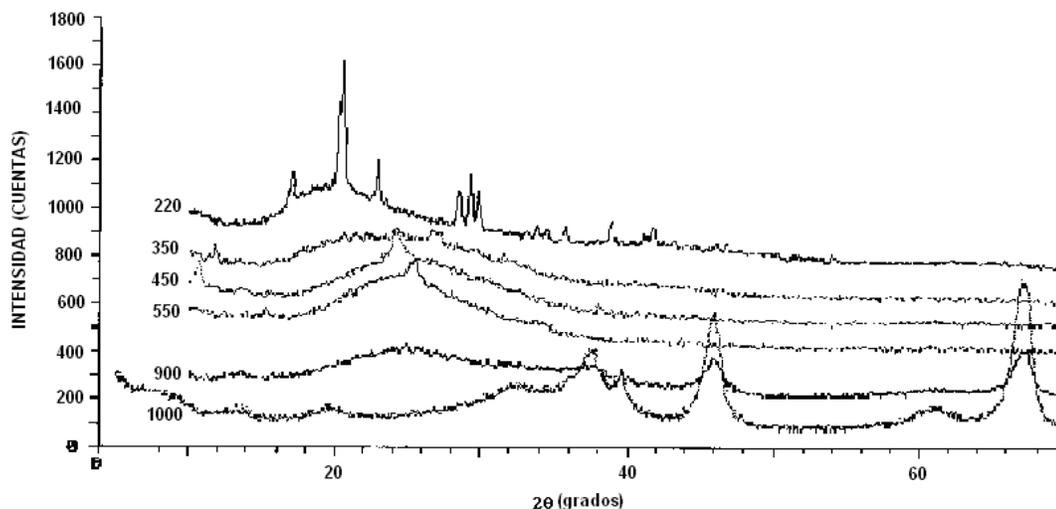


Figura 44 Diffractogramas de la muestra sólida M1 sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

En la **Tabla 14** se presenta un resumen de la evolución de la muestra M₁ sometida a tratamiento térmico indicando las reacciones más importantes y el pH de la suspensión al dispersar el sólido obtenido del tratamiento en agua.

T (° C)	pH	Comentario
220	>5	Se va eliminando algo de NH_4^+ y comienza la acidificación
350	4 - 4.5	
450	3.5	A $450^\circ C$ no existe más amonio y toma el pH del $Al_2(SO_4)_3$
550	3.5	Va desapareciendo el $Al_2(SO_4)_3$
800	4	
850	4 - 4.5	Sigue desapareciendo el $Al_2(SO_4)_3$
900	>5	No existe más $Al_2(SO_4)_3$
1000	>5	

En la figura 45 se muestran los resultados ATD/TG de la muestra M₂. El primer pico endotérmico a 153.4°C, que involucra pérdida de masa, corresponde a la liberación de agua adsorbida. El pico endotérmico a 264.9° C con pérdida de masa, indica la descomposición de los hidratos de un amorfo. El pico exotérmico a 352.2° C con imperceptible pérdida de masa, puede indicar un reacomodamiento de los iones Al , NH_4^+ y SO_4^- modificando las distancias interatómicas promedio entre ellos y favoreciendo la conformación de una estructura más ordenada. El cuarto pico a 740.3° C, corresponde a un proceso endotérmico, que indica como se verá más adelante con el estudio de difracción de rayos x, la formación de $\gamma-Al_2O_3$. Los siguientes picos endotérmicos a 896,0 °C y 929.5° C, corresponden a la liberación de SO_4^{2-} y por lo tanto a la descomposición de los sulfatos aún presentes en la muestra. El último pico es exotérmico, a 1220° C, da información sobre la transformación de $\gamma-Al_2O_3$ en $\alpha-Al_2O_3$.

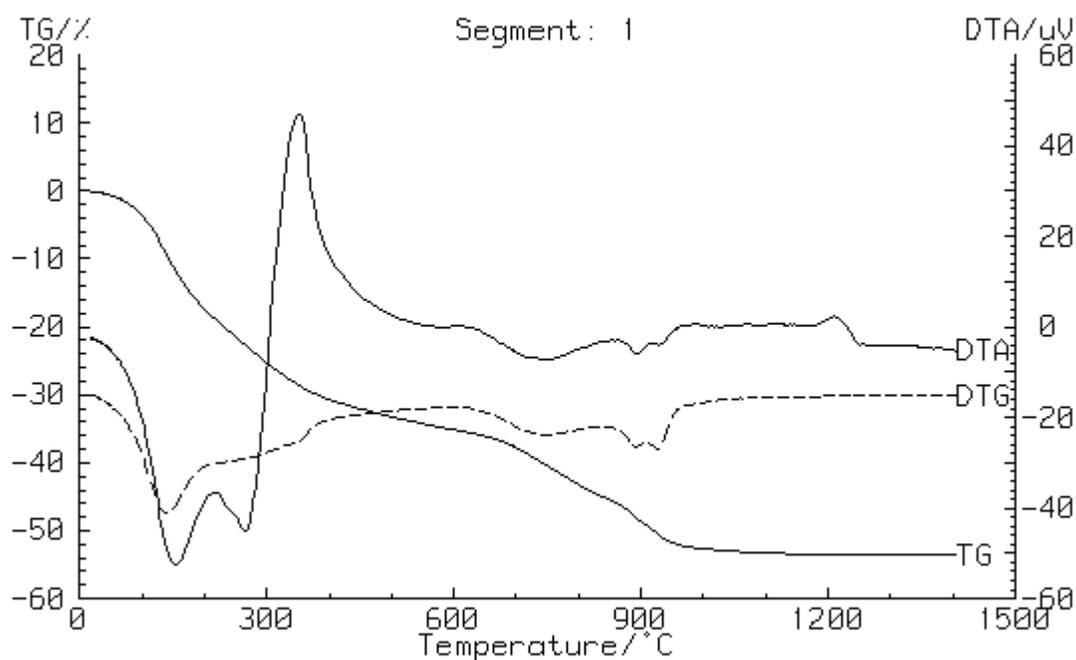


Figura 45 Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra sólida obtenida del sistema $Al_2(SO_4)_3-NH_4OH-H_2O$, pH 9.63 y que fue sometida a tres lavados con etanol.

En la figura 46 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra M_2 tratadas a diferentes temperaturas durante muy poco tiempo. En el difractograma de la muestra tratada a 210°C los picos anchos que hacen prever la existencia de pseudoestructuras de tri y mono hidratos de aluminio; no se observan picos de compuestos de sulfato. A 300°C , luego del segundo pico endotérmico, comienza la descomposición de los hidratos del gel amorfo. Se observa, además, el corrimiento a mayor ángulo de la banda centrada en aproximadamente $2\theta=7,8^\circ$ la cual se ubica al final a $2\theta=9^\circ$, indicando que la pérdida de agua acerca los planos pseudocristalinos. A 500°C luego del pico exotérmico, aparecen bandas más anchas y menos intensas que se desplazan con relación a las que estaban. Por ejemplo, la banda ancha que estaba en $2\theta=28^\circ$ a 210°C parece desplazada a $2\theta=26^\circ$ y la que estaba en $2\theta=17^\circ$ pasa a $2\theta=21^\circ$, indicando un reacomodamiento de las distancias interatómicas promedio. A 850°C , comienza la aparición de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual cristaliza completamente a 900°C .

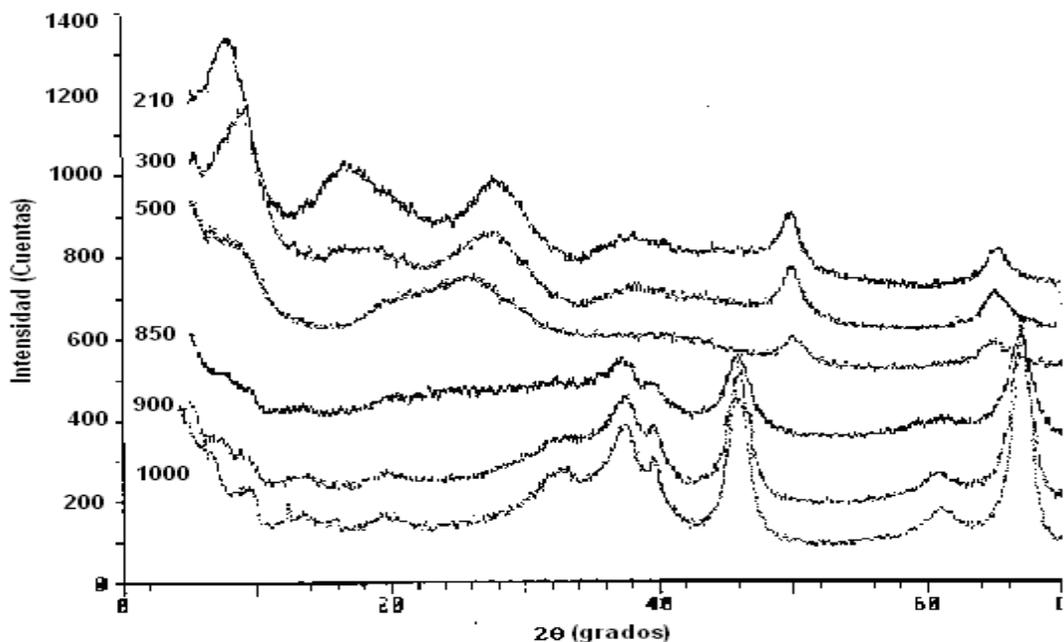


Figura 46 Difractogramas de la muestra sólida M_2 sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

En la **Tabla 15** se presenta un resumen de la evolución de la muestra M₂ tratada térmicamente; allí se indican las reacciones más importantes que ocurren en la muestra y el pH de la solución al dispersar el sólido obtenido a esta temperatura.

T (° C)	pH	Comentario
210	>5	No se observa presencia de sulfatos
300	≈ 4.5	Aparición de sulfato de aluminio amorfo, con algo de NH_4^-
500	≈ 4	Liberación de NH_4^-
850	>5	Desaparición total del $Al_2(SO_4)_3$
900	>5	
1000	>5	

Las curvas de ATD/TG de la muestra M₃, se ilustran en la figura 47. El primer pico, endotérmico a 157.5 °C, con una importante pérdida de masa, está asociado a la eliminación de amoníaco y agua adsorbida sobre los geles. En el segundo pico endotérmico, a 281.7°C que involucra una importante pérdida de masa, da información sobre la liberación de agua retenida en los geles más fuertemente. El pico exotérmico a 342,4 °C, que no presentó pérdida de masa, a través de medición de pH y difracción de rayos-x se deduce que hay formación de sales ácidas de sulfato de aluminio. Luego se observa una pequeña banda exotérmica centrada en ~420 °C, sin pérdida de masa, que puede corresponder a la formación del compuesto $NH_4Al(SO_4)_2$ y posiblemente a la del $Al_2(SO_4)_3$ amorfo. A 882,4° C se presenta un pico endotérmico, que involucra una pequeña pérdida de masa, indicando desprendimiento de SO_4^{2-} proceso asociado a la descomposición del $Al_2(SO_4)_3$ amorfo antes mencionado. El pico endotérmico a 918 °C que involucra una pérdida de masa importante, indicaría la descomposición completa de todos los compuestos de sulfato de aluminio; los estudios de difracción de rayos-x muestra la aparición de la γ -alúmina a estas temperaturas.

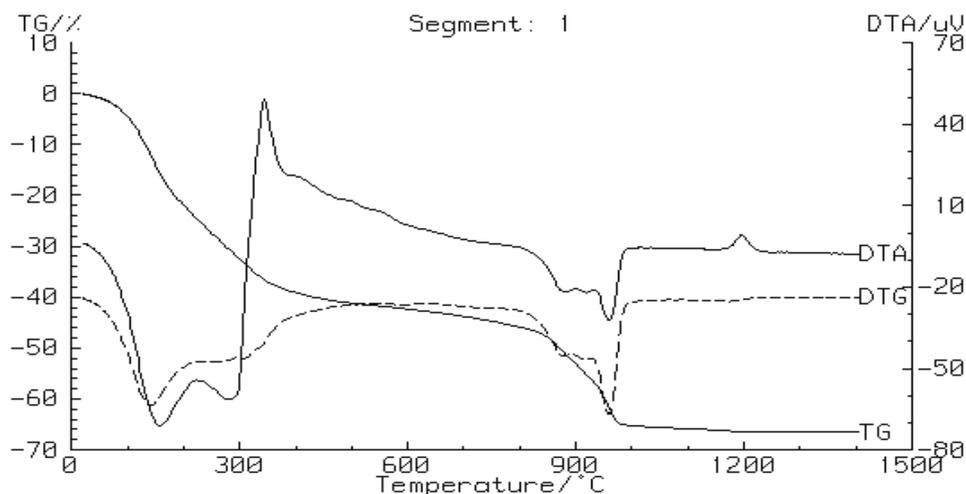


Figura 47 Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra sólida obtenida del sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, pH 5.5 y sometida a tres procesos de lavados con agua en rotavapor.

La figura 48 muestra los difractogramas de rayos-x correspondientes a la evolución de fases de la muestra M_3 con la temperatura. A 220 °C aparecen algunos picos pequeños correspondientes al trihidrato Gibbsita (PDF. 7-324 y 12-460) producido por la cristalización de pseudo-amorfos con bandas centradas en la región de los trihidratos. A 310 °C empiezan a desplazarse el pico ancho centrado en aproximadamente $\sim 19,5^\circ$ hacia mayores valores de 2θ (menores espaciados), disminuyendo su intensidad. A 370 °C aparece una gran “banda”, centrada en aproximadamente $2\theta=24,5^\circ$, que no corresponde con ninguna alúmina ni hidrato. A 450 °C se consolida la posición tomada de la “banda” antes mencionada aparece un pequeño pico que corresponde al $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ (PDF. 23-1), A la temperatura de 900 °C sigue estando presente la banda centrada en $24,5^\circ$ y comienzan a aparecer los picos de la γ -alúmina; desaparece el pico del $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$. A 940 °C desaparece la “banda” centrada en $24,5^\circ$ y son evidentes los picos de la γ -alúmina; a 1000°C, no se observan diferencias respecto al difractograma de la muestra tratada a 940 °C.

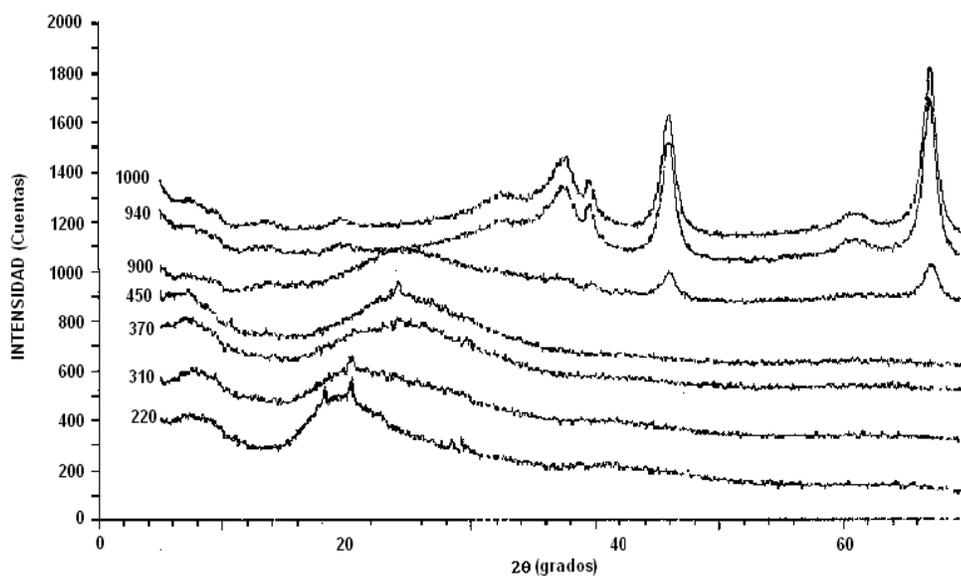


figura 48 Difractogramas de la muestra sólida M₂ sometidas a diferentes tratamientos térmicos

En la **Tabla 16** se presenta un resumen de la evolución de la muestra M₃ tratada térmicamente; allí se indican las reacciones más importantes que ocurren en la muestra y el pH de la solución al dispersar el sólido obtenido a esta temperatura.

T (° C)	pH	Comentario
220	>5	No se observa presencia de sulfatos
310	>5	
370	4	Liberación de NH_4^-
450	3.5	Presencia de $NH_4Al(SO_4)_2$
900	4.5	Descomposición de sulfato de aluminio amorfo anterior
940	>5	Desaparición total del $Al_2(SO_4)_3$
1000	>5	

En la figura 49 se muestran los resultados ATD/TG de la muestra M₄. El primer pico endotérmico a 151.9° C, con pérdida de masa, corresponde a la eliminación de agua de los geles. El segundo pico endotérmico a 312.2° C,

que también presenta pérdida de masa, según el análisis de difracción de rayos-x debe dar información de la eliminación de los trihidratos de aluminio.

El siguiente pico endotérmico a 430.4°C, con poca pérdida de masa, debe corresponder a la deshidratación de los monohidratos pseudocristalinos. Luego se presenta una “banda” endotérmica ancha y poco intensa, la desaparición que da información sobre la Boehmita. A 974° C se presenta un pico endotérmico, asociado con una pequeña pérdida de masa, que puede corresponder a una transformación de fase de la alúmina.

En la figura 50 se observa la evolución de las fases cristalinas de la muestra M₄ con la temperatura. A 220° C el difractograma de rayos-x muestra picos de trihidratos cristalinos (Gibbsita y Bayerita) y “bandas” intensas centradas en la posición del monohidrato Boehmita. A 350° C desaparecen los picos de trihidratos, conservándose las bandas de monohidrato Boehmita.

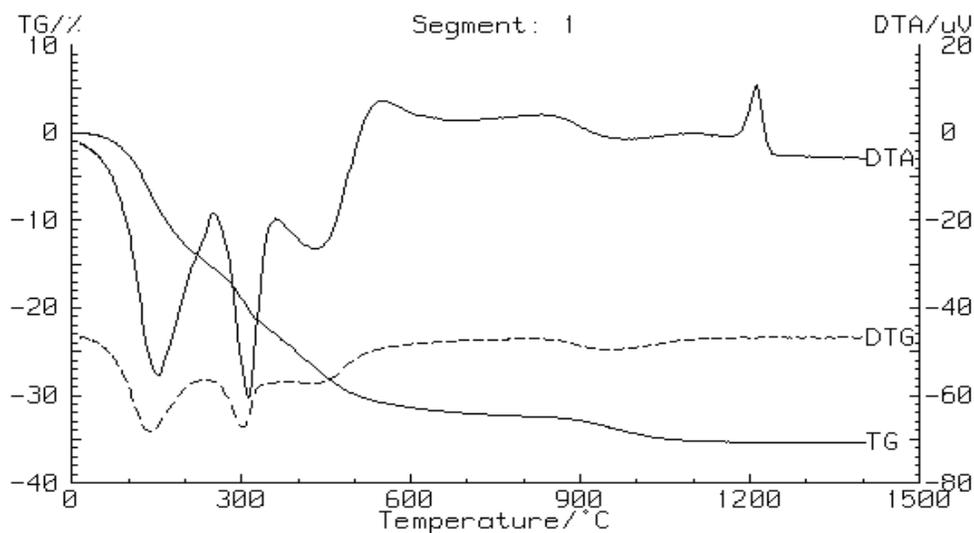


figura 49 Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra sólida obtenida del sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, pH 9.63 y sometida a tres procesos de lavados con agua en rotavapor.

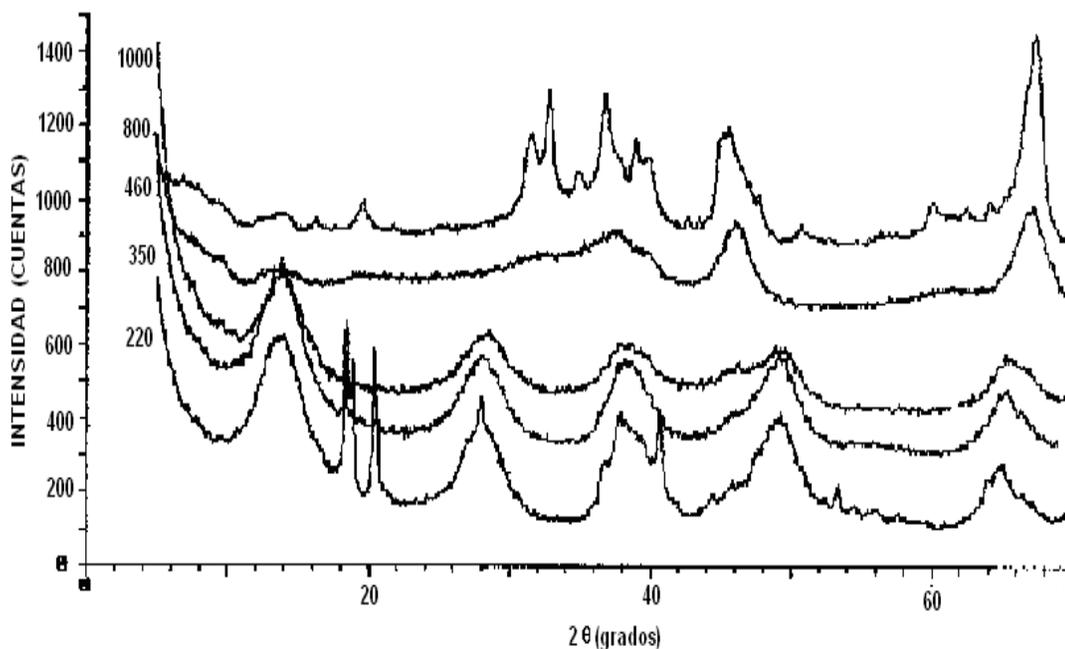


Figura 50 Difractogramas de la muestra sólida M₄ sometidas a diferentes tratamientos térmicos

A una temperatura de 460° C, disminuye la intensidad de las bandas de Boehmita, por deshidratación de los monohidratos pseudocristalinos, y comienzan a insinuarse pequeñas “bandas” centradas en aproximadamente 66.8°, 45.8°, 46° y 37.5° (de 2θ) que indican la posible formación de γ -Al₂O₃. A 800° C, aparecen los picos anchos de la γ -Al₂O₃. y a 1000° C los de las fases δ -alúmina y θ -alúmina.

En la Tabla 17 se presenta un resumen de la evolución de la muestra M₄ tratada térmicamente; allí se indican las reacciones más importantes que ocurren en la muestra y el pH de la solución al dispersar el sólido obtenido a esta temperatura.

T (° C)	pH	Comentario
220	>5	No existen sulfatos de aluminio o amónicoaluminicos
350		
460		
800		
1070		

6.6.2 Análisis térmico diferencial (ATD) de muestras sólidas del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M

Para determinar las diferentes reacciones, y transformaciones de fase y otros fenómenos que puede experimentar la fase sólida al tratarla térmicamente, se utilizó ATD y TG; las muestras se obtuvieron de suspensiones coloidales de nitrato de aluminio 0.1M precipitado con NH_4OH a diferentes valores de pH y muestras sometidas a tres etapas de lavado, en agua.: Para complementar este análisis se utilizó Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier. Las muestras que se estudiaron fueron

- 0.1M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a pH 6.2 (Muestra 1).
- 0.1M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a pH 9.5 (Muestra 2).
- 0.1M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a pH 9.5, tercer lavado en agua (Muestra 3).

En la figura 51 se ilustran las curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra 1. De acuerdo a la curva TG, la muestra presenta pérdida de peso en tres regiones: Una primera pérdida de 15.4% entre $\sim 50^\circ\text{C}$ y $\sim 200^\circ\text{C}$, una segunda, de 22.9% más pronunciada, entre $\sim 200^\circ\text{C}$ y $\sim 300^\circ\text{C}$ y la última pérdida de peso de un 12.9%, entre $\sim 300^\circ\text{C}$ y $\sim 500^\circ\text{C}$. La pérdida total de peso de la muestra es de un 51.2% del peso inicial.

El primer pico endotérmico en la curva de ATD, a $\sim 155^\circ\text{C}$, se puede asociar a la liberación de parte de agua y evaporación del NH_3 que involucran una pérdida de peso del 15.4%, Si se observa la figura 52 que corresponde a los FTIR de esta muestra a) sin tratamiento térmico ver sección 7.4.2, y tratadas térmicamente, a) 300°C , b) 400°C , c) 500°C y d) 600°C es evidente la banda ancha entre los $3550 - 3200\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a las vibraciones de tensión del O-H del agua, mientras que la banda a $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ confirmativa para el agua solo aparece en el FTIR de la figura 52 b) a 1643 cm^{-1} , lo anterior indica que la muestra obtenida sigue siendo higroscópica pese a los

tratamientos térmicos, esto se confirma con las observaciones físicas ya que la muestra tiende a acumularse en terrones aunque sea macerada. Por otro lado esta banda ancha también tendría información sobre bandas solapadas correspondientes a la formación del enlace Al-OH (M-OH) dado que el OH de este tipo de enlace absorbe a $3500-3200\text{ cm}^{-1}$, y la flexión Al-OH (M-OH) a 1100 y 969 cm^{-1} .⁴¹

Luego se presenta un pico exotérmico a $\sim 287^\circ\text{ C}$ que se puede asociar a la descomposición del NH_4NO_3 con desprendimiento de NO_3^- y NH_3 y posible formación de una fase de hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ u oxihidróxido de aluminio AlOOH ⁴⁴. La formación de un hidróxido de aluminio y eliminación de NO_3^- se puede explicar por medio del espectro FTIR figura 51 a) y b) correspondiente a esta muestra, ya que la banda a 825 cm^{-1} característica del NO_3^- desaparece al tratar la muestra a 300° C y aparecen las bandas características del $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ a 615 cm^{-1} (ν_1) y 720 cm^{-1} (ν_3). Por otro lado la formación del oxihidróxido de aluminio también se encuentra justificada en los espectros FTIR de la figura 51 b) dado el ancho de la banda a 615 cm^{-1} , en el cual estarían solapadas las bandas características del enlace Al-O-Al angular a 570 cm^{-1} , O-O superoxo a 1075 cm^{-1} - 1195 cm^{-1} . Asociado a este pico exotérmico hay una pérdida de peso mayor a la anterior, del 22.9%, y que ocurre en un corto rango de temperatura.

El último pico endotérmico a $\sim 442^\circ\text{ C}$ y bastante ancho, involucra una pérdida de peso del 12.9%, entre $\sim 300^\circ\text{ C}$ y 490° C , y debe corresponder a la transformación del oxi-hidróxido de aluminio previamente formado, a un óxido de aluminio y la eliminación total del NO_3^- presente en la muestra. Esto se sustenta por medio de los espectros FTIR de la figura 51 c) y d) en los cuales desaparece la banda fuerte e intensa a 1126 cm^{-1} atribuida al nitrato de amonio presente aún en la muestra tratada a 300° C , y aumento de las bandas a bajas longitudes de onda justificando la presencia de especies

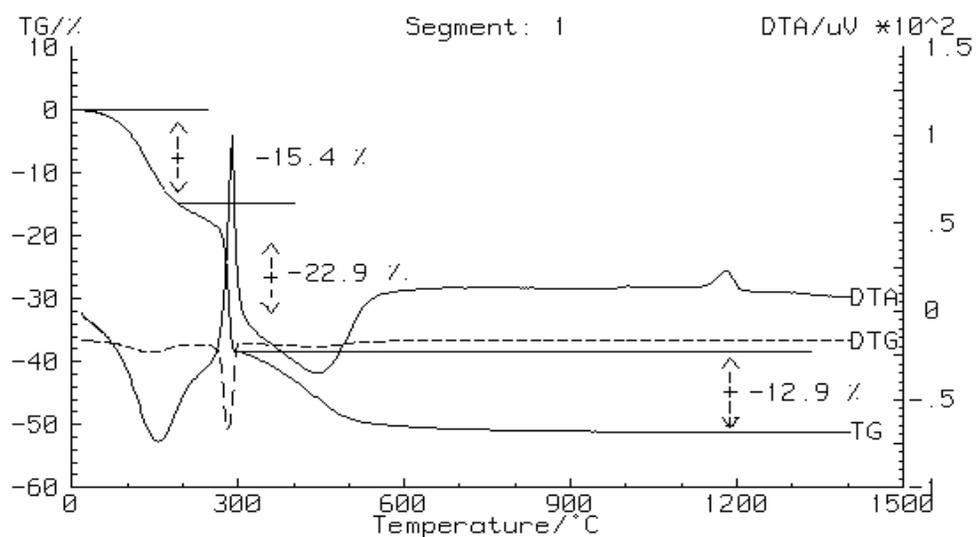


Figura 51 Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra sólida obtenida del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0.1\text{MNH}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a pH 6.2

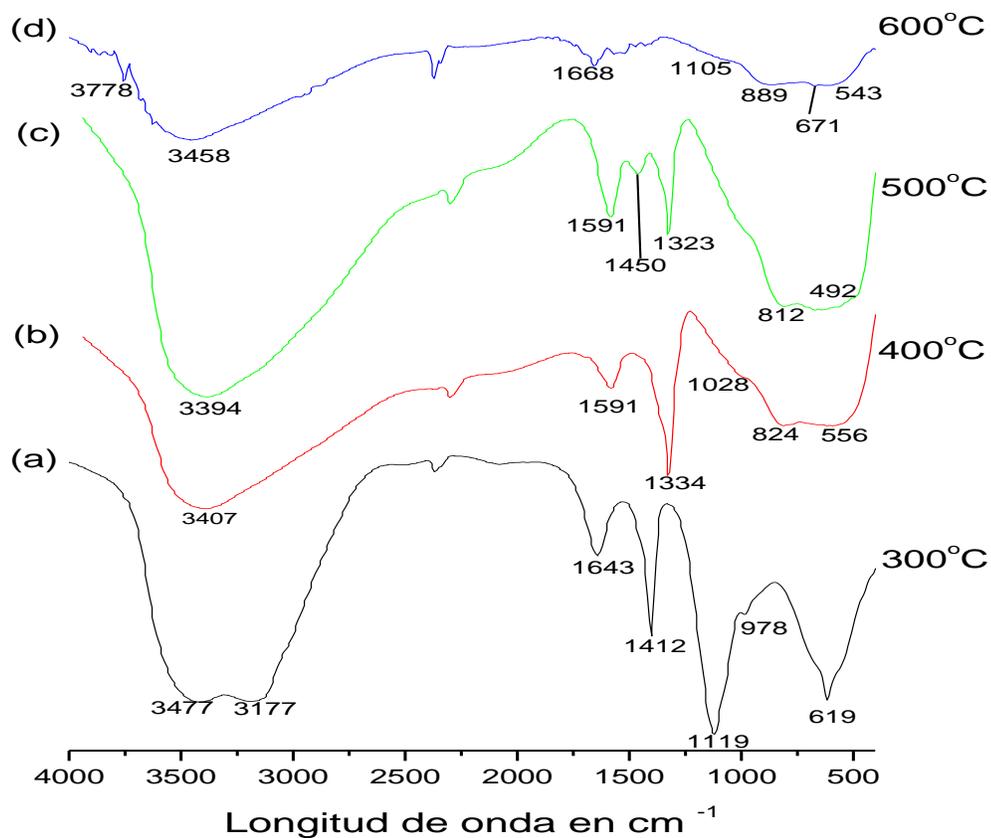


Figura 52 Espectros FTIR para muestras del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0.1\text{M}$ pH 6.2 tratadas térmicamente a) 300°C , b) 400°C , c) 500°C y d) 600°C .

triangulares O-O con bandas características a los 850cm^{-1} , $790\text{-}930\text{cm}^{-1}$, enlace angular Al-O-Al a 570cm^{-1} ⁴². Finalmente, la muestra mantiene peso constante. A 1179°C se da el último pico exotérmico y que debe corresponder a la formación de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la figura 53 se muestran las curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra 2. El primer pico endotérmico, a $\sim 150^\circ\text{C}$ tiene asociado una pérdida del 7.8% del peso inicial de la muestra y debe representar el desprendimiento de agua y la liberación de NH_3 ; en el TG se observa que ésta pérdida de peso ocurre entre 25°C y $\sim 150^\circ\text{C}$. Observando la figura 22 c) en el cual se ilustra el espectro FTIR sin tratamiento térmico, al tratar térmicamente a 300°C esta muestra, los espectros FTIR (Figura 54) indican que persisten las bandas de OH características del agua lo que reitera el carácter higroscópico de la muestra, pero también se puede atribuir dichas bandas al enlace Al-OH las cuales están solapadas con la banda de agua dado que el OH de este tipo de enlace absorbe a $3500\text{-}3200\text{cm}^{-1}$, y la flexión Al-OH a 1100cm^{-1} y 969cm^{-1}

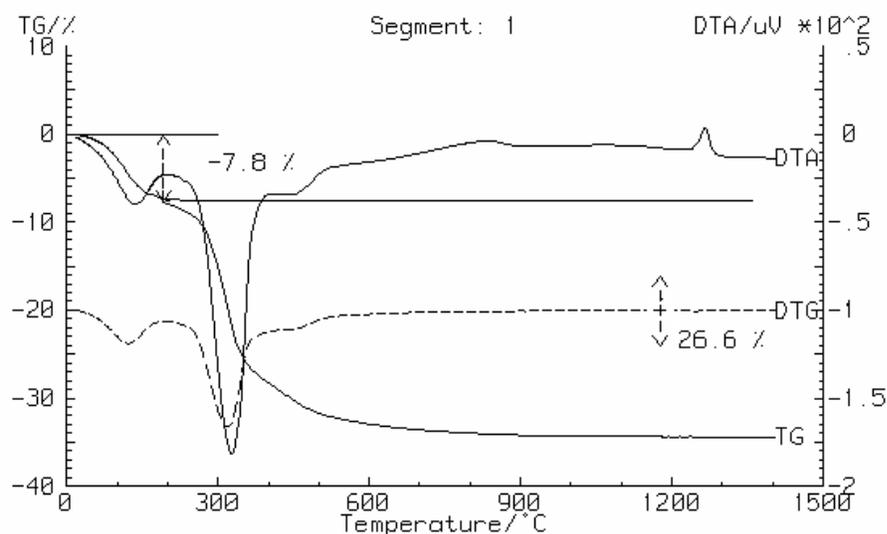


Figura 53 Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra sólida obtenida del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0.1\text{M-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, pH 9.5.

A continuación del pico endotérmico se presenta un pico exotérmico, no muy bien definido, que debe representar la descomposición del NH_4NO_3 , con desprendimiento de NH_3 y NO_3 , proceso que se evidencia por la pérdida de peso entre $\sim 200^\circ\text{C}$ y $\sim 300^\circ\text{C}$ que muestra la curva de TG.

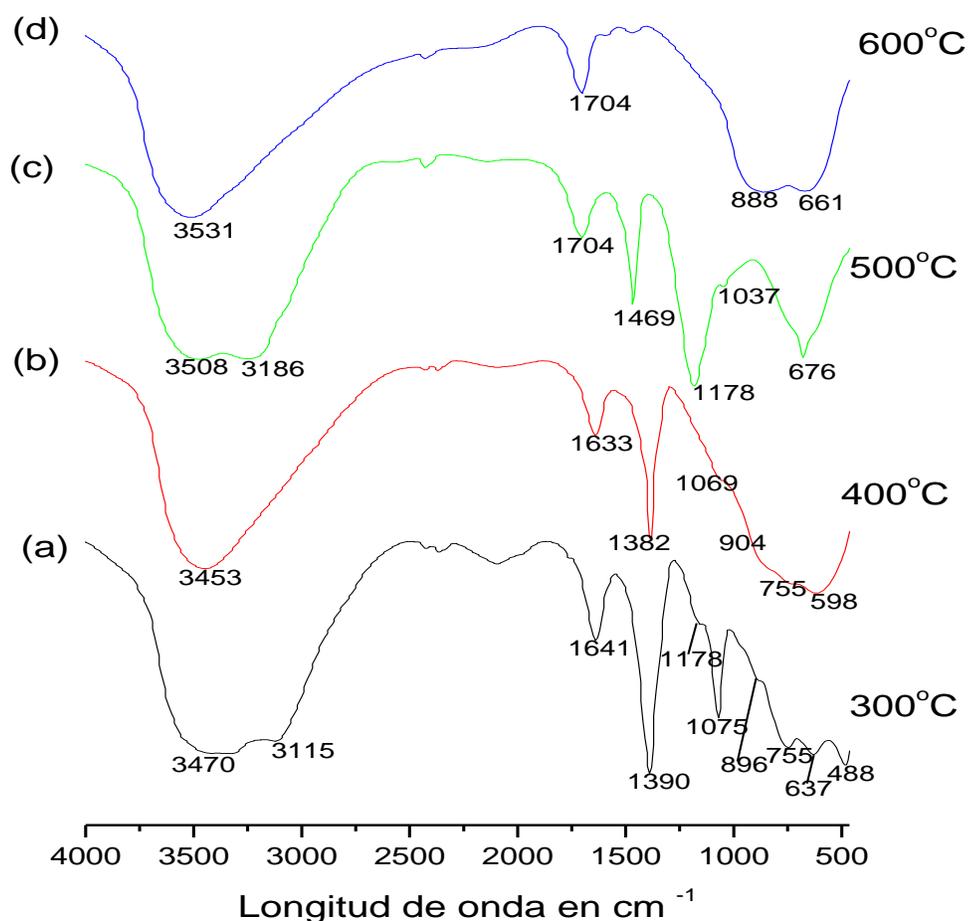


Figura 54 Espectros FTIR de las muestras del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M pH 9.5 con tratamientos térmicos a) 300°C , b) 400°C , c) 500°C , d) 600°C .

El segundo pico endotérmico, a 327°C , es muy intenso y, debe representar la transformación de un hidróxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$)⁴⁴, por medio de los espectros FTIR correspondientes a esta muestra figura 54 b) 300°C , y c) 400°C se observa que presenta bandas características del NH_4NO_3 (ver sección 6.4.2) y formación de enlaces de especies triangulares O-O con

bandas características a los 850cm^{-1} , $790\text{-}930\text{cm}^{-1}$, enlace angular Al-O-Al a 570cm^{-1} Asociado a este pico endotermico se presenta una perdida de peso entre ~ 280 y $\sim 350^\circ\text{C}$ muy rápida. Luego, en la curva de TG entre 400 y 600°C hay una perdida de peso menos pronunciada hasta que la muestra adquiere peso constante. La figura 54 d) La perdida total de peso por parte de la muestra es de $\sim 34.4\%$ de su peso inicial. En la curva de ATD se observan transformaciones de fase a 850°C y 1266°C , tal que esta ultima debe corresponder a la formación de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la figura 55 se ilustran las curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra 3. El pico endotermico ancho, entre 30 y $\sim 250^\circ\text{C}$, que involucra perdida de masa, debe tener información sobre el desprendimiento del agua adsorbida por el sólido. Y la evaporación del NH_3 del sistema..

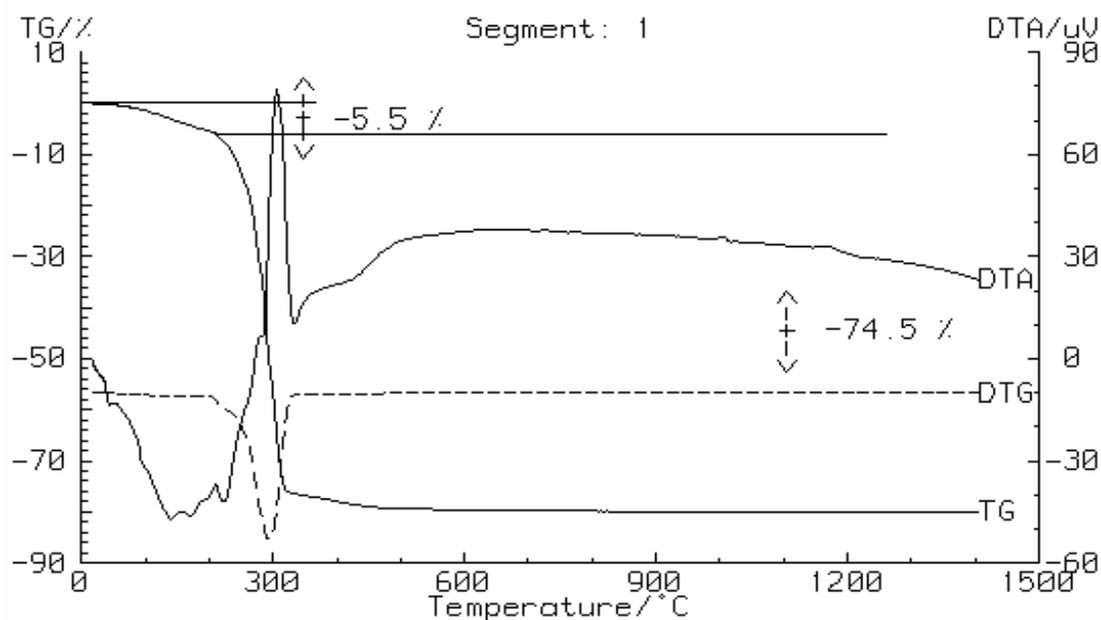


Figura 55 Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra sólida obtenida del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0.1\text{M-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, pH 9.5 con procesos de tres filtrado lavados y redispersión en agua.

El pico exotermico a 287°C corresponde al la descomposición del NH_4NO_3 , esto esta justificado por medio de los espectros FTIR de la figura 56 que

muestran como la banda a 1384cm^{-1} (ν_3) y 1077cm^{-1} característica del nitrato de amonio desaparece con un tratamiento térmico a 500°C lo que implica el desprendimiento de NH_3 y NO_3 y debe dar información sobre el reacomodamiento de especies químicas en el sistema y formación de un nuevo complejo de aluminio como un oxihidroxido de aluminio. El segundo pico endotérmico, a 442°C , debe estar asociado a la descomposición de algún compuesto presente en la muestra. A partir de los $\sim 550^\circ\text{C}$ la muestra adquiere un peso constante, habiendo perdido un 80% de su peso inicial. La curva de ATD no muestra transformaciones de fase, evidentes, por encima de los 600°C ; no se puede determinar de manera precisa cuando se forma la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

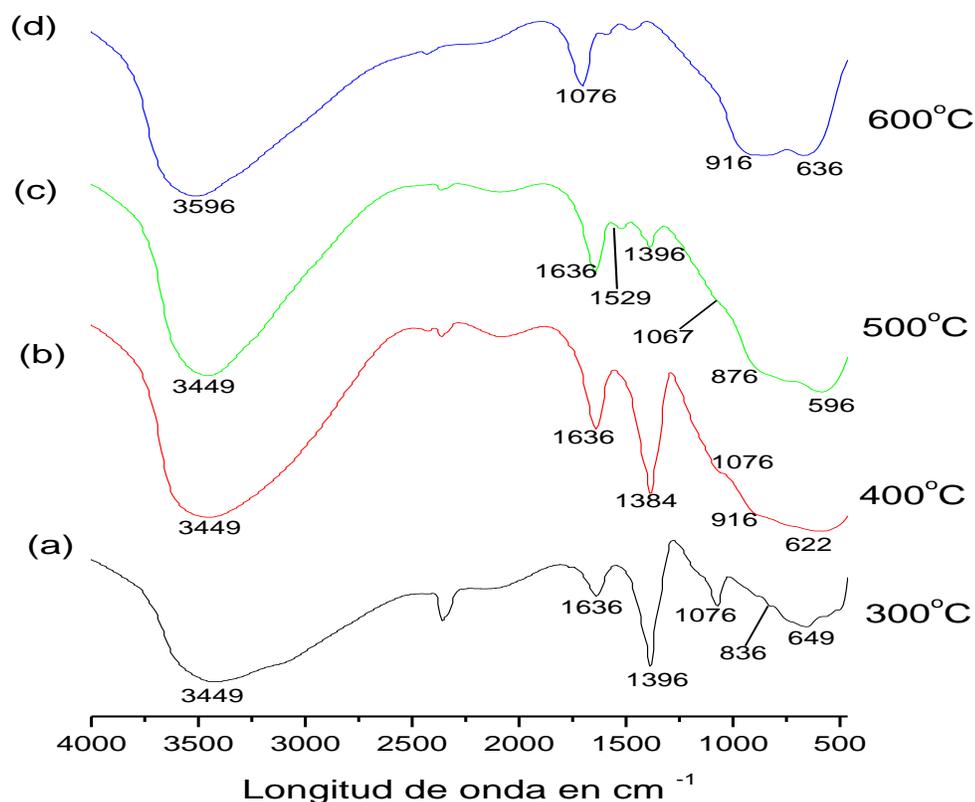


Figura 56 Espectros FTIR para las muestras del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0.1\text{M-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, pH 9.5 con procesos de tres filtrado lavados y redispersión en agua tratadas térmicamente a) 300°C , b) 400°C , c) 500°C , d) 600°C

6.7 Análisis con microscopía de los polvos cerámicos

6.7.1 Microscopía electrónica de transmisión

A continuación se muestran las imágenes obtenidas con microscopía electrónica de transmisión, donde se analizaron efectos de la concentración del precursor, pH del sistema, etapa de lavado y redispersión en solventes de diferente naturaleza sobre la morfología y tamaño de partícula del sólido (polvo) final, después de haber hecho los tratamientos térmicos a 900 y 1100° C; temperaturas a las cuales según resultados de DRX (figura 26 y 27), las fases cristalinas predominantes son $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

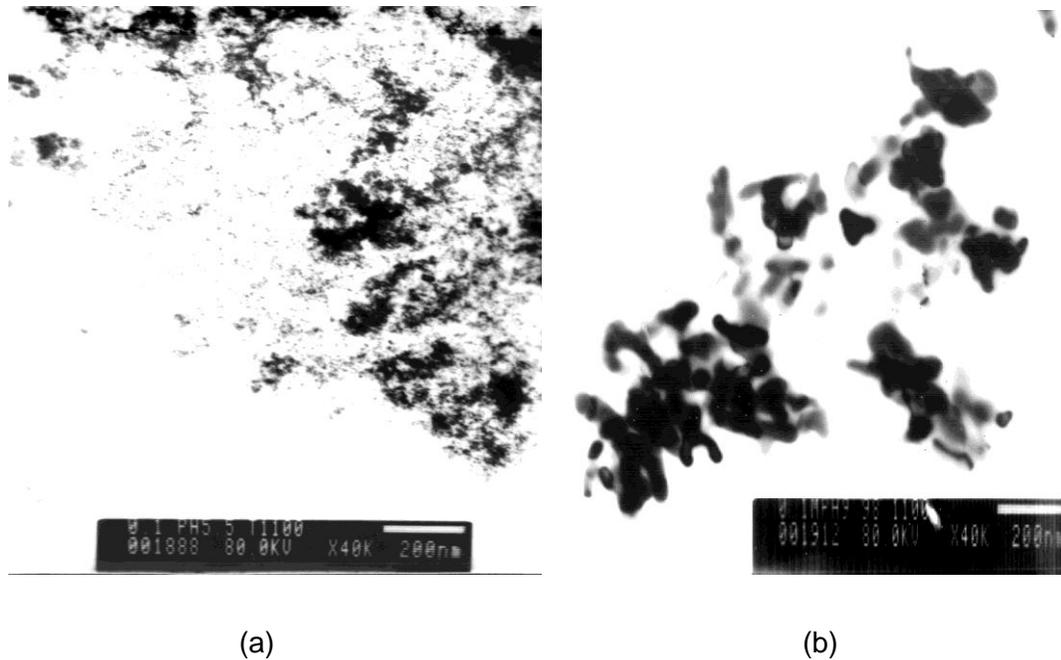


Figura 57 Morfología y tamaño de partícula de los polvos cerámicos tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas, obtenidos de una suspensión de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 0.1M precipitada con NH_4OH a un pH final de (a)5.5, (b)9.98 .

En la figura 57(a) se ilustra la morfología y el tamaño de partícula de una muestra en polvo obtenida mediante un proceso de síntesis en el que se

partió de una solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 0.1M precipitada con NH_4OH a un pH final de 5.5, y tratada térmicamente a 1100°C durante 2 horas. Se observa que el tamaño de la partícula es nanométrico y su morfología no se puede definir dado el pequeño tamaño que presentan las partículas. El difractograma de esta muestra (figura 26), indica la coexistencia de las fases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Al aumentar el pH de la solución, hasta un valor de 9.98 (figura 57(b)), se observa que el tamaño de partícula es mayor, aunque nanométrico, y su morfología no está bien definida; el análisis de difracción de rayos-x de este sólido (figura 27) muestra como única fase la α -alúmina. Observando las dos figuras 57(a) y 57 (b) se puede concluir que el valor de pH al que se obtiene la muestra tiene una fuerte influencia sobre el tamaño de partícula.

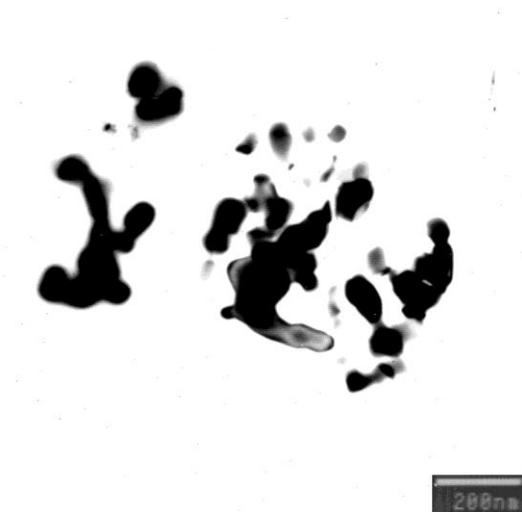


Figura 58 morfología y distribución de tamaño de los polvos cerámicos obtenidos a partir de una solución $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 0.1M, precipitada con NH_4OH , llevada a un pH final de 9.6, tratadas térmicamente a 900°C

En la figura 58 se observa una muestra obtenida de una solución 0.1M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, precipitada con NH_4OH , llevada a un pH final de 9.6, lavada con alcohol etílico y posteriormente tratada a 900°C durante 2 horas; el difractograma de esta muestra indica que la única fase presente es la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (figura 27) La morfología de las partículas no está bien definida y su distribución de tamaño no es uniforme.



Figura 59 tamaño de morfología de un polvo cerámico obtenido de una solución 0.1M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, precipitada con NH_4OH y lavada con agua, a un pH final de 9.9, y tratada térmicamente a 1100°C durante 2 horas.



En la figura 59 se observa una muestra obtenida de una solución 0.1M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, precipitada con NH_4OH , a un pH final de 9.9, lavada, en agua destilada, tratada térmicamente a 1100°C . La difracción de rayos-x de esta muestra indica la existencia de diversas estructuras cristalinas (figura 39 (b)) de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Comparando esta con las partículas de la figura 57 (b) se observa que el lavado con agua aumenta el tamaño de las partículas.

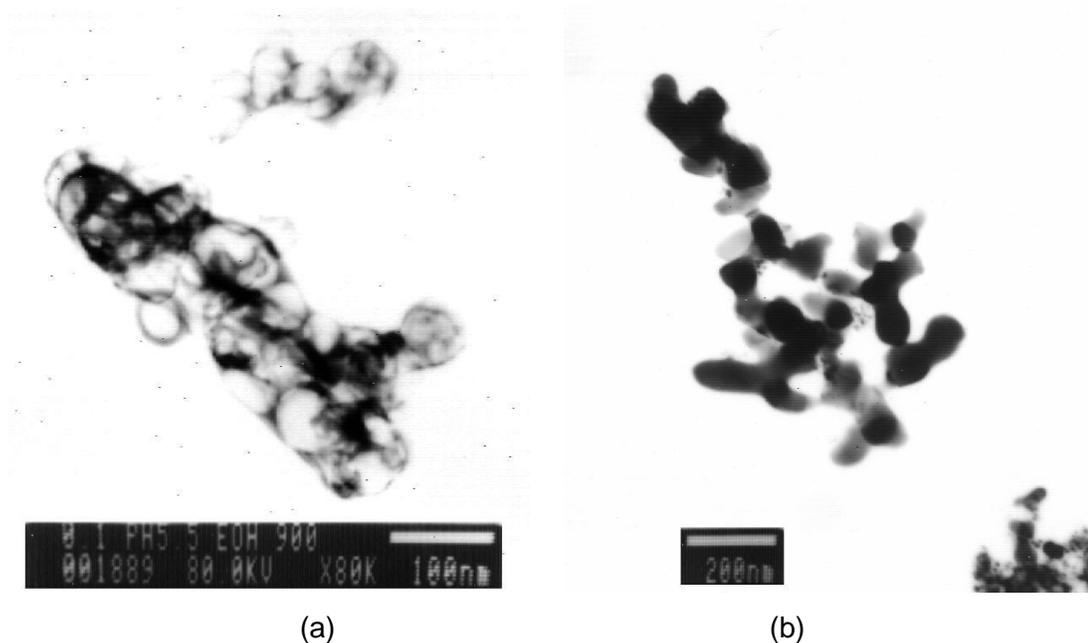


Figura 60 Muestras sólidas obtenidas de una solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. 0.1M, precipitada con NH_4OH , a un pH final de 5.5 lavada en etanol tratadas térmicamente (a) 900°C , (b) 1100°C .

Para el caso de las muestras sólidas obtenidas de una solución 0.1M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, precipitada con NH_4OH , a un pH final de 5.5 lavada en etanol, tratada térmicamente a 900°C durante 2 horas (figura 60(a)), se observa un tamaño de partícula nanométrico, la difracción de rayos-x de esta muestra indica que la única fase presente es la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura 31). En la figura 60(b) se indica el tamaño y la morfología de partícula de esta muestra sometida a un tratamiento térmico a 1100°C durante 2 horas, la difracción de rayos-x ilustran que coexisten las fases γ -alúmina y α -alúmina.

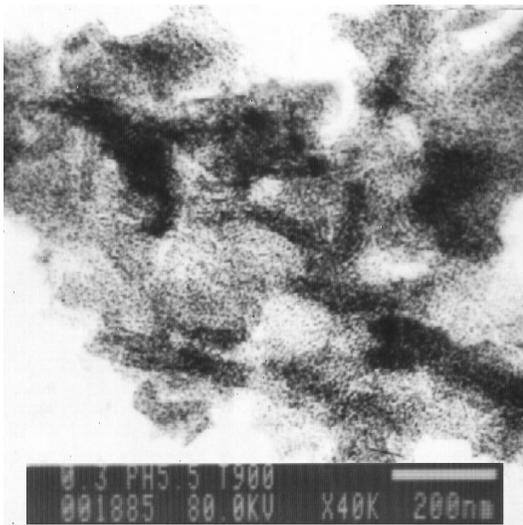


Figura 61 Fotografía de una muestra sólida obtenida a partir de una solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.3M a pH 5.5 con tratamiento térmico a 900°C .

En la figura 61 se observan partículas nanométricas de γ -alúmina, obtenidas al realizar un tratamiento térmico a 900°C a una muestra obtenida de una solución 0.3M de sulfato de aluminio, precipitada con hidróxido de amonio y llevándola a un pH 5.5.

En las figuras 62(a), (b) se observan dos muestras obtenidas de una solución 0.3M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, precipitada con NH_4OH , a un pH final de 9.9 lavada en etanol, y tratada térmicamente a 900°C ; el difractograma de dicha muestra indica la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como única fase (figura 28).

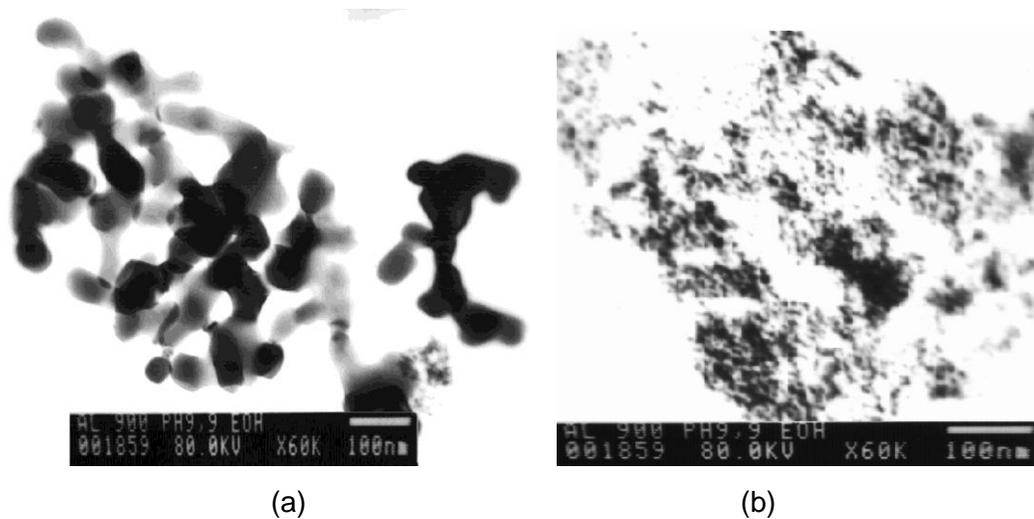


Figura 62 MET de polvos cerámicos obtenidos a partir de una solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0.3M a pH= 9.9 tratados térmicamente a 900°C , sometidos a procesos de lavado y redispersión en etanol (a) 100rpm, (b) 10000rpm.

La muestra de la figura 62 a) fue sometida a procesos de lavado con etanol utilizando una agitación de 80 rpm, mientras que en la muestra de la figura 62 b) se utilizó una agitación de 10000rpm durante los procesos de lavado con etanol. La diferencia de tamaño indica que la velocidad de agitación durante los procesos de lavado del sistema es otro parámetro importante que determina las propiedades finales de la alumina sintetizada. Los resultados indican que entre mayor velocidad de agitación se le suministre al sistema, se obtiene un menor tamaño de partícula.

En la figura 63(a) se observa la morfología de la α -alúmina, obtenida de una solución 0.3 M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, precipitada con NH_4OH , a un pH final de 5.53, sometida a lavado y redispersión en alcohol etílico y tratada térmicamente a 1100°C durante 2 horas. Al llevar la misma solución 0.3M a un pH 10.3 y someterla a un tratamiento similar al anterior, las partículas de α -alúmina obtenidas presentan un tamaño de orden nanométrico, alto grado de

aglomeración, distribución de tamaño no homogéneo y una morfología no muy bien definida.

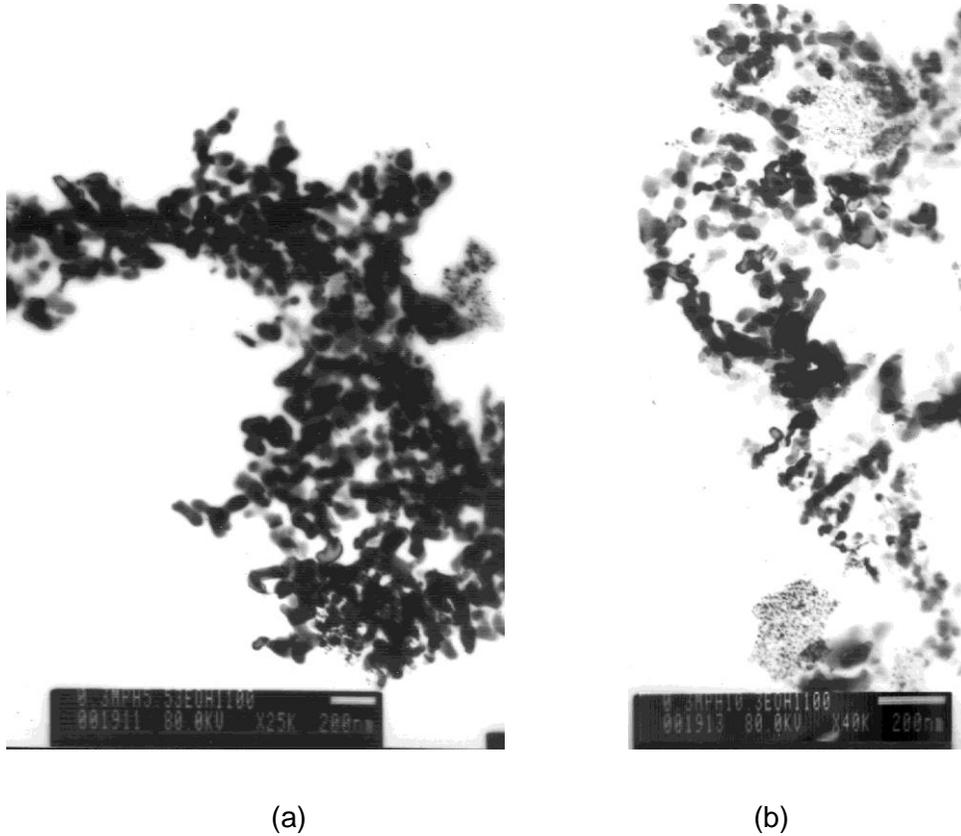


figura 63 MET de una muestra sólida obtenida a partir de una solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.3M, sometida a procesos de lavado y redispersión en etanol con tratamientos térmicos a 1100°C (a) pH 5.53, (b) pH 10.3

6.7.2 Microscopía de Fuerza atómica (MFA) para el sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1M a pH 5.45 con procesos de filtración, lavado y redispersión en solventes.

La figura 64 muestra la topografía correspondiente a la fase sólida del tercer lavado en etanol y agua de una suspensión 0.1M de sulfato de aluminio obtenido a pH 5.45 tratada posteriormente a 1100°C durante 2 horas. En esta figura se observa que las partículas son de tamaño nanométrico aunque

su distribución de tamaño no es homogéneo, ya que en el difractograma realizado a esta muestra, observamos que coexisten las fases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura 38 (b)).

En la figura 64(b) observamos la topografía correspondiente a la fase sólida del tercer lavado en agua, de la suspensión 0.1M de sulfato de aluminio obtenido a pH 5.45 tratada posteriormente térmicamente a 1100°C durante dos horas. En esta figura observamos que las partículas son de tamaño nanométrico, aunque su tamaño es menos homogéneo que el obtenido al lavar con etanol Figura 64 (a). En el difractograma realizado a esta muestra, observamos que coexisten las fases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

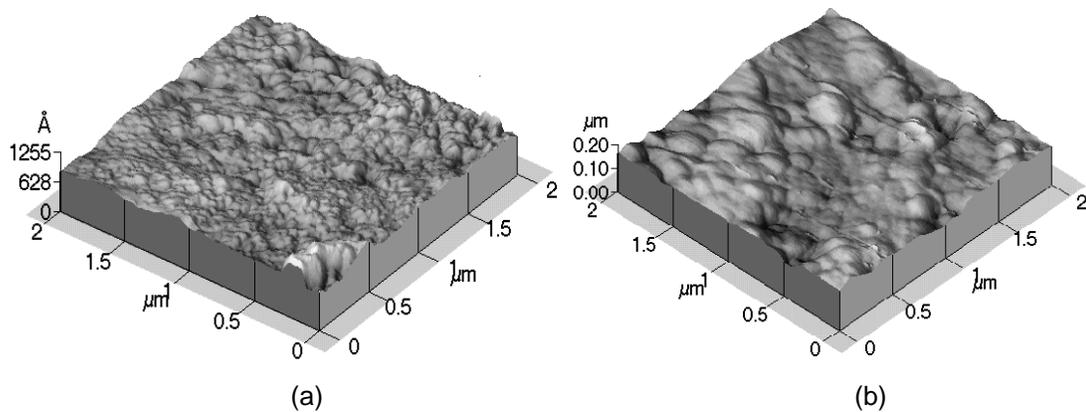


Figura 64 Topografía obtenidas por MFA de partículas de alúmina con un pH de 5.45 sometidas a procesos de filtrado lavado y redispersión en solventes y posteriormente tratadas térmicamente a 1100°C durante 2 horas (a) lavadas en etanol (b) lavadas con agua.

6.7.3 Microscopía Electrónica de Transmisión para el sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M

En la figura 65 se ilustra la morfología y el tamaño de partícula de una muestra en polvo obtenida de la solución 0.1M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ precipitada con NH_4OH a un pH de 6 y tratada térmicamente a 900°C durante 2 horas, Se

observa que el tamaño de partícula es manométrico y su morfología es irregular. Al aumentar la temperatura de tratamiento térmico a 1100°C , figura 65(b) se observa la formación de cuellos entre las partículas y el tamaño de partícula es mucho mayor; lo anterior muestra que las partículas de polvo han sufrido un proceso de sinterización, lo que evidencia la alta reactividad de las partículas.

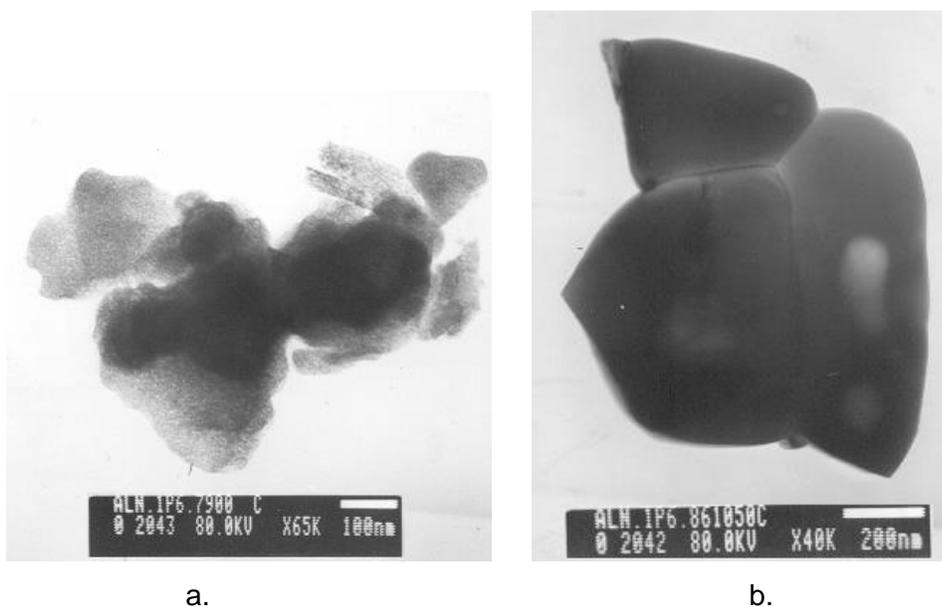
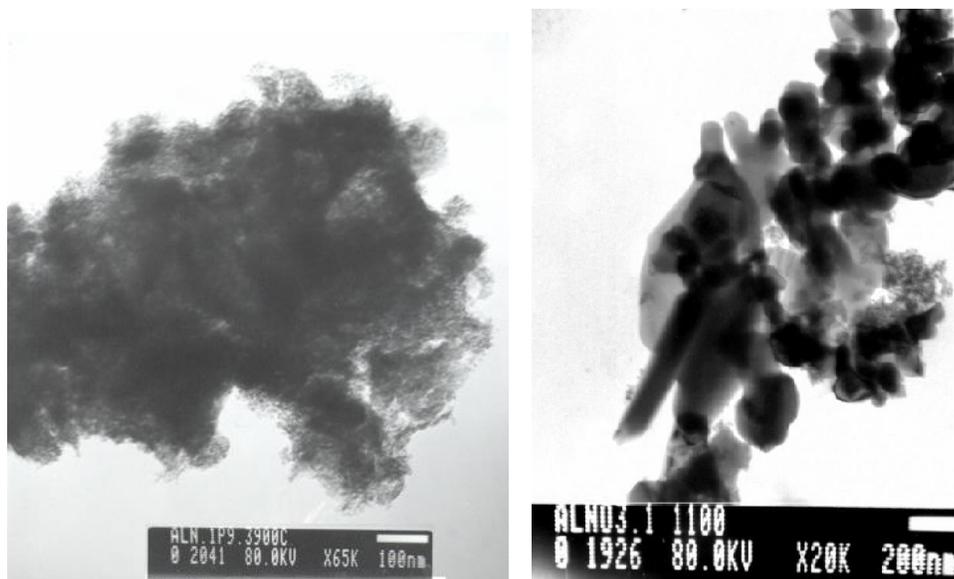


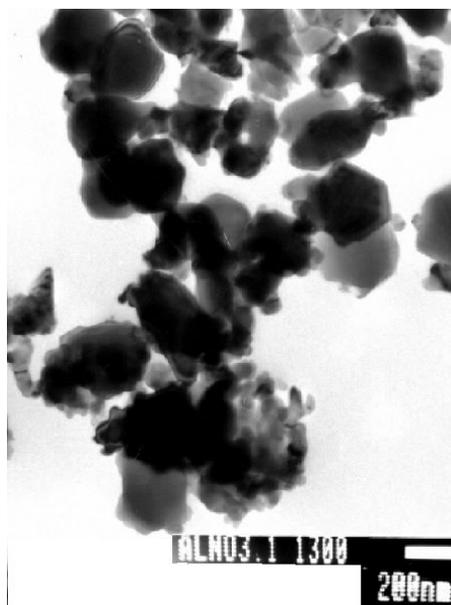
Figura 65 Se ilustra la morfología y el tamaño de partícula de una muestra en polvo obtenida de una solución 0.1M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ precipitada con NH_4OH a un pH de 6 Fig 39. (a) y tratada térmicamente a 900°C y (b) 1100°C durante 2 horas.

Al aumentar el pH de la solución a 9.3 las partículas obtenidas presentan un tamaño nanométrico a 900°C , figura 66(a) y su morfología no se puede definir con precisión dado el pequeño tamaño de las mismas, Si se trata la muestra a 1100°C figura 66(b) se observa la formación de partículas nanométricas hexagonales; al elevar la temperatura del tratamiento a 1300°C figura 66 (c) la presencia de partículas hexagonales sigue siendo evidente.



(a).

(b).



(c).

Figura 66 Fotografías tomadas con MET de una muestra en polvo obtenida de la solución 0.1M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ precipitada con NH_4OH hasta un pH de 9.3. y tratada térmicamente durante 2 horas. (a) 900°C , (b) 1100°C , (c) 1300°C .

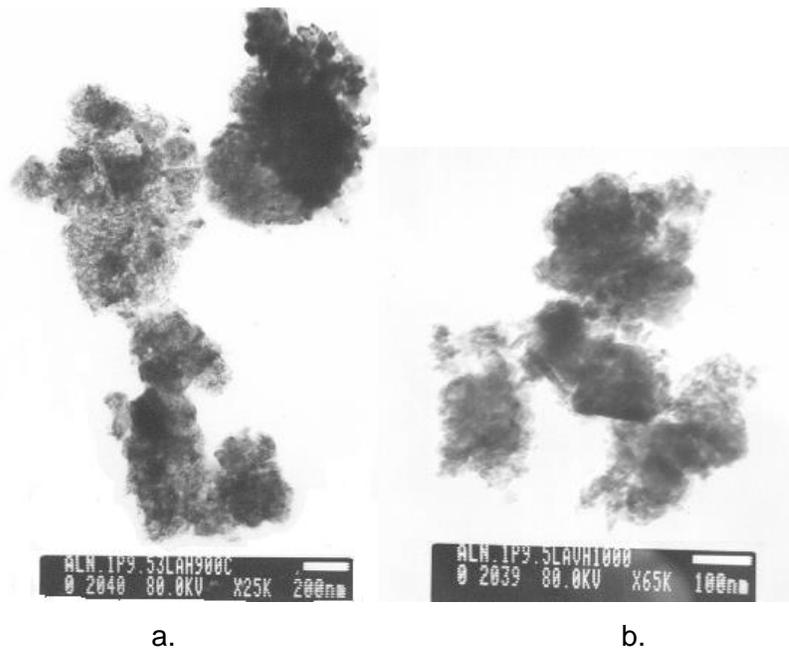


Figura 67 Fotografías tomadas con MET de una muestra en polvo obtenida de una solución 0.1M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ precipitada con NH_4OH hasta un pH de 9.5 y sometida a tres procesos de filtrado lavado y redispersado en agua y tratadas térmicamente durante 2 horas. (a) 900°C , (b) 1000°C .

En la figura 67 se ilustra la morfología y el tamaño de partícula de una muestra en polvo, obtenida de una solución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M precipitada con NH_4OH hasta un pH de 9.5 y sometida a tres procesos de filtrado lavado y redispersión en agua y tratadas térmicamente durante 2 horas. El tamaño de partícula es manométrico pero su morfología no se puede definir dado el pequeño tamaño de las mismas; se puede observar que hay formación de aglomerados tanto a los 900°C figura 67.(a), como a los 1000°C , figura 67 (b). Comparando estas fotografías con las obtenidas de las muestras sin ningún procesos de lavado en agua, figura 66 se observa que las partículas de la figura 67 no presentan una morfología especial como las primeras, forma hexagonal.

7 CONCLUSIONES

Dada la importancia que representa cada una de las etapas del proyecto, es necesario enunciar, por separado las conclusiones a la que se llegan tanto del proceso de síntesis como el de la caracterización de los polvos cerámicos obtenidos.

Del estudio realizado con valoración potenciométrica y conductimétrica, y de la caracterización tanto del líquido de filtrado como de la fase sólida obtenida de cada uno de los sistemas se puede concluir lo siguiente:

1) Durante la disolución de la sal de, sulfato ó nitrato de aluminio, se da una disociación parcial formandose las especies hidroxio sulfato y acuo hidoxio sulfato o nitrato de aluminio y acuo hidoxio nitrato de aluminio, las cuales dan origen a especies hexa-acuo de aluminio ($[Al(OH_2)_6]^{3+}$) en gran cantidad, y estas se hidrolizan de manera espontánea.

2) Las curvas de valoración potenciométrica del sistema $Al_2(SO_4)_3 - NH_4OH - H_2O$ presentan tres regiones bien definidas. En la primera región, que comienza a pH 3.15 y presenta pequeñas variaciones de este parámetro se da un alto consumo de OH^- lo que indica la formación de especies mono y polinucleares, entre los que se destacan los sulfatos básicos de aluminio, los cuales actuarían como precursores en la formación de los embriones de la fase sólida y por lo tanto de los núcleos. En la segunda región se presentaría la transformación del sulfato básico de aluminio en un aluminato y en la última región se puede favorecer la formación de $Al(OH)_3$. Estas

transformaciones se ven fortalecidas por los altos valores de pH que hace que el ión SO_4^{2-} sea fácilmente intercambiable con los iones hidroxilos.

3) Las curvas de valoración potenciométrica del sistema $Al(NO_3)_3-NH_4OH-H_2O$ presentan 4 regiones bien definidas. En la región inicial se presenta una pequeña variación del pH, esto se puede asociar a la valoración de H^+ producto de la formación de especies mononucleares. La segunda región, primer peldaño, presenta un alto consumo de OH^- lo que indica la formación de especies mono y polinucleares, que conformarían los embriones y los núcleos de la fase sólida. En la tercera región se presentaría el crecimiento de núcleos constituidos principalmente por aluminatos y en la última región se favorece la formación del $Al(OH)_3$.

4) La curva de valoración conductimétrica, correspondiente al sistema $Al_2(SO_4)_3-NH_4OH-H_2O$ posee dos regiones bien definidas. La primera región, aproximadamente lineal, corresponde a la valoración de especies en el seno de la disolución y a grupos superficiales de naturaleza ácido débil. La no linealidad de esta región de la curva pone en evidencia la presencia de grupos poliméricos ionizados. La segunda región corresponde a la valoración de la base débil que se adiciona a la suspensión de compuestos de aluminio; a un pH aproximado de 9.2 se da inicio a, la acción reguladora del NH_4^+ / NH_3 ; sobre el sistema.

5) La forma de la curva de valoración conductivimétrica para el sistema $Al(NO_3)_3-NH_4OH-H_2O$ indica nuevamente la valoración de grupos funcionales de naturaleza ácido débil con una base débil, En ella se distinguen 4 regiones; las tres primeras presentan regiones se presenta un aumento en la conductividad ocasionado por la cantidad de iones en suspensión que favorecen la conformación de compuestos de aluminio polinucleares. La

linealidad que presentan los tramos internos de estas regiones indican la poca presencia en el sistema de grupos poliméricos ionizables. La última región de la curva de valoración conductivimétrica compuesta por compuestos de aluminio, ocasiona que la conductividad tienda a ser constante.

6) Los resultados de espectroscopia Infrarroja para la suspensión 0.1 M de $Al_2(SO_4)_3$ muestran que a bajos valores de pH la fase sólida del sistema contiene compuestos de sulfato básico de aluminio bidentados. Estos compuestos modificarían su estructura a monodentados a medida que se adiciona el NH_4OH , favoreciéndose la formación de oxihidróxidos e hidróxidos de aluminio a altos valores de pH; el espectro de la muestra tomada a pH 10 indica la presencia de $Al(OH)_4$ en la fase sólida del sistema justificando lo mencionado anteriormente.

7) Los resultados de espectroscopia de Infrarroja, para la suspensión 0.1 M de $Al(NO_3)_3$, indican que en la fase sólida del sistema se forma principalmente NH_4NO_3 , cuya concentración aumenta a medida que se adiciona el NH_4OH . Al incrementar el pH del sistema se debe favorecer, favoreciéndose la formación de oxihidróxidos e hidróxidos de aluminio; este comportamiento se justifica la presencia de $Al(OH)_3$ en la fase sólida obtenida a pH 9.5.

8) Los resultados de DRX, correspondientes a sólidos de los dos sistemas y obtenidos a diferentes valores de pH, muestran la presencia principalmente de sulfatos básicos de aluminio, y sulfato de amonio, para el sistema $Al_2(SO_4)_3-NH_4OH-H_2O$, y para el sistema $Al(NO_3)_3-NH_4OH-H_2O$ muestra como fase principal el nitrato de amonio.

Con respecto a la caracterización del polvo cerámico obtenido, tratado térmicamente, se puede concluir lo siguiente:

9) Para el sistema con sulfato, Independiente la concentración y del valor de pH de la suspensión coloidal de la cual se obtiene el sólido, al someter el polvo cerámico a un tratamiento a 900° C siempre se obtiene γ -Al₂O₃, como única fase cristalina. Por otro lado, para un pH de 10.47 de la suspensión e independiente de la concentración la muestra sin procesos de lavado y tratada a 700° C, presenta la principalmente como fase cristalina la γ -Al₂O₃, Además si la concentración del sulfato de aluminio es 0.1M y el pH final de la suspensión de la cual se obtuvo los polvos cerámicos es de 5.5, la muestra tratada a 1100° C, durante 2 horas, presenta la coexistencia de las fases γ - y α -Al₂O₃.

10) Para una concentración de 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$, independientemente del pH de la suspensión de la cual se obtuvo los polvos cerámicos, del solvente empleado para lavar, las muestras tratadas térmicamente a 1100° C presentan como única fase la α -Al₂O₃.

11) En todas las muestras tratadas térmicamente independiente de la concentración del precursor, pH de la suspensión y lavadas con agua, la transformación de $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ se da de manera directa sin que se presente otras fases intermedias. Esta transformación, se presenta un cambio de una estructura ccp a una estructura hcp lo que involucra un cambio en la secuencia de apilamiento de las capas de empaquetamiento.

12) los sólidos obtenidos de suspensiones de Al(NO₃)₃ 0.1M tanto para pH 6.2 y pH 9.5 sin ningún tratamiento térmico que aparecen en los difractogramas son el oxohidroxo de aluminio y el hidroxido de aluminio, y

cuando estas muestras se someten a procesos de lavado en agua, presentan una estructura amorfa a pH 6.2.

13) Los sólidos de la suspensión de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M, a pH 6.2 y tratados térmicamente a 900°C presentan como principal fase cristalina la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, si el sólido se obtiene de una suspensión con un valor de pH de 9.5 y se trata térmicamente a 900°C , su estructura presenta una mezcla de fases entre las que se destacan las siguientes : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado, a pH 6.2 de la suspensión, al tratar temidamente los sólidos a 1050°C se presentan como fases cristalinas importantes, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

14) Comparando los resultados obtenidos de las caracterizaciones de los polvos cerámicos tratados térmicamente por ATD/TG, DRX y FTIR, para los sistemas $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, se corroboró la fortaleza del ion SO_4^- como ligando ya que sólo fue posible eliminarlo totalmente del sistema con un tratamiento térmico hasta 950°C . Mientras que el ligando NO_3^- se elimina totalmente del sistema con un tratamiento térmico a 600°C .

15) Fue posible obtener $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1050°C durante 2 horas, con el polvo cerámico del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$ a un pH final de 6.4, bajando en 50°C la obtención de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en comparación con el sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$ que logra obtener esta fase con un tratamiento térmico de 1100°C durante 2 horas.

16) en general el tamaño de partícula que muestran los polvos cerámicos, tratados térmicamente a alta temperatura entre 900°C y 1100°C son de tamaño nanométrico (entre ~ 10 y 240 nm) independiente de la concentración y naturaleza del precursor, pH de la suspensión, y naturaleza del lavado.

Aunque las partículas obtenidas del sistema nitrato de aluminio presenta un menor tamaño, ~15 nm a 900° C, Por otro lado, utilizando el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.3M independiente del pH de suspensión y de la naturaleza del solvente de lavado, si se trata térmicamente la muestra a 1100° C la única fase que presentan estos sólidos es la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con un tamaño de partícula promedio de ~ 80nm y con poca aglomeración.

17) Los polvos cerámicos tratados térmicamente a mas de 1050° C para el sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$ a pH 6 y 9.3 tiene una morfología hexagonal bien definida, presentando una notable diferencia con el sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$ que presenta una morfología amorfa y poco homogenea. Lo anterior indica que la naturaleza del precursor de partida para la sistesis de alumina influye fuertemente el las propiedades finales del polvo cerámico de alúmina.

8 FUTUROS TRABAJOS

El trabajo de Investigación sobre síntesis de alumina, presentado en este documento, fue una visión general sobre la síntesis y caracterización de una materia prima que se puede utilizar para conformado piezas cerámicas, aspectos científicos y tecnológicos que quedan pendientes para en ellos, dado que este sistema presenta gran demanda a nivel industrial, como materia para fabricar materiales refractarios, materiales resistentes al choque térmico, biomateriales, abrasivos, etc.

Un trabajo posterior podría considerar el uso de la metodología aquí desarrollada, sobre síntesis de alumina, pero partiendo de un precursor natural, como pueden ser los Caolines que contiene aluminosilicatos, siendo ésta composición favorable para la obtención de alumina. También se podría comenzar a abordar el tema del uso de estos polvos cerámicos en el conformado de piezas tanto en molde “slip casting”, como en cinta, “Tape Casting”.

9 BIBLIOGRAFIA GENERAL

1. SOUZA.D.P.F, SOUZA M.F, "Alumina purification by carbthermal reduction". J.Mater. Chem: 6, 233-238 (1996).
2. KIRK, R.E., y OTHMER, D.F., "Enciclopedia de tecnología química", Tomo II, 1ª ed., UTEHA, Mexico, 1962, p 55-57
3. GITZEN WALTER. "Alumina As a Ceramic Material". The American Ceramic Society, Inc, October 1970
4. ARAI Y, Chemistry of Powder Production, chapman & Hall, 1996
5. KART Joseph. BAYER. Patente británica 10.093 (1887)
6. BRACE R, MATIJEVIC. E., "Aluminium hydrous oxide sols-I.Spherical particles of Narrow size distribution" J. Inorg.Nucl. Chem,35, 3691-3705 (1973).
7. NAGAI.H., y OSHIMA, HIRANO.K., KATO.A., "Sintering behaviour of aluminium oxides derived from aluminium hydroxides with various morphologies, Brit. Ceram; Trans. 92, 114-119 (1993)
8. SACKS.M.D., TSENG.T.Y., YEE.S.L., "Termal descomposition of spherical hydrated Basic aluminium hydroxides with various morphologies" Brit.Ceram, Trans. 92 114-119 (1993)
9. WONG.L., LLOYD.I.K., "Sinterability of calcined freeze-dried alumina powders", J.Am.Ceram.Soc. 74 2934-2936 (1991).
10. OKADA.K., TANAKA.A, HAYASHI.S., OTSUKA.N., "preparation of alumina powders from various aluminios salts by the spray pyrolysis method", J.Mater. Sci. lett; 12, 854-857 (1993)
11. JAEGER.R.E., MILLAR.T.J., "Preparation of ceramic oxide powders by liquid drying" A.Ceram. Soc Bull, 53, 885-859 (1974)

12. HENRY.J.L, NELLY.H.J., "Preparation and properties of ultrafine high-purity alumina", J. Am. Ceram. Soc. 48, 217-218 (1965)
13. SARIKAYA.Y., AKINC M., "Preparation of alumina microshells by the emulsion evaporation technique", Ceram. Int, 14 239-244 (1988)
14. RAY.J., CHATTERJEE.M., GANGULI.D., "Sol-gel derived alumina microspheres", J.Mater. Sci. Lett. 12, 755-1757 (1993).
15. OGIHARA.T., NAKAJIMA.H., YANAGA.T., OGATA.N., YOSHIDA.K., "Preparation of monodisperse, Spherical alumina powders from alkoxides", J. Am. Ceram. Soc, 74, 2263-2269 (1991)
16. FANELLI.A.J, BURLEW.J.V., "Preparation of fine alumina powder in alcohol", J.Am.Ceram. Soc,69c-174, c-175 (1986).
17. CHANG.H.L., LLOYD.I.K., "Alumina prepared from freeze-dried aluminium isopropoxide", J.Am.Ceram. Soc 76,1357-1360 (1993).
18. BURRIEL MARTI, F. et al. Química analítica cualitativa, editorial Paraninfo S.A. Decimoquinta edición, 1994 p 691-694.
19. LIVAJE J, HENRY M, SANCHEZ C, "Sol-gel Chemistry of transition metal oxides, prog. Solid St. chem., vol 18 (1998), p 259-341.
20. JOLIVET.J.P, HENRY.M, LIVAJE.J, "Metal Oxide Chemistry and Synthesis", John Wiley and Sons. LTDA, England, 2000
21. PIERRE A.C, "Introduction to Sol-Gel Processing Kluwer Academic Publishers, 1998
22. MATIEVIC, E. Preparation and properties of uniform size colloids En: Chem. Mater vol 5, No 4 (1993), p 412-426.
23. RODRIGUEZ –PAEZ, J.E, "síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 40 [3] 173-184 (2001)
24. NIESEL, A.E, "Precipitación", Croat. Chem. Acta, 42 [2] 319-333 (1972)
25. VIDAL.P.K.A."Determinación de compuestos intermedios en el sistema $Zn(CH_3COO)_2-H_2O$ durante la síntesis de Oxido de Cinc por el método

- de precipitación controlada (MPC)” Trabajo de grado Universidad del Cauca, FACNED, 2003
26. HARRIS D., Análisis Químico Cualitativo, Ed Iberoamericana, p 385-394, 1992
 27. SKOOG D., LEARY J., Análisis Instrumental, Ed McGraw-Hill, , p 297-339, 418-449, 600-601, 1994
 28. MACKENZIE R.C. Differential Termal Análisis, Academic Press, 1970.
 29. BAES C.F., MESMER R.E., “The hydrolysis of cations”, John Wiley & Sons, 1976
 30. BROWN P.L., SYLVA R.N., BATLEY G.E., ELLIS J., J. Chem. Dalton Trans., 1967 (1985).
 31. BAES C.F., MESMER R.E., The Hidrolysis of cations, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons. Inc., 1976.
 32. JOHANSSON G., Acta Chem. Scand., V. 14, n.3, 771-773, 1960.
 33. H.T. Evans, Inorg. Chem. 5, 967 (1966)
 32. C.J. Brinker, G.W. Scherer, “Sol-gel Science; the physics and chemistry of sol-gel processing”, Academic Press, Inc, 1990
 33. A.R. Thompson, A.C. Kunwar, H.S. Gutowsky, E.Oldfield, J. hem... soc. Dalton Trans., 1901 (1986).
 34. STUMM W., *Chemistry of de solid-water interface*, Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons. Inc., 1992.
 35. MATIJEVIC E., MATHAI K.G., OTTEWILL R.H., KERKER M., J. Phys. Chem. Vol. 65, 826-830, 1961.
 36. VERMEULEN A.C., GEUS J.W., STOL R.J., de Bruyn P.L., J. Colloid Interface Sci., vol. 51., n.3, 449-458, 1975.
 37. RODRÍGUEZ PÁEZ J. E. Controlled Precipitation Methods Formation Mechanism of ZnO nanoparticles. *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001), p. 925-930
 38. CROW D.R., Principles and Applications of Electrochemistry, Backie Academic & Professional Fourth edition, 1994.

39. YATES D. E, R. H. Ottewill, J. W. Goodwin, J. Colloid Interface. Sci., v.62, n.2, 356-358, 1997.
40. STONE-MASUI, WATILLON A., J. Colloid Interface Sci., v.52, n.3, 479-503, 1975.
41. NAKAMOTO K., Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley & Sons. Inc., 1962.
42. FARMER Y.C., The infrared spectra of minerals, Minerological Society, 1974
43. COTTON, F. A. y WILKINSON, G. *Química inorgánica avanzada*. México : Limusa, 1986. p. 223-224.
44. MACKENZIE R.C. Differential Termal Análisis, ed., Academic Press, 1970

10 ANEXOS

DIVULGACION DE RESULTADOS.

El trabajo de investigación a sido presentado en los siguientes eventos de caracter investigativo:

EVENTO 1^{er} ENCUENTRO NACIONAL DE CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MATERIALES

LUGAR Universidad del Cauca, Popayán

FECHA 25 al 29 de septiembre de 2000.

TITULO “Síntesis de Alumina”

EXPOSITORES: J.COBO Q., C.VILLAQUIRAN, J.E.RODRIGUEZ PAEZ

Modalidad : Poster

EVENTO: I Seminario de investigación Interdisciplinaria

LUGAR Universidad del Cauca, Popayán

FECHA 22 y 23 de mayo de 2003

TITULO Síntesis de alúmina

EXPOSITORES J.COBO Q., C.VILLAQUIRAN, J.E.RODRIGUEZ PAEZ

Modalidad : PONENCIA

EVENTO II Congreso Internacional de Materiales y VII Congreso
Nacional de Corrosión y Protección

LUGAR UIS Bucaramanga

FECHA Agosto 19 al 22 de 2003

TITULO Obtención de alúmina nanométrica utilizando el método de precipitación controlada

EXPOSITORES J. COBO Q., M. ARROYAVE, C. VILLAQUIRAN, A. DEVIA, J.E. RODRIGUEZ PAEZ

Modalidad : PONENCIA

EVENTO: I Encuentro Nacional De Ciencia Y Tecnología De materiales

LUGAR Universidad de Antioquía Medellín

FECHA Agosto 11 al 13 de 2004

TITULO Síntesis de Nanoparticulas de alumina por el Método de precipitación Controlada (MPC)

EXPOSITORES J.COBO Q., C.VILLAQUIRAN, J.E.RODRIGUEZ PAEZ

Modalidad : PONENCIA

Ademas se cuenta con una publicación en una revista internacional sobre materiales y una segunda publicación se encuentra en tramite de publicación.

J.E.Rodríguez-Páez^{a*}, C. Villaquiran^a, J. Cobo^b "Estudio de la formación de los complejos intermedios durante la síntesis de alúmina "Revista Brasileira de Materiales" Materiales Research. Vol. 4, No. 4, 2001

j.Cobo¹, J.E. Rodríguez Paez¹, C. Villaquiran¹, Alberto Scian², "Efecto del Etanol y la Concentración Inicial de Precursor de Aluminio en la Obtención de α -Al₂O₃ Por el Método de Precipitación Controlada", En Tramite para ser publicada en la Revista de la Academia Colombiana de La Ciencia de Colciencias.