



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION DE ALUMINA ACTIVA

232

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

ROGELIO HERNANDEZ SUAREZ

MEXICO, D. F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADO. 1976
FECHA 11/1

233



QUINDÍO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION DE ALUMINA ACTIVA

HERNANDEZ SUAREZ ROGELIO

1976

Jurado asignado originalmente
según el tema

PRESIDENTE:
ALBERTO OBREGON PEREZ
VOCAL:
ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO
SECRETARIO:
MA. CRISTINA PEREZ DE KELLER
1er. SUPLENTE:
EMILIO BARRAGAN HERNANDEZ
2do. SUPLENTE
ANTONIO GUERRERO PONCE

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

SUSTENTANTE: ROGELIO HERNANDEZ SUAREZ

ASESOR: MA. CRISTINA PEREZ DE KELLER

Con cariño
y
admiración
A mis padres:

Elena
y
Salvador

A mis hermanos

Yolanda

Salvador

Luis

Gonzálo

y

Martha

OBTENCION DE ALUMINA ACTIVA

I N D I C E

INTRODUCCION	1
CAPITULO I GENERALIDADES SOBRE LOS HIDROXIDOS DE ALUMINIO	
I.1 Comportamiento de las alúminas	2
I.2 Estabilidad térmica	
I.3 Clasificación de las alúminas	
I.4 Deshidratación de la gibsita y de las alúminas	3
I.5 Estructura de las aluminas	4
I.6 Alúmina sintética	5
I.7 Discusión de la hidrólisis para la formación del sol	
I.8 Gel de alumina	8
I.9 Geles de pseudoboheimita	11
I.10 Rayos x	16
I.11 Objetivo	
CAPITULO II PARTE EXPERIMENTAL	
II.1 Preparación de soles de alúmina a partir de alcóxidos	18
II.2 Hidrólisis	19
II.3 Tipo de ácido	
II.4 Peptización	
II.5 Tratamiento por temperatura	20
II.6 Efecto de la concentración del ácido	
II.7 Tratamiento de calor	21

CAPITULO III RESULTADOS

ALUMINA POROSA TRANSPARENTE

III.1 Tipo de ácido	23
III.2 Cantidad de ácido	
III.3 Efecto de la temperatura	
III.4 Formación del gel	
III.5 Influencia del electrolito en la formación sol-gel	24
III.6 Comportamiento del gel	
III.7 Pirólisis	25
III.8 Rayos x	
III.9 Area superficial	26

TABLAS DE RESULTADOS

GRAFICAS DE RAYOS X

CAPITULO IV CONCLUSIONES 52

BIBLIOGRAFIA. 54

INTRODUCCION

La alúmina ha sido objeto de extensos estudios, dada su importancia en los diferentes campos en la cual se aplica, recientemente ha despertado gran interés la obtención de alúmina monolítica transparente. Entre las características de importancia tecnológica se tiene una alta área superficial que permite usarla como adsorbente, catalizador y como soporte en algunas reacciones.

La alúmina se prepara usualmente a partir de productos naturales, se sabe que el trihidróxido de aluminio (gibsita) es el principal componente de las bauxitas, las cuales son tratadas para obtener la gibsita o bayerita las cuales tienen una gran importancia como catalizadores. En este trabajo se prepara la alúmina sintéticamente a partir del isopropóxido de aluminio controlando las condiciones de operación.

Precisamente, la variación de las condiciones usuales y el control de las mismas para la obtención de alúmina, conduce a esta alúmina transparente, siendo un parámetro determinante el control de la temperatura.

La gran variedad de alúminas existente plantea un problema en su identificación y se hace necesario recurrir al análisis de rayos X, ya que cada alúmina presenta características definidas, otro instrumento de gran valía para la determinación de estructuras de las muestras es el microscopio electrónico, ya que revela detalles de interés que no revela el análisis de rayos X, como es la longitud de las partículas y su forma.

CAPITULO I

GENERALIDADES SOBRE LOS HIDROXIDOS DE ALUMINIO

I.1 COMPORTAMIENTO DE LAS ALUMINAS

El desarrollo de nuevos catalizadores empleando alúmina activa para obtener altas áreas superficiales ha dado como consecuencia que se haya intensificado el estudio de las alúminas para tratar de resolver los problemas tecnológicos específicos y se ha desarrollado e identificado un gran número de formas. El grupo originalmente referido como gama alúmina incluye numerosas modificaciones designadas por letras griegas como $\rho, \chi, \eta, \lambda, \theta$ etc. su clasificación se ha hecho con base a la temperatura a la cual se obtienen estas alúminas.

I.2 ESTABILIDAD TERMICA

Solamente algunas de estas alúminas tienen una estabilidad térmica alta, especialmente se encuentra con que únicamente la alfa alúmina (Corundum) es estable arriba de 1150 °C.

La transformación a alfa alúmina trae como consecuencia inevitable un decremento catástrofico en el área superficial y de su estructura amorfa dando como resultado que sus propiedades reactivas y su uso como catalizador sean nulas.

I.3 CLASIFICACION DE LAS ALUMINAS

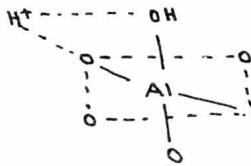
- a) Alúminas denominadas de baja temperatura: $\rho, \chi, \eta, \lambda$ la temperatura de obtención es menor a 600 °C.
- b) Alúminas de temperatura alta: $\kappa, \theta, \delta, \alpha$ se obtienen a una temperatura entre 600 y 1200 °C.

Originalmente se mencionó que la forma tradicional de obtener alúmina es a partir del trihidróxido de aluminio de los cuales se consideran tres principalmente: gibsita (α -Al(OH)₃, alfa hidróxido de aluminio), bayerita (Al(OH)₃) y norstrandita (Al(OH)₃).

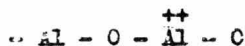
I.4 DESHIDRATACION DE LA GIBSITA Y DE LAS ALUMINAS.

Ha sido de interés conocer la relación entre el mecanismo de deshidratación y el área específica y además la importancia de conocer la estructura de la gibsita, así como la de algunas formas de alúmina, radica en el hecho que durante el proceso de deshidratación existe una variación en el área específica y se trata de determinar cual es la alúmina que tiene un máximo en este valor.

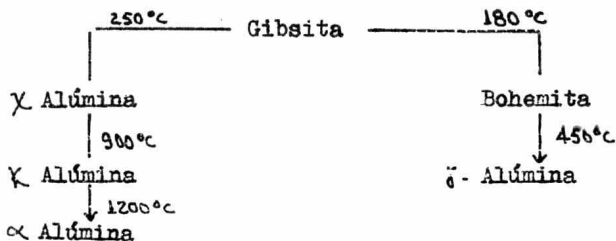
En la deshidratación de la gibsita se combinan pares de grupos hidroxidos para formar agua dejando así oxigenos superficiales e hidroxidos aislados que se comportan como sitios de ácidos de Bröwsted.



La deshidratación produce dos o mas iones donadores de electrones y dos o mas sitios vacantes formandose iones aluminio superficiales con carga positiva concentrada. Estos iones de aluminio se comportan como sitios de ácidos de Lewis.



En realidad existe cierta controversia en las secuencias de deshidratación, aún en publicaciones recientes, debido sobre todo a la insuficiente información concerniente a las condiciones de transformación. Lippens (1) en un estudio reciente propone la siguiente secuencia de deshidratación.



I.5 ESTRUCTURA DE LAS ALUMINAS

Empacado hexagonal y cúbico.- Los métodos de obtención de las alúminas son variados y se presentan en diversas modalidades; entre los primeros estudios que se hicieron para determinar la estructura de las diversas alúminas se encuentra el realizado por Guy Ervin (2) quien encontró que las estructuras de la bohemita, diasporo, γ - Al_2O_3 y corundum eran completamente análogas a los compuestos de hierro correspondientes: lepidocrocita, goethita, γ - Fe_2O_3 y hematita respectivamente. Las estructuras se consideran formadas por redes de iones de oxígeno con cationes metálicos en los intersticios. Wells 1945, (3) describe la estructura del corundum como un arreglo hexagonal empacado de iones de oxígeno con iones de aluminio llenando dos tercios de los intersticios octaédricos.

Por otro lado se ha demostrado que la γ - Al_2O_3 (Brill, 1932 (4); Barlett, 1932 (5); Hägg & Soderholm, 1935 (6); Verwey, 1935 (7)(8)) tiene una estructura de espinela (MgAl_2O_4) pero con sitios de cationes vacantes con los iones de oxígeno en estructura cúbica empacada.

La bohemita y el diasporo son ortorrómbicos y con grupos espaciales muy afines. Las propiedades de las distintas alúminas difieren por las diferencias en estructura. Las estructuras han sido descritas por Ewing, 1935 (9); Reichertz & Yost, 1946 (10) y Hoppe, 1940 (11), considerando que la diferencia más importante radica en el empaque de los átomos de oxígeno. En el diasporo los oxígenos están arreglados en estructura hexagonal empacada; en la bohemita la estructura no está totalmente empacada, sino que consiste de capas las cuales no están propiamente unas con otras en posición de empaque y es por medio de los enlaces de hidróxilo inmediatos, los oxígenos están en estructura cúbica empacada.

Concluyendo entonces, diasporo y corundum tienen estructura hexagonal empacada, mientras que la bohemita y la γ - Al_2O_3 tienen estructura cúbica empacada, esto con base a los oxígenos.

I.6 ALUMINA SINTETICA

La preparación de la alúmina sintética a partir del iso propóxido de aluminio tiene como precursor la formación del sol, para lo cual se requiere que en su preparación se consi deren ciertas características que se discutirán.

I.7 DISCUSION DE LA HIDROLISIS PARA LA FORMACION DEL SOL

La hidrólisis del alcóxido de aluminio da como producto el hidróxido de aluminio el cual presenta diversas modalida des de acuerdo a las condiciones del experimento.

Hay diversas formas importantes del hidróxido de aluminio correspondiendo a las estequiometrías $AlO(OH)$ y $Al(OH)_3$. El $AlO(OH)$ generalmente ocurre como bohemita o en la naturaleza se presenta como mineral diasporo, el verdadero hidróxi do $Al(OH)_3$ es mucho mas abundante y ocurre comunmente como bayerita y gibsitita.

Calvet & Imelik (12) y (13) indicaron que los hidróxi dos amorfos se pueden obtener por precipitación de sales de aluminio con un pH inferior a 7.

Papee (14) investigó la formación de varios estados estruc turales incluyendo la existencia rigurosa del hidróxido amor fo. La naturaleza estructural del hidróxido formado por la hidrólisis de los alcóxidos de aluminio es mucho mas flexible y depende en grado sumo de las condiciones prevaecientes durante la hidrólisis.

El envejecimiento de los hidróxidos de aluminio general mente causa un cambio químico y estructural en la secuencia amorfo-pseudobohemita-bayerita. Este proceso ha sido descri to en detalle por Bye & Robinson (15) quienes hidrolizaron butóxido secundario de aluminio a temperatura ambiente y si guieron el cambio de estructura del hidróxido con el enveje cimiento. Estudios de difracción de rayos X mostraron que despues de 2.5 horas de envejecimiento se podia detectar pseudobohemita.

Bye & Robinson también notaron que la conversión inicialmente es rápida pero declina subsecuentemente, atribuyéndolo al amplio intervalo de solubilidades de la pseudobohemita causado por diferentes grados de orden.

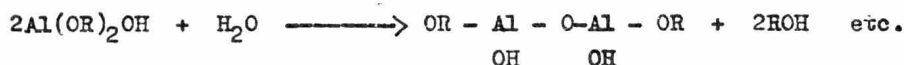
Las solubilidades y la conversión a bayerita del hidróxido inicialmente formado dependen de la temperatura del agua durante la hidrólisis y el contenido de alcohol liberado.

Yoldas (16) encontró que el alcohol liberado fue del 6 % en el caso de la hidrólisis con agua fría y 6.3 % si la hidrólisis es con agua caliente.

La reacción inicial de hidrólisis del alcóxido es :



Esta reacción se lleva a cabo rápidamente, además de la hidrólisis- polimerización al producto



para n iones de aluminio $\text{Al}_n\text{O}_{\frac{3n}{2}-1}(\text{OH})_{(n+2)-x}(\text{OR})_x$

x grupos OR

suponiendo polimerización lineal.

Estas expresiones no representan formulas exactas de la naturaleza molecular y no es un factor crítico en la discusión general, por ejemplo, los alcóxidos de aluminio son inicialmente polímeros y no existen como moléculas discretas como se muestra en la ecuación (1). El grado de polimerización de alcóxidos de aluminio rápidamente se incrementa con el envejecimiento. El resultado de la hidrólisis con agua fría da una concentración mayor de grupos OR en el hidróxido y esto parece estar directamente relacionado con el desorden estructural desde la eliminación de grupos OR de la fase del hidróxido amorfo hasta la conversión a una de las fases cristalinas.

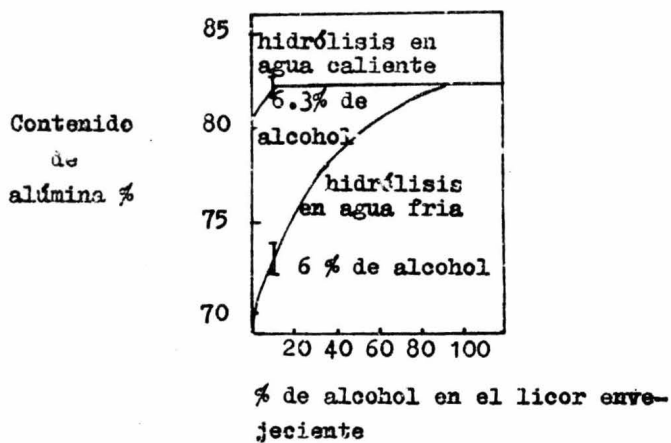
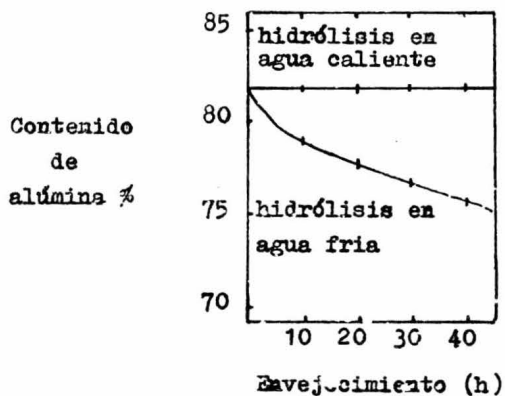


Fig. 1 EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL AGUA EN EL LICOR ENVEJECIENTE

I.8 GEL DE ALUMINA

Una parte esencial dentro de la formación de alúmina activa es la formación del gel a partir del sol obtenido. A continuación se da en forma genérica el desarrollo del estudio de los geles de alúmina así como sus propiedades.

Se han realizado estudios en el sistema $Al_2O_3-H_2O$, los productos que resultan tienen un contenido de agua variable comprendido entre 1.5 y 3 moléculas de agua por mol de Al_2O_3 . Comprende especies amorfas, pseudoamorfos, mal y bien cristalizadas que difieren en composición y características físicas y en área superficial.

Se cuenta con las siguientes técnicas para el estudio de geles:

- 1.- Microcalorimetría
- 2.- Difracción de rayos X
- 3.- Análisis térmico
- 4.- Análisis térmico diferencial
- 5.- Prueba de disolución sódica
- 6.- Examen en infrarrojo.

Calvet & Boivinnet (12) y (13) dan una importancia especial a la relación entre el pH de precipitación de los geles de alúmina, su contenido de aniones y su grado de cristalinidad, ya que es bien conocido que los geles de alúmina absorben fuertemente los aniones durante su precipitación, independientemente del ácido empleado los geles precipitados en medio ácido retienen más los aniones que aquellos precipitados en medio alcalino.

En este estudio de obtención de alúmina activa a partir de alcóxido el parámetro más importante es el tipo de ácido más que el pH por las condiciones del sistema, como se discutirá en detalle.

Willstetter & Kraut estudiaron geles amorfos obtenidos por precipitación resultando estos inestables o impuros.

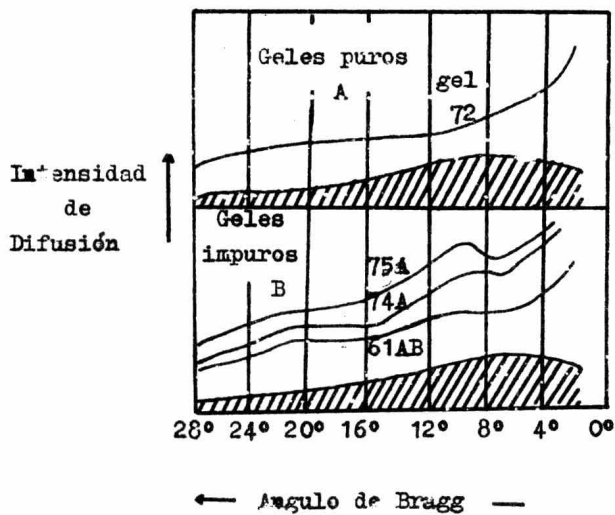
Kraut & Coll (21) trabajaron un precipitado de un sol de alúmina amoniacal a 58 °C observando la inestabilidad del gel amorfo ($c\alpha$) que evoluciona en unas horas a temperatura ambiente en agua a una forma menos amorfa ($c\beta$) susceptible de envejecerse mas lentamente a una forma mas cristalina ($c\gamma$).

Posteriormente Geiling & Glocker estudiaron por rayos X las características del gel manteniendo los productos a 2 °C para preservarlos del envejecimiento. No obstante estas precauciones el gel no es estrictamente amorfo y presenta a los rayos X bandas de difracción que se parecen al gel cristalino. Mas recientemente se ha llegado a la conclusión de que es fácil obtener geles amorfos precipitando una solución de aluminio por una base y manteniendo el pH cercano a 7, los geles son impuros y encierran cantidades variables de aniones. Todo tratamiento destinado a purificar los hace evolucionar el gel a una forma mas cristalina o menos amorfa. Una precipitación efectuada a pH alcalina 9 puede conducir a un gel puro pero no estrictamente amorfo. Parece ser que los aniones retenidos por el gel estabilizan el estado amorfo y parece imposible preparar al mismo tiempo geles amorfos y puros, en la actualidad esto es ya no válido debido a que se puede preparar por precipitación geles puros y rigurosamente amorfos.

Calvet & Coll (13) obtuvieron geles por precipitación de soluciones de nitrato de aluminio (por HNO_3 , H_2SO_4 o CO_2).

La figura 2A representa la curva de difusión de rayos X de uno de estos geles (gel 72) obtenido por precipitación de nitrato de aluminio a pH 8 por amoniaco seguido de un lavado rápido y de un secado a 25 °C al vacío hasta un peso constante. La composición del producto es $Al_2O_3 \cdot 3.45H_2O$ y menos de 0.1 % de NO_3^- . Se comprueba que la curva de difusión decrece constantemente.

Los geles del tipo 72 presentan características tales como la ausencia de un máximo en la curva de difusión lo que impide prácticamente cualquier análisis de distribución radial y puede decirse que los geles de aluminio aparecen mas amorfos que los vidrios, resinas y los líquidos mismos.



Geles impuros
 75A (27 % $\text{SO}_4^{=}$)
 74A (11 % NO_3^-)
 61AB (6 % NO_3^-)

Fig. 2 COMPORTAMIENTO DE GELES PUROS E IMPUROS.

Calvet & Coll concluyeron que los productos de este tipo corresponden al estado menos organizado que se puede concebir en el estado sólido, representado por los geles estrictamente amorfos de alúmina, en oposición a los productos estudiados por Well & Statter & Geilig & Calvet que son solamente pseudoamorfos y los geles amorfos usuales que son impuros y presentan una cierta organización.

I.9 GELES DE PSEUDOBOHEMITA

Por transformación o por envejecimiento de productos anteriores o directamente por precipitación de una sal de aluminio o de un aluminato de sodio en condiciones convenientes de pH y temperatura, se puede obtener un segundo tipo de gel cuyo diagrama de rayos X presenta cierta analogía con el monohidrato cristalizado o bohemita $Al_2O_3 \cdot H_2O$, para designar estos productos se propuso el término de pseudobohemita en 1953.

La figura 3A representa la curva de difusión característica de una pseudoboemita (gel 98) de composiciones $Al_2O_3 \cdot 1.6H_2O$ obtenida por precipitación de nitrato de aluminio a pH 9 (NO_3^- menor de 0.1 %). En el mismo diagrama en la parte inferior se muestra la difracción de una bohemita cristalina de composición $Al_2O_3 \cdot H_2O$. El aumento considerable en las bandas de difracción que se manifiesta en el caso de la pseudoboemita da dimensiones cristalinas de 25 a 30 Å aprox. Esta dimensión es evidente en el límite inferior ya que la teoría supone un arreglo atómico perfecto lo cual es inconcebible siendo un valor aceptable de 60 a 70 Å y se deduce de la medida de la superficie específica. (300 a 350 m²/g).

La pseudoboemita presenta las siguientes características:
I.- La estructura interna de los dominios elementales no corresponde a la de la bohemita como muestra la variación importante del parámetro correspondiente a la primera interferencia 020 (tabla I) que pasa de 6.11 Å a 6.6- 6.7 Å para la pseudoboemita.

Otra particularidad importante del diagrama de la pseudoboemita es que ya no está presente ningún cambio rápido en intensidades de difusión a grandes ángulos como es siempre el caso

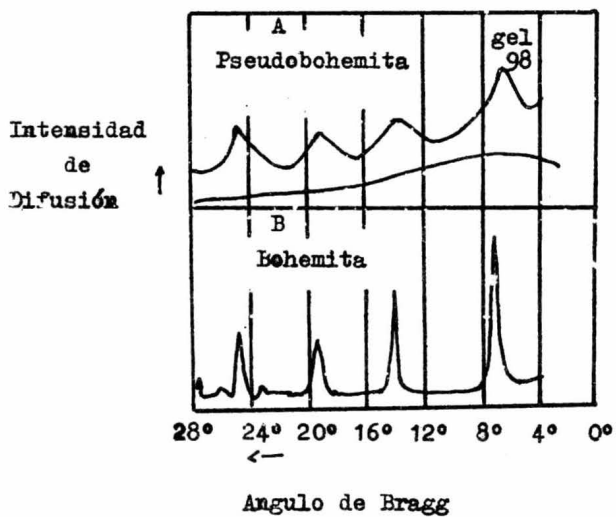


Fig. 3 En esta gráfica se aprecia claramente las diferencias entre una bohemita y una pseudoboheemita.

PSEUDOBOHEMITA			BOHEMITA		
Angulo °	Distancias reticulares	Intensidades relativas	Inten. relativas	Distancias reticulares	Indices de Miller
6.7°	6.70-6.58	100	100	6.11	020
14.°	3.20-3.18	68	65	3.16	021
19.2°	2.34	61	53	2.346	041, 130
-	-	-	6	1.980	131
24.5°	1.86	73	32	1.860	150
-	-	-	27	1.850	002
-	-	-	6	1.770	022
27.8°	1.65	7	13	1.662	151
-	-	-	6	1.527	080
32.3°	1.44	40	16	1.453	132
-	-	-	9	1.434	200
-	-	-	1	1.412	081
33.1°	1.41	10	2	1.396	220
-	-	-	6	1.386	171
-	-	-	2	1.369	062
36.0°	1.31	20	15	1.312	152

Tabla 1 Diferencias entre un gel de pseudobohemita y un gel de bohemita.

de las redes cristalinas perturbadas sino mas bien el crecimiento relativo en favor de la pseudobohemita.

Este hecho se puede explicar considerando que la pseudobohemita presenta un arreglo atómico parecido al de la bohemita pero con orden de corto enlace y características intramoleculares no cristalinas. Si se supone la existencia de hojuelas elementales que representan a las moléculas, se puede pensar que la interferencia central (correspondiente al plano de las hojuelas moleculares del monohidrato) es de una naturaleza un poco diferente de las otras, ligada sin duda a fenómenos de amontonamiento de hojuelas lo cual tiene la ventaja de explicar su comportamiento singular.

La desaparición de ciertas rayas o sus fuertes desplazamientos se pueden atribuir a fenómenos de retención de agua de adsorción de iones extraños por la superficie de las micelas. II.- Las propiedades particulares de la pseudobohemita pueden estudiarse siguiendo la transformación progresiva a bohemita en autoclave.

El contenido de agua en la constitución de la pseudobohemita varia entre 1.4 a 2 moles de H_2O por mol de Al_2O_3 y difiere sensiblemente de la del monohidrato. Se podría explicar el agua excedente como adsorbida en la superficie de la bohemita estequiometrica pero finamente dividida. Para un producto de composición $Al_2O_3 \cdot 1.5H_2O$ esta agua si se presenta como una monocapa que recubriria una superficie de $265 m^2/g$ que es sensiblemente la de una pseudobohemita. Una hipotesis como esta, además de que no explica las diferencias de estructura señaladas, se contradice por las experiencias de transformación de la pseudobohemita sometida a tratamientos cada vez mas rigurosos en autoclave. (tabla II).

Los resultados indican que no hay paralelismo entre la variación del contenido de agua excedente y aquella de la superficie la cual debería ser el caso si la estructura no cambiara, la presencia del agua excedente esta ligada al desarrollo de la superficie, en realidad se debe a un rearrreglo estructural de la pseudobohemita en bohemita que se manifiesta por la

TRANSFORMACION DE LA PSEUDOBOHEMITA EN BOHEMITA			
MUESTRA	H ₂ O/Al ₂ O ₃	SUPERFICIE	FRACCION DE SUP. CUBIERTA O EXCEDENTE
A Pseudobohemita inicial	1.6	308	104 %
B Tratamiento 18 h a 200°C en autoclave	1.12	189	34 %
C Tratamiento 18 h a 285°C en autoclave	1.01	82	6 %
D Tratamiento 48 h a 300°C en autoclave	1.00	40	0
E Bohemita	1.00	4	0

Tabla II Transformación de la pseudobohemita en bohemita a diferentes temperaturas en autoclave.

desaparición progresiva del parámetro correspondiente a la primera interferencia (tabla I).

La pseudoboheimita de carácter pseudoamorfo constituye el gel de alúmina por excelencia.

I.10 RAYOS X

De interes especial es notar la importancia del análisis por difracción de rayos X en la elaboración de esta tesis, ya que fue la principal herramienta de trabajo para la identificación de las muestras y dar una idea bastante clara de su comportamiento y propiedades.

Al analizar un difractograma de rayos X de alguna muestra por ejemplo, si se desea conocer que tipo de alúmina se esta obteniendo, como es este caso, se observa la ubicación e intensidad de los picos y conjuntamente con la información obtenida de manual de rayos X se determina el compuesto analizado, en este caso qué tipo de alúmina. El resultado por análisis de rayos X proporciona de que substancia se trata y además proporciona información del posible compuesto del cual se parte o bien de las variables de operación como lo es principalmente la temperatura, si se trata de un compuesto natural o de tipo sintético.

I.11 OBJETIVO

En los incisos anteriores se ha hecho un planteamiento breve de las distintas formas de obtención de los monohidróxidos de aluminio tanto a partir de productos naturales como su obtención por métodos sintéticos.

El interes verdadero de obtener alúminas es en realidad poder obtener alúminas activas, que como es de esperarse, no se transforman en forma natural sino que se preparan transformandolas térmicamente,

por medio de una deshidratación como ya se indicó, conduce a hidróxidos de aluminio y geles de alúmina; la deshidratación de los hidratos obtenidos dan un óxido particular.

En esta tesis se obtiene sintéticamente los hidróxidos de aluminio a partir de isopropóxido de aluminio controlando cuidadosamente las condiciones de preparación para obtener solo la forma deseada del hidróxido (pseudobohemita). El sol obtenido se gelifica y piróliza para obtener alúmina activa.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 PREPARACION DE SOLES DE ALUMINA A PARTIR DE ALCOXIDOS

La preparación de estos soles se lleva a cabo a partir de isopropóxido de aluminio, el cual se hidroliza y el hidrato resultante se peptiza a un sol claro. Cuando la hidrólisis y peptización se llevan a cabo en ciertas condiciones el resultado es un sol claro que puede ser gelificado y pirólizado para producir alúmina transparente.

Los soles de hidróxido de aluminio pueden prepararse de varios compuestos de aluminio. Por ejemplo en 1854 (8) los soles se prepararon a partir de acetato de aluminio y posteriormente de $AlCl_3$. Los hidróxidos comerciales pueden ser dispersados en medio acuoso por varios electrolitos.

Ahora bien, se pueden considerar cuatro pasos básicos en el proceso de preparación de alúmina transparente:

- a) Hidrólisis de isopropóxido de aluminio
- b) Peptización del hidróxido a un sol claro
- c) Formación del gel
- d) Pirólisis a alúmina

El proceso debe llevarse a cabo teniendo especial cuidado durante el primer paso para evitar la formación de bayerrita (trihidróxido de aluminio) y asegurar la realización de los pasos subsecuentes.

Cuando el isopropóxido de aluminio se hidroliza con agua caliente se forma un monohidróxido estable, que puede presentarse en forma cristalina o pseudoamorfa.

Sin embargo, cuando la hidrólisis se hace con agua fría el monohidróxido resultante es amorfo y se convierte a bayerrita o trihidróxido; solamente el monohidróxido puede ser peptizado.

II.2 HIDROLISIS

Se utilizó isopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$. La hidrólisis se efectúa en exceso de agua con agitación vigorosa, la relación molar de agua a alcóxido es aproximadamente de 100 a 1. El agua debe ser bidestilada y deionizada con una temperatura inicial de 75 °C, para obtener los resultados deseados el sistema agua-alcohol-alúmina se agitan vigorosamente de 15 a 30 minutos antes de que se adicione el ácido.

II.3 TIPO DE ACIDO

Para definir el tipo de ácido mas conveniente para la peptización del hidróxido, se hidrclizaron varias muestras de isopropóxido de aluminio en agua a 75 °C y se agregaron distintos ácidos orgánicos e inorgánicos manteniendo la temperatura constante durante períodos variables. Tablas A y B

II.4 PEPTIZACION

Cantidad de ácido: La peptización requiere que una cantidad crítica de ciertos ácidos se introduzca en la mezcla anterior y que la mezcla se conserve a temperatura superior a 80 °C por un tiempo suficiente.

Las adiciones de ácido son generalmente especificadas en terminos de pH. Sin embargo en este caso se observó que el tipo de ácido tiene un papel mucho mas importante que el pH del sistema. Por ejemplo, adiciones de H_2SO_4 ó HF no producen el efecto deseado independientemente del pH. Se observó que la reproducibilidad del sol es muy sensible a la cantidad del ácido mas que al pH. Se determinó en cada caso la relación alcóxido-ácido para asegurar reproducibilidad.

Para determinar la cantidad de ácido requerida se utilizó HCl una vez que se comprobó que este ácido se peptiza a un sol claro.

Se prepararon 10 muestras hidrolizando una mol de isopropóxido de aluminio en 100 moles de agua a 75 °C, se añadieron cantidades distintas de ácido clorhídrico que variaron entre 0.0154 a 0.25 moles. Las muestras se cubren y colocan en estufa a 95 °C por intervalos de tiempo variables, observándose que el mínimo de tiempo para la formación del sol es de 4 días y que tiempos mayores no cambian el sol obtenido.

II.5 TRATAMIENTO POR TEMPERATURA

Para comprobar el efecto de la temperatura en la velocidad de peptización se hidrolizaron 4 muestras de 1 mol de isopropóxido en 100 moles de agua a 75 °C entonces se agregaron 0.07 moles de HCl y estas muestras se calentaron a temperaturas comprendidas entre los 25 a 80 °C.

II.6 EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL ACIDO

En la tabla C se muestra el efecto de la adición del ácido clorhídrico (para peptizar el sistema a un sol claro) en la formación del sol, la cantidad mínima de ácido fué de 0.035 moles, la peptización completa no puede ser alcanzada abajo de esta concentración cuando se usa HCl.

Los resultados deseados no se obtuvieron cuando se usaron cantidades mas fuertes de los ácidos que no peptizaron el hidróxido.

Al seleccionar el tipo de ácido se debe considerar que:

a) El anion de los ácidos no debe de formar complejos con los iones de aluminio a concentraciones bajas. Por lo tanto el fracaso del ácido sulfúrico y del ácido fluorhídrico puede ser explicado por que el F^- y el SO_4^{2-} forman iones complejos de aluminio

b) El ácido debe ser lo suficientemente fuerte para producir el efecto de carga necesario en cantidades relativamente pequeñas con respecto a la concentración del aluminio, en otras palabras la cantidad de ácido en relación al aluminio debe ser lo suficientemente pequeña para prevenir la formación de un enlace de aluminio continuo al oxígeno (oxalato) o al hidróxido (oleato).

Este requerimiento elimina casi todos los ácidos orgánicos con la excepción de unos pocos (Uno de los más fuertes ácidos orgánicos es el tricloroacético con una constante de ionización de 2×10^{-4}). Los mejores resultados se obtuvieron cuando el ácido es añadido después de dar tiempo suficiente para que la hidrólisis sea completa, lo cual sucede después de 15 a 30 minutos de mezclado vigoroso.

Yoldas (19) muestra que la acidez equivalente puede introducirse también por sales de ácido solubles y compuestos que tengan aniones no complejos; cuando se agrega nitrato de lantano a la mezcla, el sistema se peptiza de una manera similar a la realizada por adición de ácido. En este caso la alumina resultante tendrá también contaminación de lantano si es usado.

II.7 TRATAMIENTO DE CALOR

La adición sola de ácido no causa peptización de la mezcla; la mezcla debe ser calentada arriba de 80 °C y mantener esta temperatura hasta que se forme un sol claro. El uso de recipientes cerrados y agitación durante el tratamiento por calor aumenta significativamente la velocidad de peptización. La velocidad de peptización cae drásticamente abajo de 80 °C. En un sistema estático puede llevar meses la peptización de la mezcla a temperaturas inferiores de 75 °C, mientras que arriba de 80 °C la peptización de la mezcla puede ser completada en horas.

La peptización de grupos residuales (OR) en el hidróxido arriba de 80 °C aumenta considerablemente la peptización.

Un aspecto importante es la temperatura del agua, si se usa agua fría en la hidrólisis inicial del alcóxido, la mezcla debe ser sometida a un tratamiento de calor antes de que se obtenga una conversión substancial a bayrita (beta $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Si se usa agua caliente (80 °C) los hidratos resultantes son estables y pueden mantenerse a temperatura ambiente por un periodo indefinido antes de la peptización.

CAPITULO III

RESULTADOS

ALUMINA POROSA TRANSPARENTE.

El isopropóxido de aluminio se hidróliza en agua rápidamente, se obtiene el mono o trihidróxido de aluminio. Solamente el monohidróxido puede ser peptizado para formar un sol claro.

III.1 TIPO DE ACIDO

Para determinar qué tipo de ácido es el más conveniente para la preparación de alumina activa se ensayó con ácidos de tipo orgánico e inorgánico, (TABLA A), Observando así cuales son los que peptizan el sistema (TABLA B). El tipo de ácido es mucho más importante que el pH del sistema.

III.2 CANTIDAD DE ACIDO

Para peptizar el sistema se requiere que una cantidad crítica de ácido se introduzca. En la TABLA C se muestra que esta cantidad para el HCl tiene como límite inferior 0.035 moles por mole de hidróxido.

III.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura de hidrólisis debe ser superior a 75 °C para asegurar la peptización de la mezcla y mantener la temperatura arriba de 80 °C hasta la formación del gel.

III.4 FORMACION DEL GEL

El primer requisito en la formación del gel es una concentración suficiente del sol. Entre más concentrado 23

este el sol el movimiento de partículas coloidales será transitorio siendo tan solo oscilatorio y por último hasta no moverse, un estado donde el sol se ha convertido a gel.

La transición sol-gel se lleva a cabo sin alteración de las propiedades, aunque la viscosidad del sistema cambia en un alto grado en un periodo de tiempo muy corto y esto es frecuentemente usado como una señal de la gelificación. Lewites tomó el tiempo de solidificación como el punto donde el sol tiene una viscosidad suficiente que al invertir un tubo de ensaye que contenga el sol no caiga.

III.5 INFLUENCIA DEL ELECTROLITO EN LA TRANSFORMACION SOL-GEL

La influencia del electrolito en la transformación sol-gel debe diferenciarse de su efecto peptizante. Se necesita una cantidad crítica mínima de ciertos electrolitos ácidos como HCl y HNO_3 para peptizar el hidróxido a un sol claro y la cantidad de electrolito presente en el sol determina el punto de gelificación del sistema, así como varias de las propiedades del óxido resultante de este gel.

III.6 COMPORTAMIENTO DEL GEL.

Se nota un decremento inicial del volumen del gel que es causado por el efecto de los ácidos en la carga eléctrica de las partículas. Al ir agregando el ácido las micelas cargadas positivamente absorben aniones de los ácidos y conducen a un estado más neutral y así la repulsión intrapartículas disminuye. Esto trae como consecuencia que sea posible que las partículas se aproximen unas con otras con la consecuente reducción del volumen del gel. Este efecto se observa a medida que aumenta la cantidad de ácido de 0.035 mole a 0.07 mole a partir de este momento

aumenta en forma creciente el volumen del gel a medida que aumenta la cantidad de HCl.

III.7 PIROLISIS

La composición química de geles secos corresponde a la del monohidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ y por lo tanto contienen de 82 a 85 % en peso equivalente de alúmina. El material en este punto tiene más de 60 % de porosidad. La difracción de rayos X da un diagrama amplio de baja intensidad que corresponde al hidrato del óxido de aluminio delta.

La capacidad del gel para conservar su integridad durante el secado puede deberse a la presencia de una pequeña cantidad de material disolvente en el sol. Cuando el sol se concentra y gelifica el material disuelto se condensará y juntará a las partículas coloidales dando un cuerpo coherente; así el sólido y las partes disueltas tienen la misma composición química. La naturaleza granular disminuye durante el calentamiento dando una fase más homogénea.

La pirólisis del gel seco conduce a diferentes formas de alúmina que dependerán de la temperatura y tiempo de exposición; las muestras H, 51, 54, 81 y 116 se llevaron a una temperatura de 500 °C, las muestras S y P se llevaron a 1000 °C, el calentamiento fue gradual hasta alcanzar la temperatura deseada y mantenerla por espacio de 15 minutos solamente, tiempo necesario para la transformación.

III.8 RAYOS X

Para determinar las características del gel así como su constitución para el análisis de rayos X primero se seca el gel; la TABLA D muestra los geles analizados así como los resultados obtenidos, las gráficas correspondientes se anotan al final de este capítulo.

Para el caso de la bohemita, el patrón de difracción

de rayos X indica que las difracciones mas intensas son a 6.11, 3.16 y 2.35 Å. Dentro de los resultados obtenidos se notan pequeños corrimientos en las difracciones y una gran disminucion en las intensidades correspondientes de las difracciones para la bohemita lo que permite concluir que el gel tiene un carácter amorfo, que es precisamente el efecto deseado, teniendo en este caso pseudobohemita.

Se observa en el análisis de los difractogramas como un conjunto una correspondencia en las difracciones; la variación de intensidades es debida a que las condiciones de preparación variaron para cada caso específico. En la TABLA D se anotan las condiciones a las cuales se preparo cada muestra.

En la muestra M1 existe un pico de muy baja intensidad que pudiera corresponder a bayerita (2.20 Å) aunque en realidad es muy bajo.

La TABLA E muestra los resultados del análisis por difracción de rayos X de la pirólisis de las diversas muestras.

El estudio de las alúminas por rayos X muestra difracciones características a 1.39, 1.99 y 2.40 Å. La difracción de 1.39 Å se presenta en todas las aluminas. Para el caso de gels calentados a 500 °C resultó gamma alúmina con difracciones a 1.98, 1.40, 2.39 y 4.56 Å siendo patente esta correspondencia en los difractogramas en el análisis conjunto.

Para el caso de calentamiento a 1000 °C se obtuvo delta alúmina característica en 1.40, 1.99 y 2.46 Å además una elevación en las intensidades respectivas.

III.9 AREA SUPERFICIAL

El análisis para determinar el área se llevó a cabo por el método de BET, isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno; La TABLA E muestra las areas superficiales obtenidas, lo cual marca un buen resultado.

ACIDOS			
INORGANICOS	FORMULA	ORGANICOS	FORMULA
Nitrico	HNO_3	Acético	CH_3COOH
Clorhídrico	HCl	Tricloroacético	CCl_3COOH
o. forfórico	H_3PO_4	Monocloroacético	CH_2ClCOOH
Bórico	H_3BO_3	Oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Sulfúrico	H_2SO_4	Fórmico	HCOOH
Iodhídrico	HI	Ftalico	$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$
Fluorhídrico	HF		

TABLA A. Tipo de ácidos usados.

ACIDO	DESPUES DE 5 DIAS A T=95°C
Nátrico	Sol claro
Clorhídrico	Sol claro
o. fosfórico	No peptizó
Sódico	No peptizó
Sulfúrico	No peptizó
Iodhídrico	No peptizó
Fluorhídrico	No peptizó
Acético	Sol claro
Tricloroacético	Sol claro
Monocloroacético	Sol (ligeramente turbio)
Fornico	Sol (ligeramen- te turbio)
Fuálico	No peptizó

TABLA B Cantidad de ácido para cada una de las muestras fue 0.1 mole de ácido/mole de hidróxido.

MUESTRA	ACIDO	MOLE DE ACIDO/ MOLE DE HIDROXIDO	DESPUES DE 4 DIAS A T=95°C
1	HCl	0.015	No peptizó
2	HCl	0.025	No peptizó
3	HCl	0.035	Sol claro
4	HCl	0.055	Sol claro
5	HCl	0.085	Sol claro
6	HCl	0.110	Sol claro
7	HCl	0.150	Sol claro
8	HCl	0.180	Sol claro
9	HCl	0.20	Sol claro
10	HCl	0.25	Sol claro

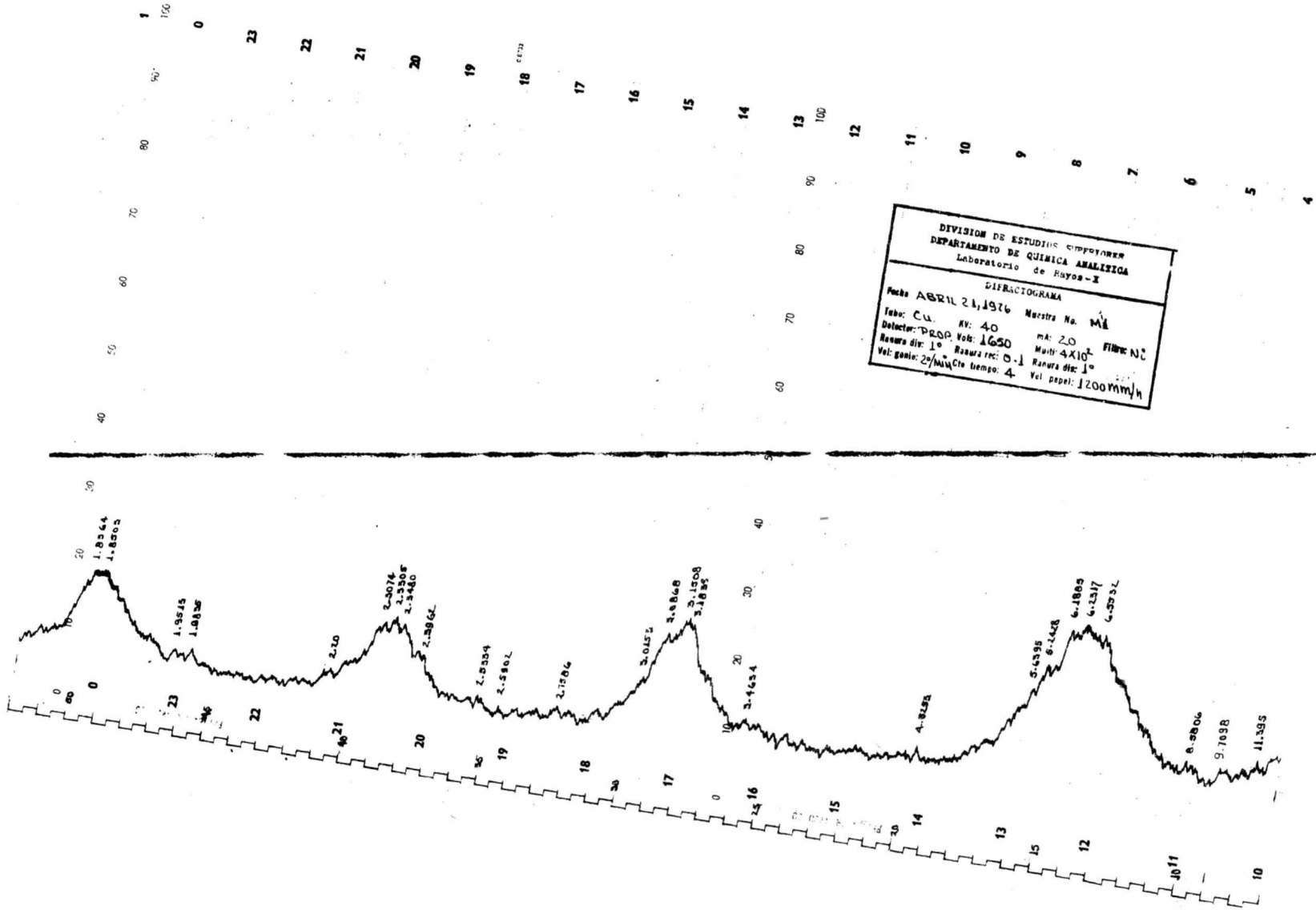
TABLA C. Tratamiento con HCl a diferentes concentraciones

MUESTRA ACIDO CONC.			RESULTADO DE ANALISIS RAYOS X
M1	HCL	0.035	Pseudobohemita
C	HCL	0.040	Pseudobohemita
11	HCL	0.060	Pseudobohemita
A	HCL	0.072	Pseudobohemita
F	HCL	0.080	Pseudobohemita
B	HCL	0.10	Pseudobohemita
4D	HCL	0.107	Pseudobohemita
15	HCL	0.115	Pseudobohemita
5E	HCL	0.15	Pseudobohemita
12	HCL	0.16	Pseudobohemita
13	HCL	0.18	Pseudobohemita
M3	HCL	0.185	Pseudobohemita
14	HCL	0.20	Pseudobohemita
16	HCL	0.22	Pseudobohemita

TARLA D. Resultado de difracción de rayos X
de los geles analizados.

MUESTRA	ACIDO	CONC.	TEMPERATURA DE PIROLISIS	RESULTADO DE ANALISIS DE RAYOS X	AREA SUPERFICIAL m ² /g
(F) H	HCL	0.080	500 °C	Gama alumina	
(5E) S	HCL	0.150	1000 °C	Delta alumina	
(F) P	HCL	0.080	1000 °C	Delta alumina	
51	HNO ₃	0.07	500 °C	Gama alumina	182
54	HNO ₃	0.10	500 °C	Gama alumina	165
81	HCL	0.10	500 °C	Gama alumina	
116	HCL	0.07	500 °C	gama alumina	

TABLA E. Alúmina después de la pirólisis.

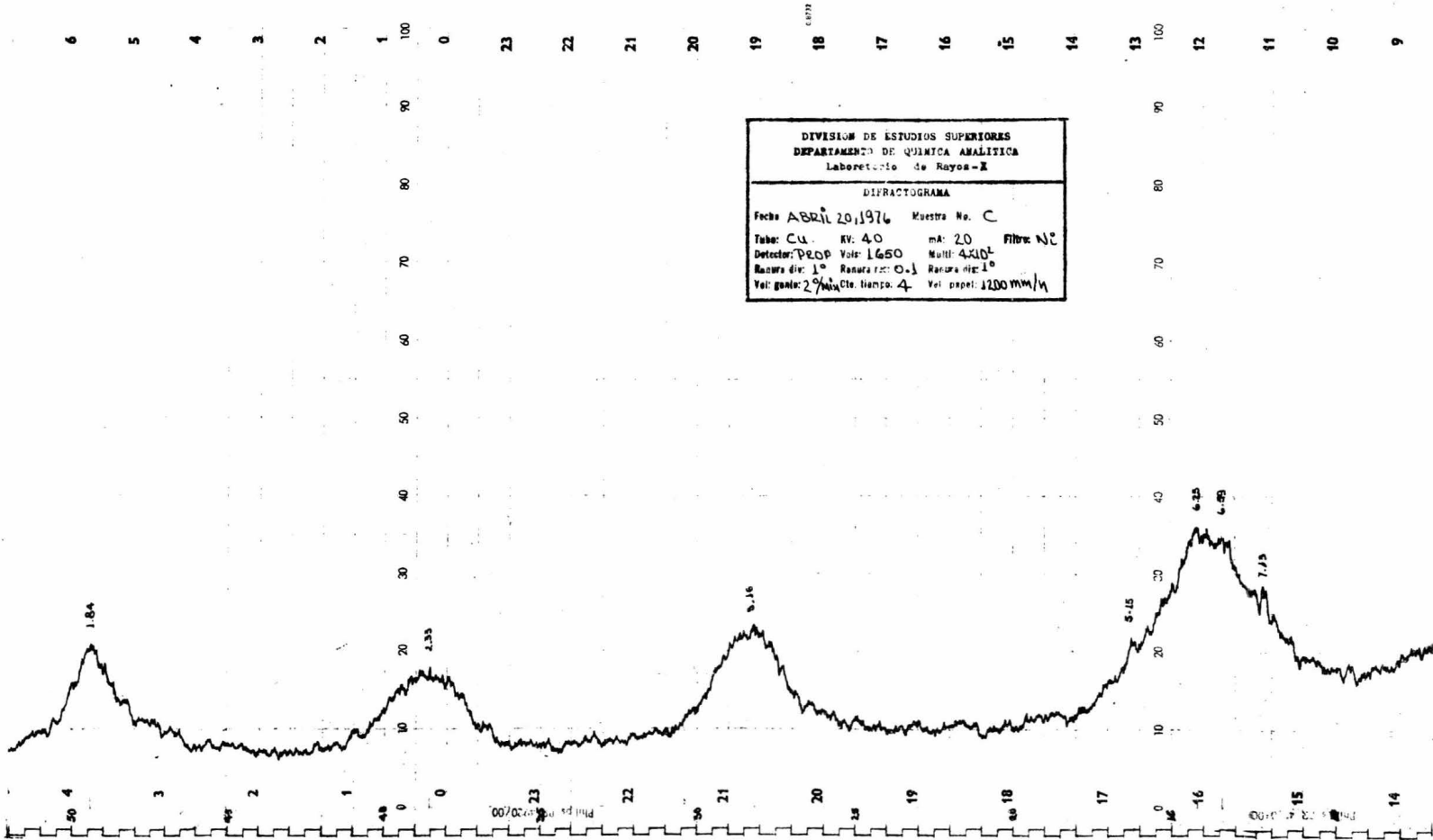


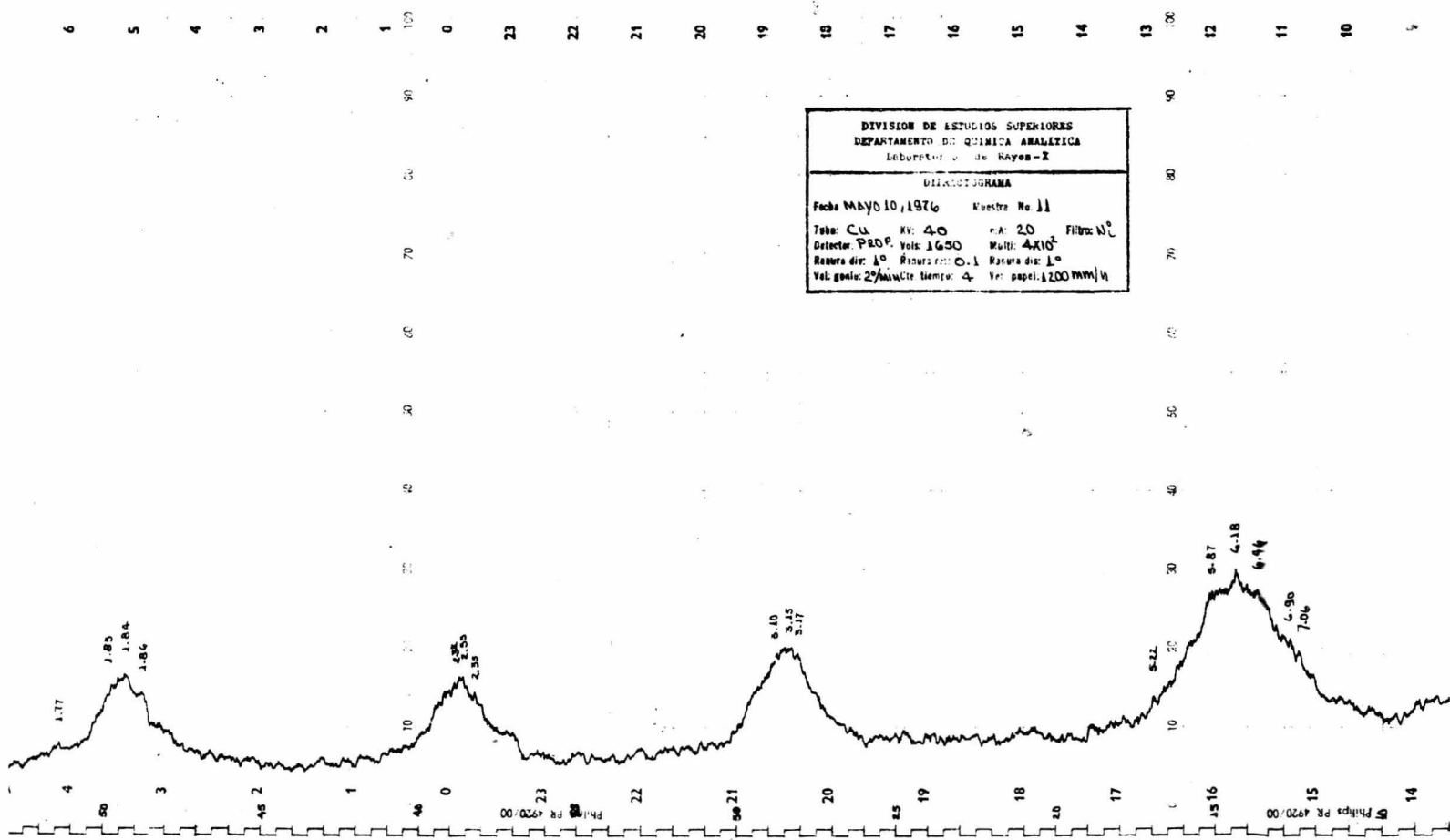
DIVISION DE ESTUDIOS EMPLOYER
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Hayos - I
 DIFRACTOGRAMA
 Fecha ABRIL 21, 1976 Muestra No. M4
 Tubo: Cu. KV: 40 mA: 20 FILM: NC
 Detector: PRSP. Vol: 1650 Multi: 4X10
 Ranura dif: 1° Ranura rec: 0.1 Ranura dif: 1°
 Vel: gan: 25/mA Cto tiempo: 4 Vel papel: 1200mm/h

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Rayos-X

DIFRACTOGRAMA

Fecha: ABRIL 20, 1976 Muestra No. C
 Tubo: Cu KV: 40 mA: 20 Filtro: Ni
 Detector: P.E.O.P Volt: 1650 Multi: 4x10¹
 Ranura div: 1° Ranura rec: 0.1 Ranura dir: 1°
 Vel. girar: 2°/min Cte. tiempo: 4 Vel. papel: 1200 mm/h





DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Rayos-X

DIFRACTOGRAMA

Fecha MAYO 10, 1976 Muestra No. 11

Tubo: Cu KV: 40 mA: 20 Filtro: Ni²

Detector: PROP. Vois: 1650 Multi: 4X10³

Resera dir: 1° Resera rec: 0.1 Resera dia: 1°

Vel. goni: 2°/min Cte tiempo: 4 Vel. papel: 1200 mm/h

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Rayos-X

DIFRACIOGRAMA

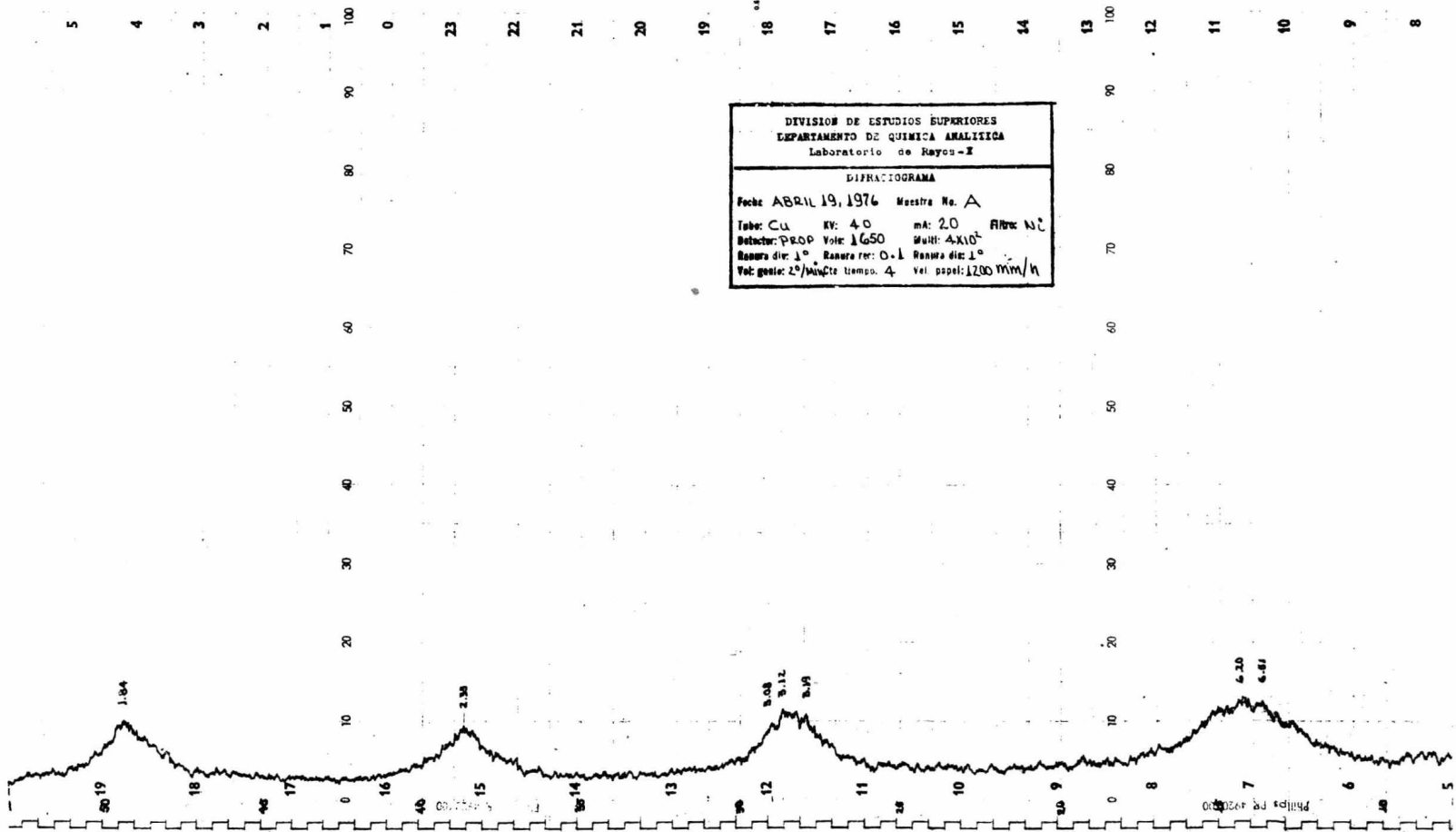
Fecha: ABRIL 19, 1976 Muestra No. A

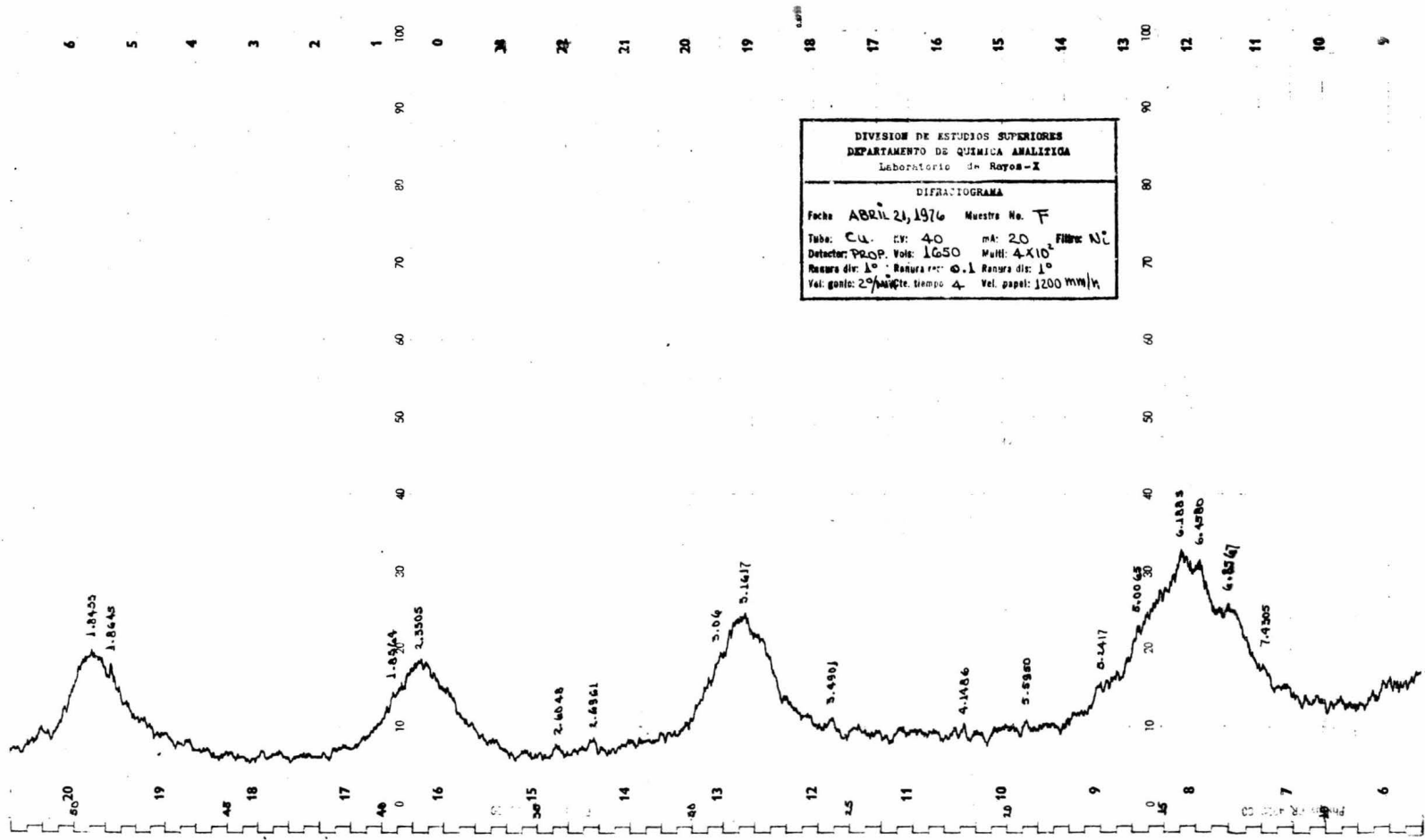
Tubo: Cu KV: 40 mA: 20 Filtro: Ni

Detector: PROP Volt: 1650 Muñ: 4×10^{-2}

Ranura dir: 1° Ranura re: 0.1 Ranura det: 1°

Vel. girat: 2°/Min Cte tiempo: 4 Vel. papel: 1200 mm/h

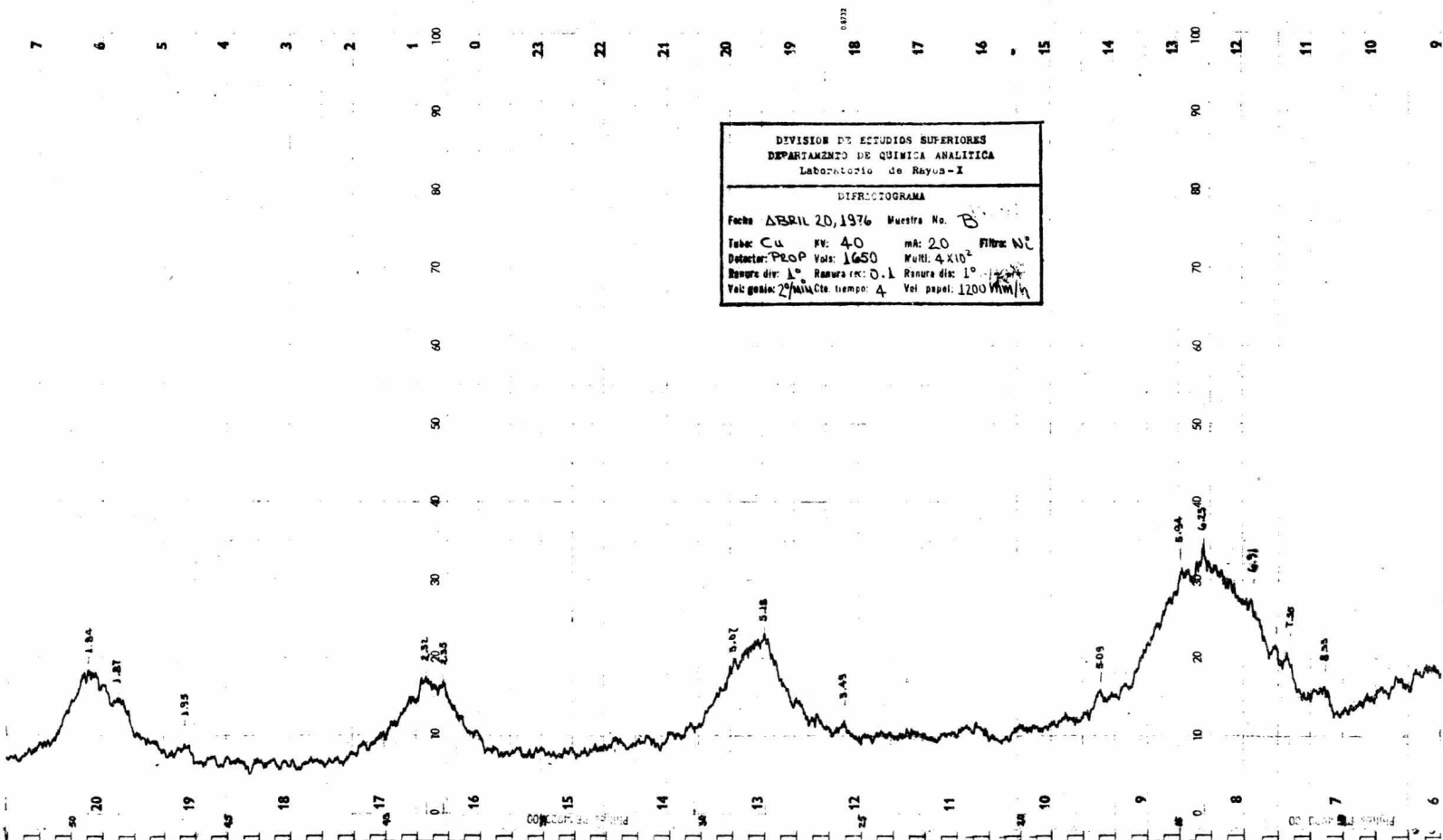


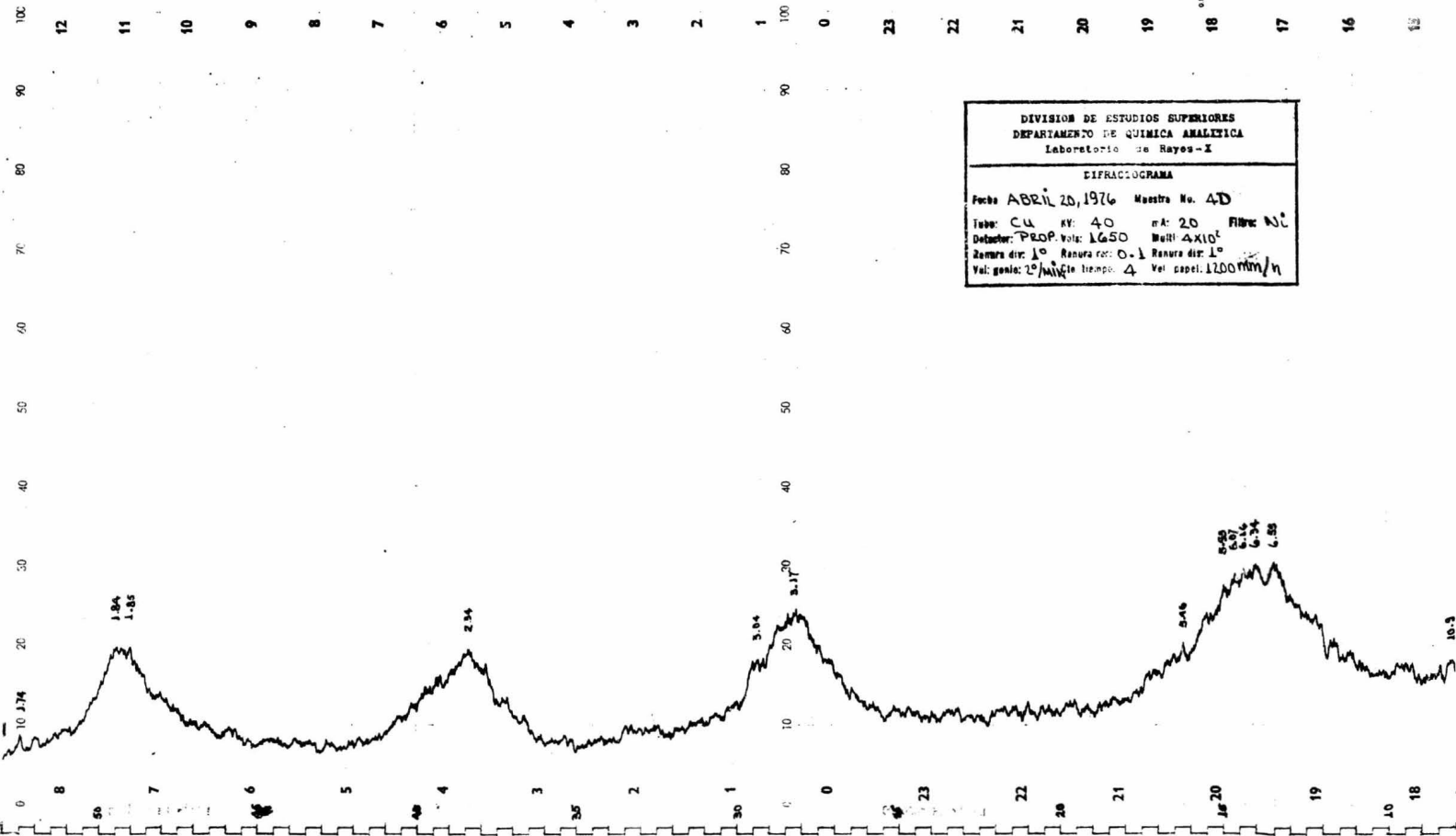


DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Rayos-X

DIFRACTOGRAMA

Fecha: ABRIL 20, 1976 Muestra No. B
 Tube: Cu KV: 40 mA: 20 Filtro: Ni
 Detector: PROP Volt: 1650 Mult: 4×10^2
 Ranura dir: 1° Ranura rec: 0.1 Ranura dif: 1°
 Vel. girat: 2°/min Cic. tiempo: 4 Vel. papel: 1200 $\mu\text{m}/\text{h}$





DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Hayes-I

DIFRACTOGRAMA

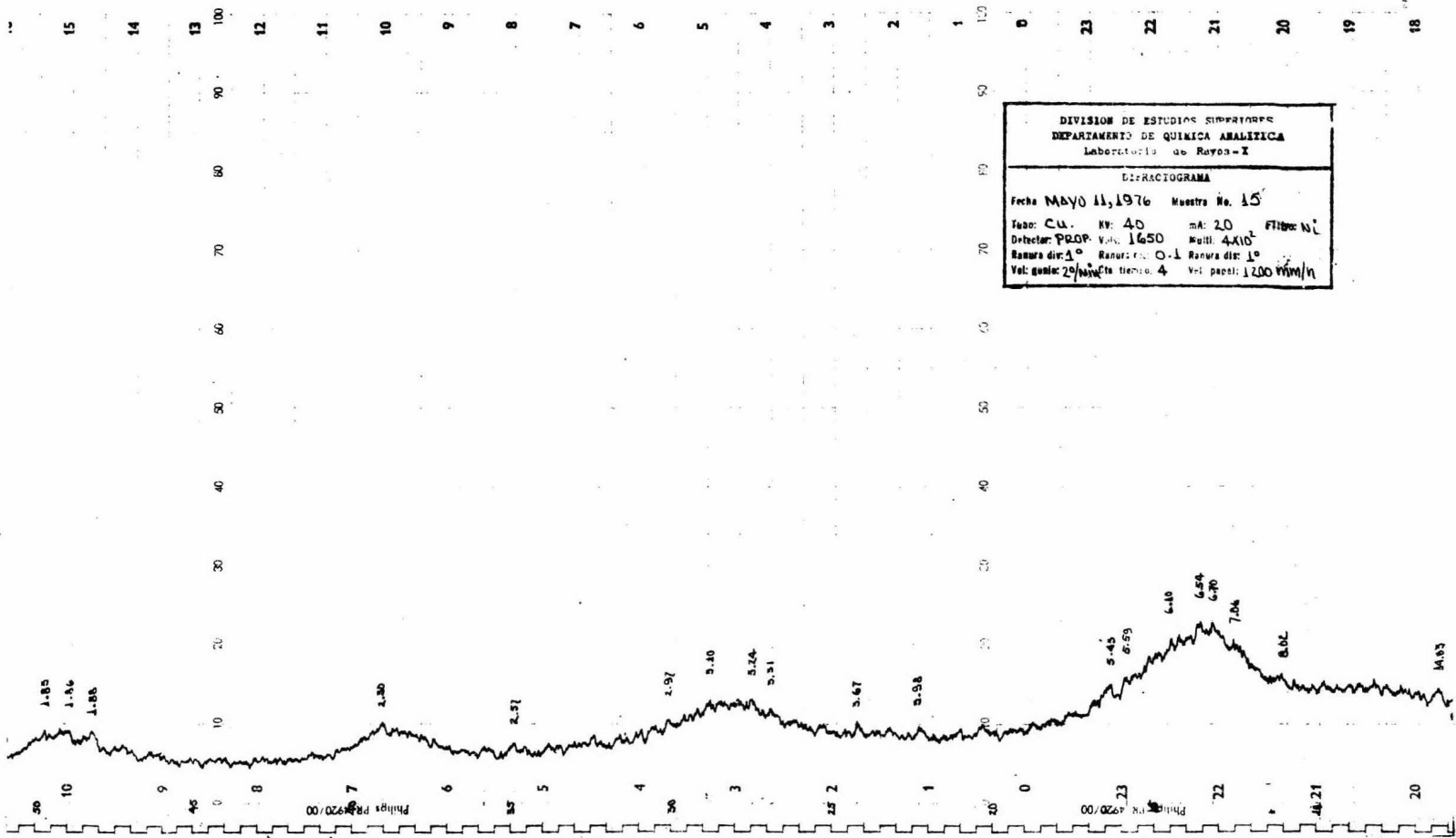
Fecha: ABRIL 20, 1976 Muestra No. 4D

Tubo: CU KV: 40 mA: 20 Filtro: Ni

Detector: PROP. Volt: 1650 Well: 4X10⁵

Rejilla dir: 1° Ranura col: 0.1 Ranura dir: 1°

Vel. goni: 2°/min Tiempo: 4 Vel. papel: 1200 mm/h

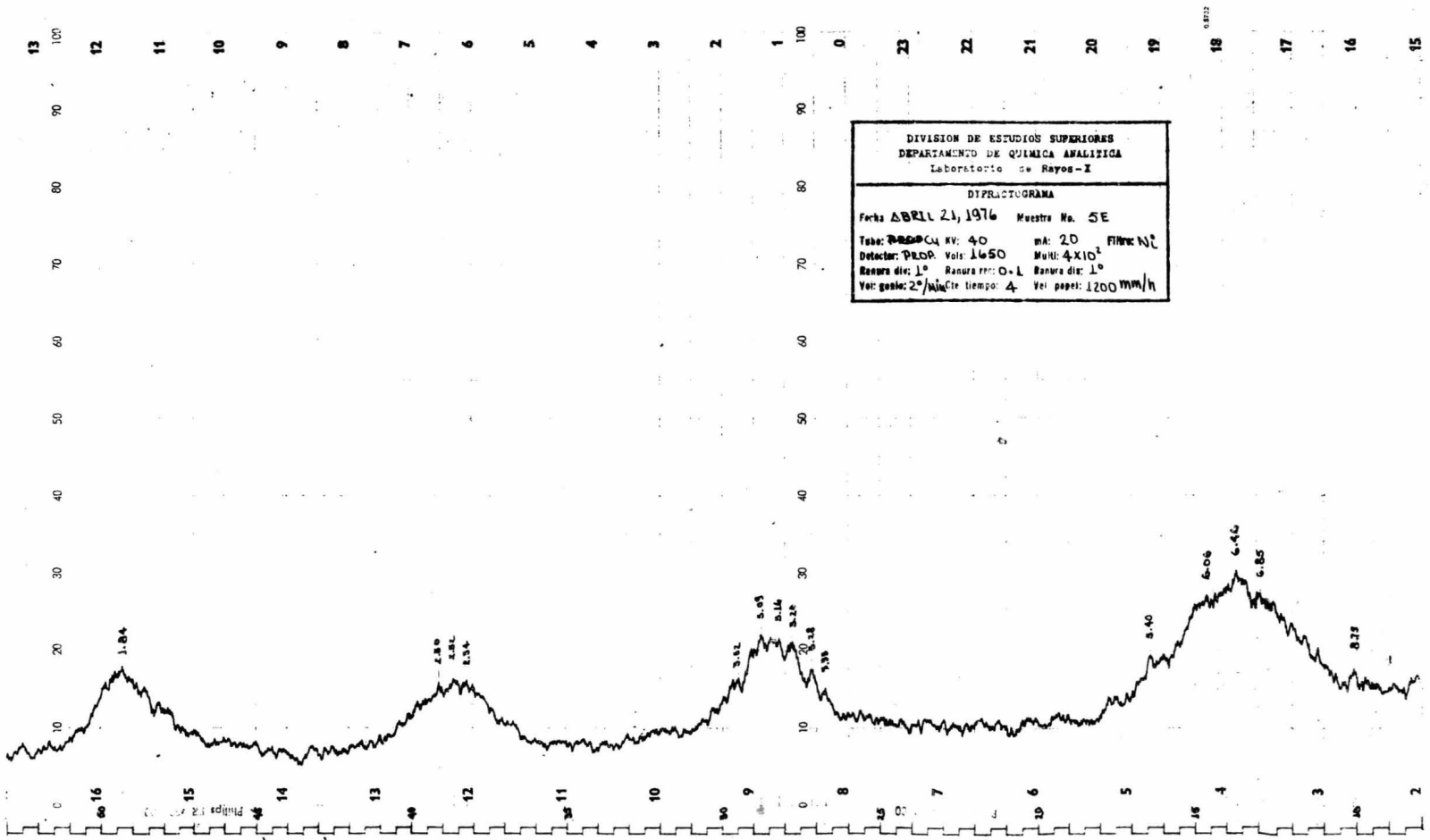


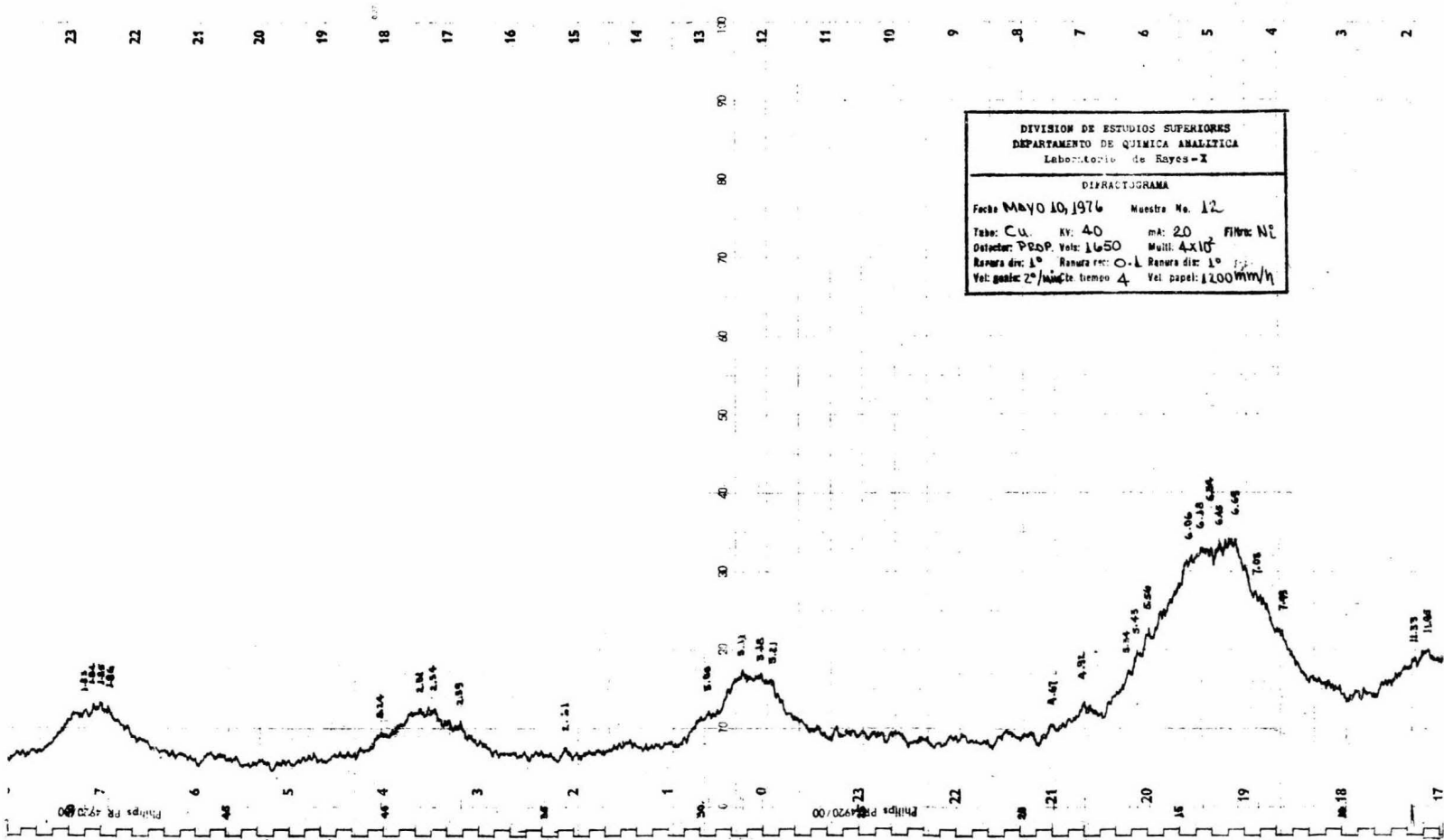
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Rayos-X

DIFRACIOGRAMA

Fecha Mayo 11, 1976 Muestra No. 15

Tubo: Cu. V: 40 mA: 20 Filtro: Ni
 Detector: PROP. Volt: 1650 Muñi: 4X10⁵
 Ranura div: 1° Ranura col: 0.1 Ranura dis: 1°
 Vel. gonic: 25/min Cta tiempo: 4 Vel. papel: 1200 mm/h



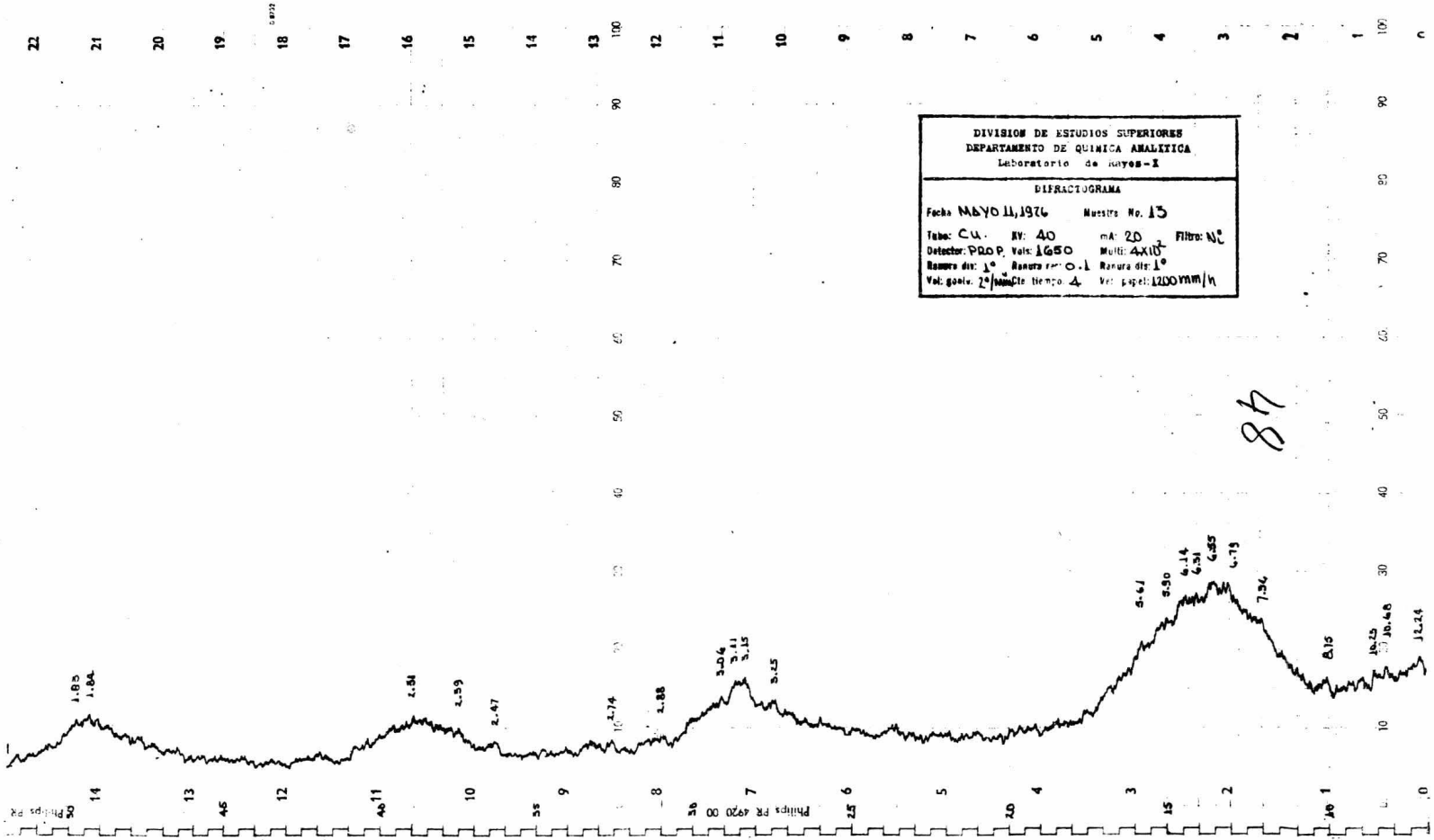


DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Rayos-X

DIFRACTOGRAMA

Fecha MAYO 10, 1976 Muestra No. 12

Tubo: Cu. KV: 40 mA: 20 Filtro: Ni
 Detector: PRSP. Volt: 1650 Multi: 4x10³
 Ranura div: 1° Ranura rec: 0.1 Ranura dif: 1°
 Vel: 2°/min. tiempo 4 Vel papel: 1200mm/h



DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Rayos-X

DIFRACTOGRAMA

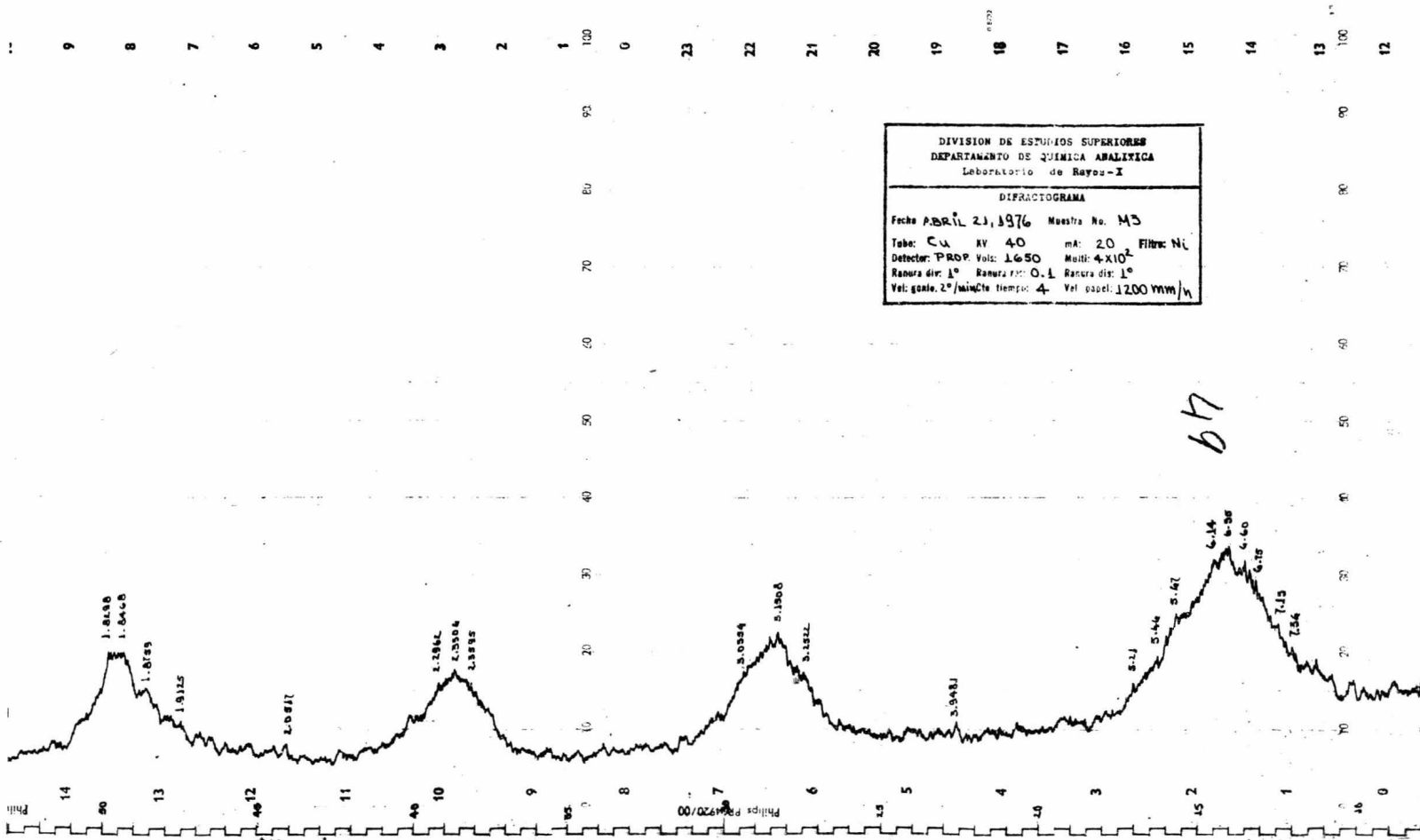
Fecha: 11/11/1976 Muestra No. 13

Tubo: Cu. KV: 40 mA: 20 Filtro: Ni

Detector: PDP. Volt: 1650 Muñe: 4x10⁴

Ranura div: 1° Ranura r: 0.1 Ranura dir: 1°

Vel. goni: 2°/min Cto tiempo: 4 Vel. papel: 1250MM/H



DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Rayos-X

DIFRACIOGRAMA

Fecha ABRIL 21, 1976 Muestra No. M3
 Tube: Cu KV 40 mA: 20 Filtro: Ni
 Detector: PROP. Volt: 1650 Multi: 4x10²
 Ranura dir: 1° Ranura r: 0.1 Ranura dis: 1°
 Vel. goni: 2°/minCte Tiempo: 4 Vel. papel: 1200 mm/h

Philips P1920/00
 Philips P1920/00
 Philips P1920/00

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Rayon-X

DIFRACTOGRAMA

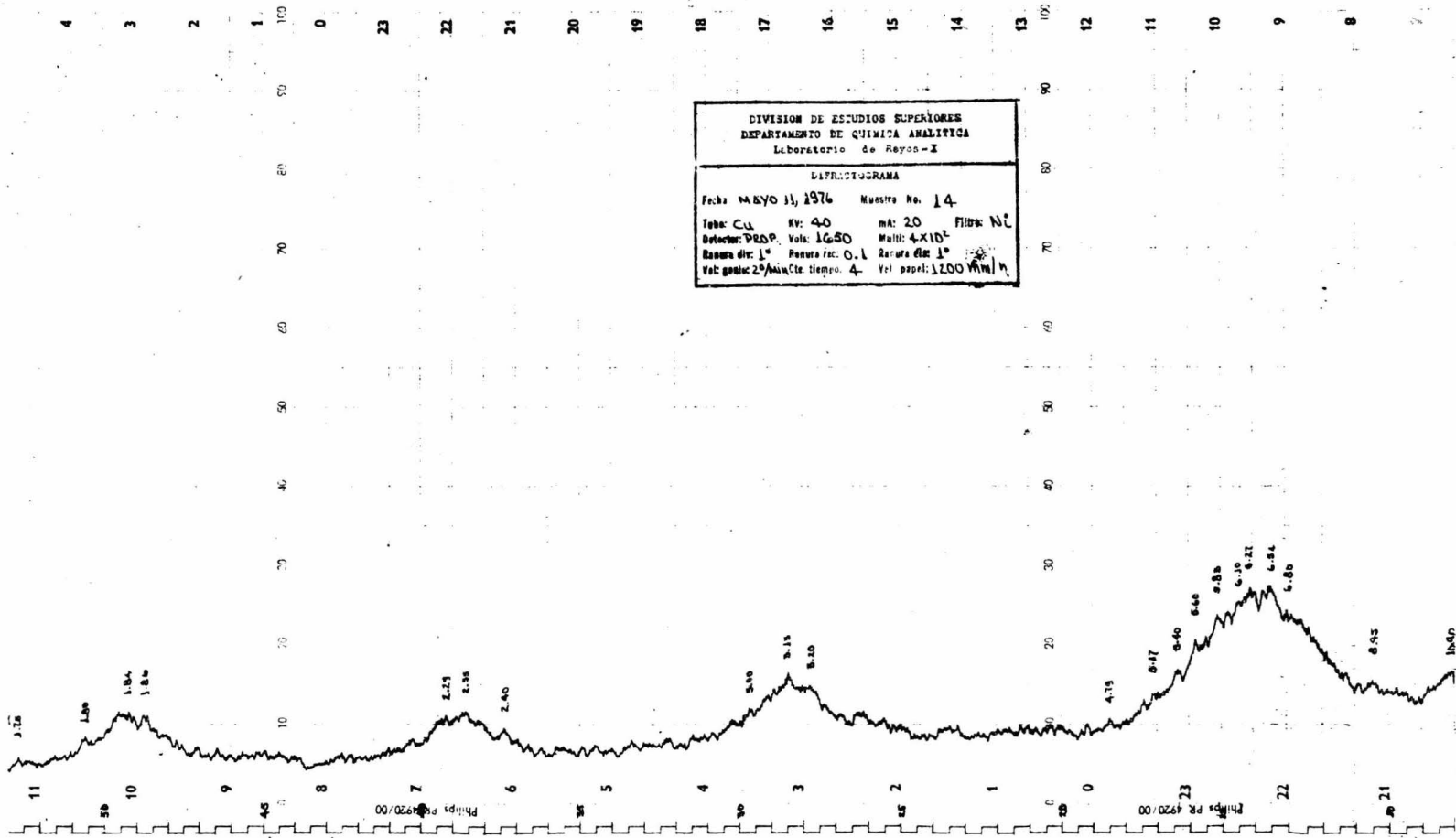
Fecha: MAYO 11, 1976 Muestra No. 14

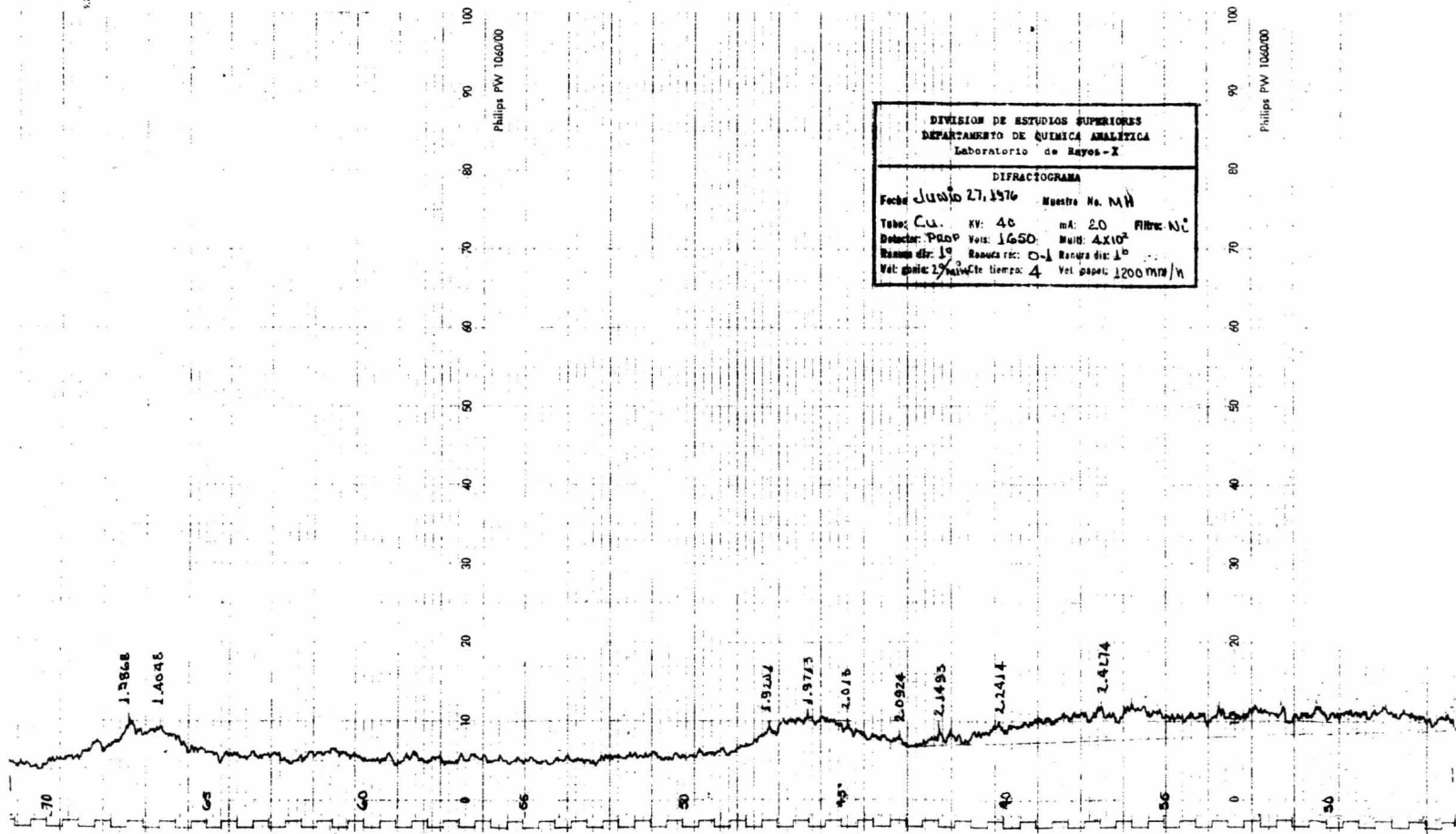
Tubo: Cu Kv: 40 mA: 20 Filtro: Ni

Detector: PRDP Vols: 16.50 Mult: 4x10⁴

Base de dif: 1° Posura rec: 0.1 Arzura dif: 1°

Vel: gener: 2.94mm/seg Cte tiempo: 4 Vel papel: 1.200 mm/h

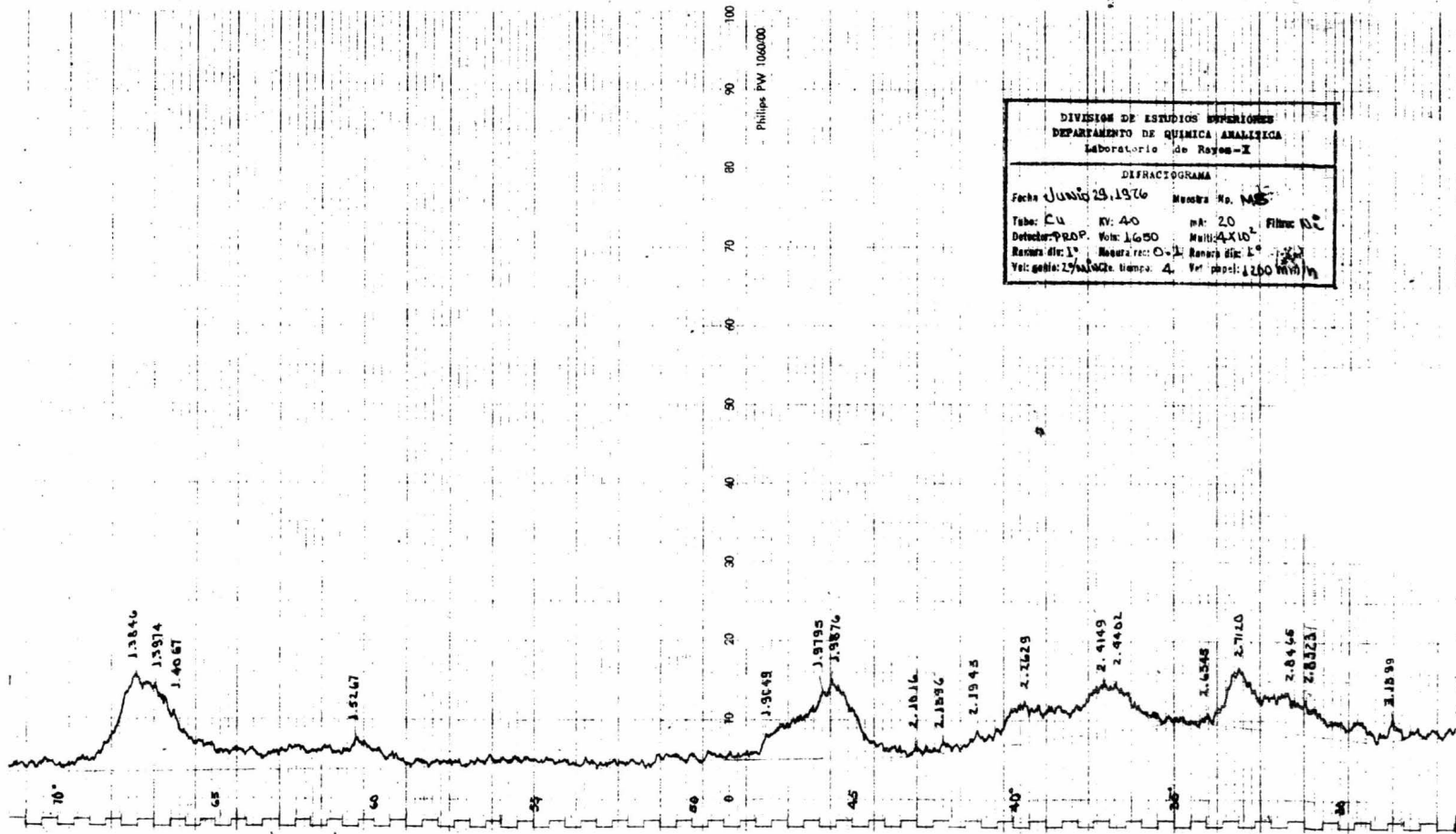




DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Rayos-X

DIFRACTOGRAMA

Fecha: Junio 27, 1976 Muestra No. MM
 Tubo: Cu. KV: 40 mA: 20 Filtro: Ni
 Detector: PdOP Volt: 1650 Mult: 4X10³
 Radio dif: 19 Radio rec: 0-1 Radio dis: 1^o
 Vel. goni: 17 Cte tiempo: 4 Vel. papel: 1200 mm/m



DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
Laboratorio de Rayos-X

DIFRACTOGRAMA

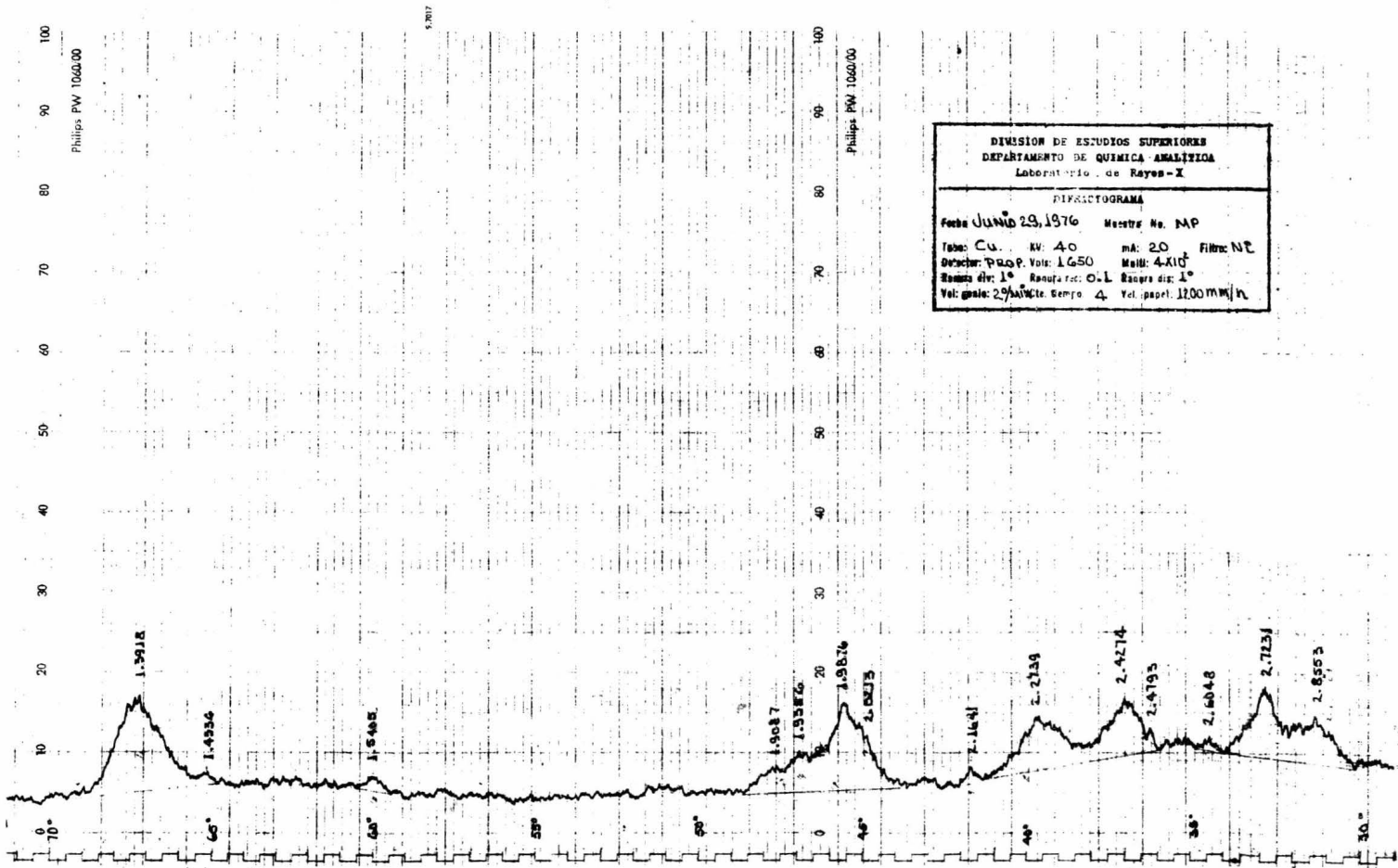
Fecha JUNIO 29, 1976 Muestra No. MS

Tubo: Cu Kv: 40 mA: 20 Filtro: Ni

Detector: PROP. Volt: 1650 Multi: 4X10

Ranura dif: 1° Muestra rec: 0.2 Ranura dif: 1°

Vel: genie: 27 Muestra. 4 Vel: phos: 120 (mm)



DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Rayos-X

DIFRACTOGRAMA

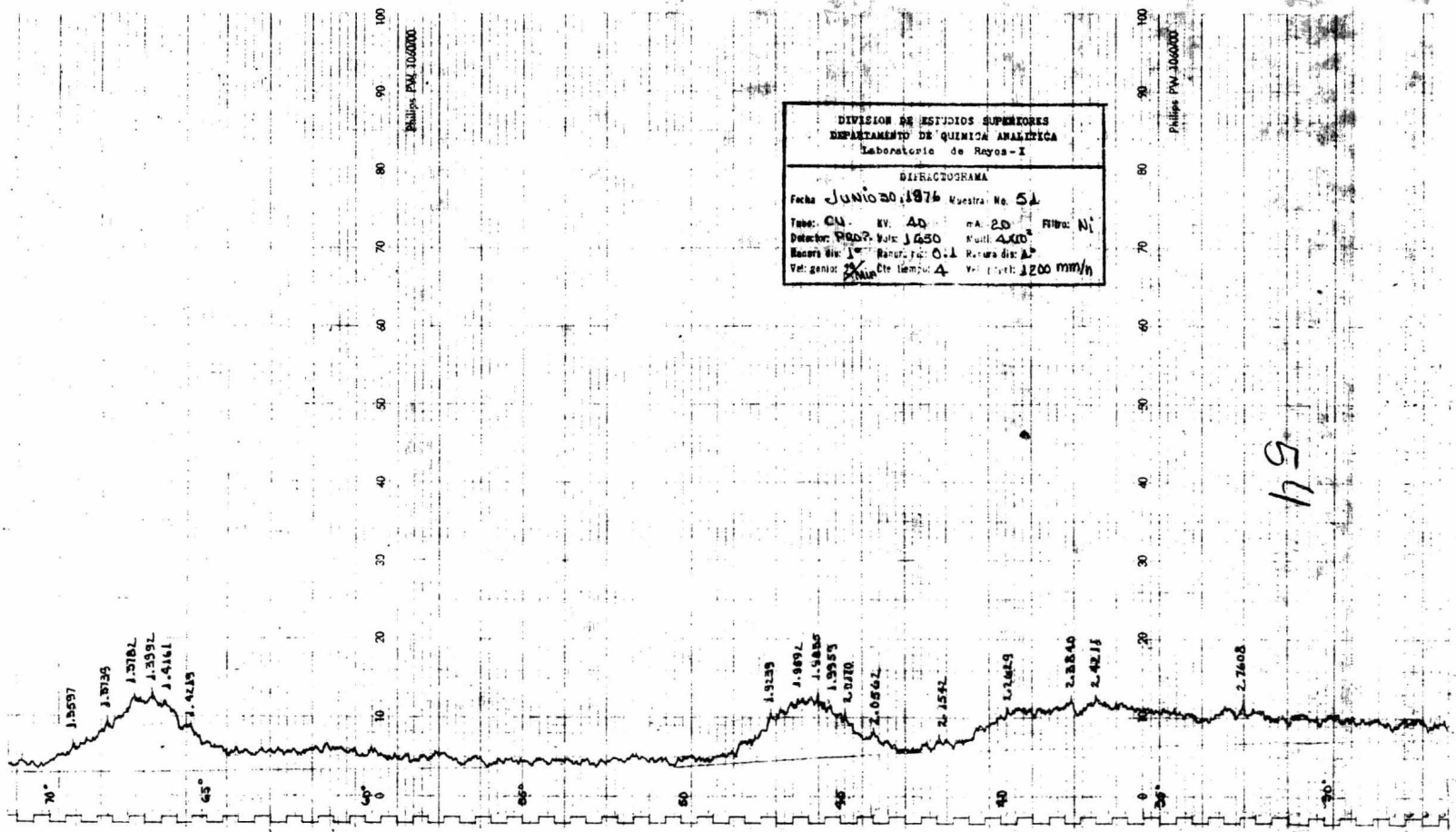
Fecha JUNIO 29, 1976 Muestra No. PAP

Tubo: Cu KV: 40 mA: 20 Filtro: Ni

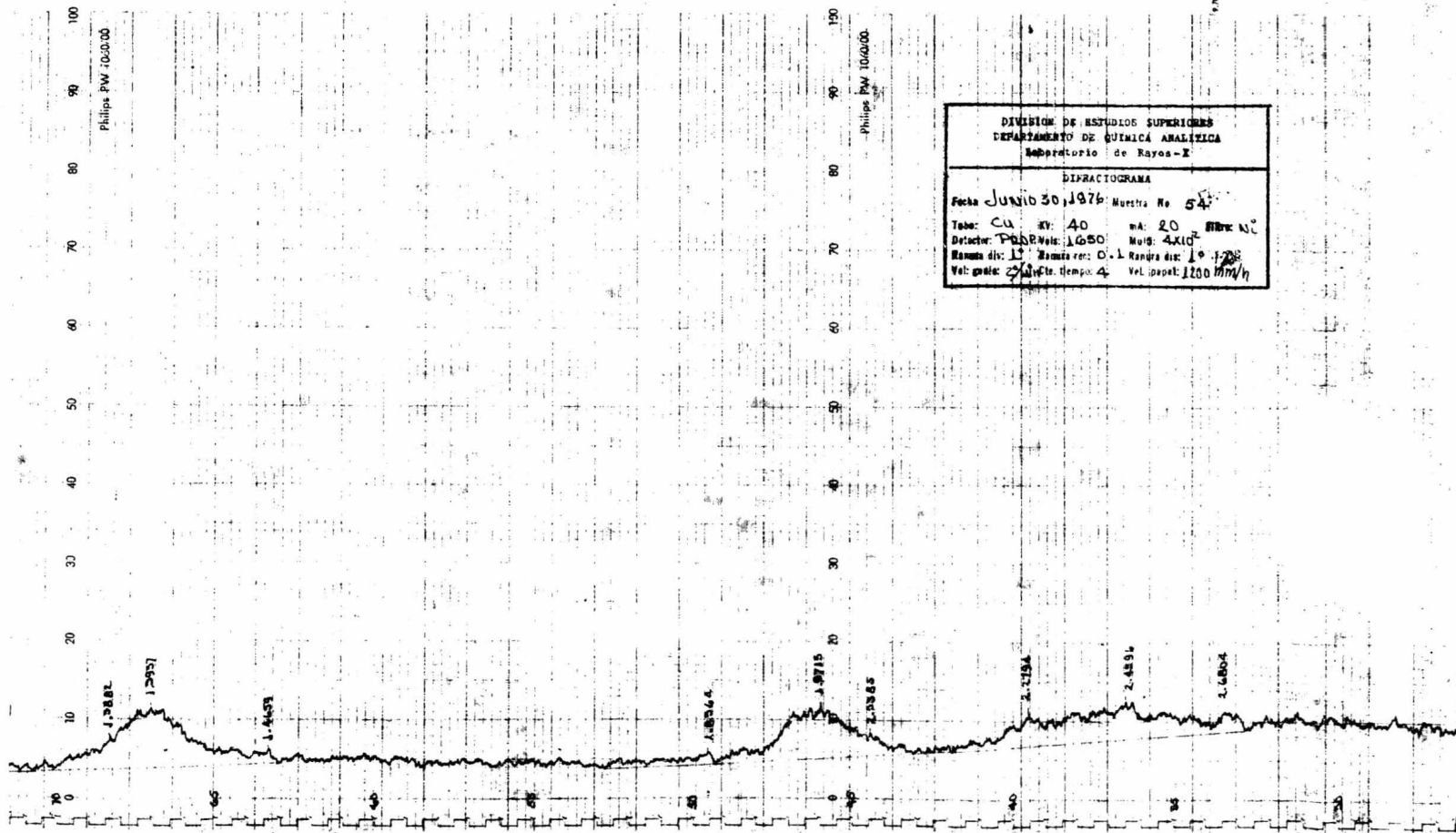
Detector: PROP. Volt: 1650 Math: 4-K10

Slits: div: 1° Slits: 0.1 Slits: 1°

Vel: 2°/min Tempo: 4 Vel. papel: 1200 mm/h



54

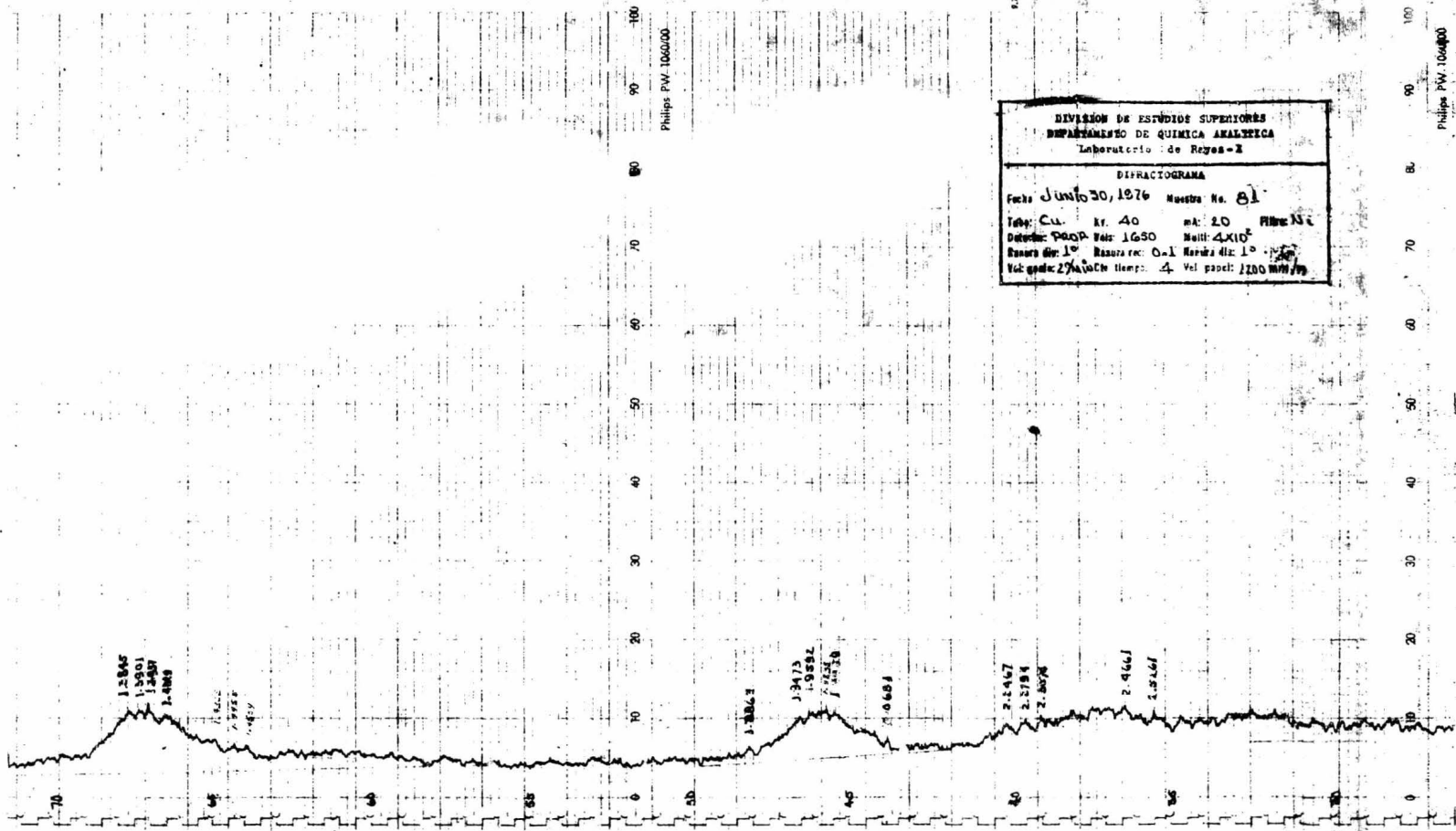


DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Rayos-X

DIFRACTOGRAMA

Fecha **Junio 30, 1976** Muestra No **54**

Tubo: **Cu** KV: **40** mA: **20** Filtro: **Ni**
 Detector: **PdP** Volt: **1650** Mois: **4X10**
 Rango dis: **17** Rango cor: **0.1** Rango det: **1° - 70°**
 Vel. gómit: **2** Vel. tiempo: **4** Vel. papel: **1200 mm/h**



DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
Laboratorio de Rayos-X

DIFRACTOGRAMA

Fecha: JUNIO 30, 1976 Muestra No. 81

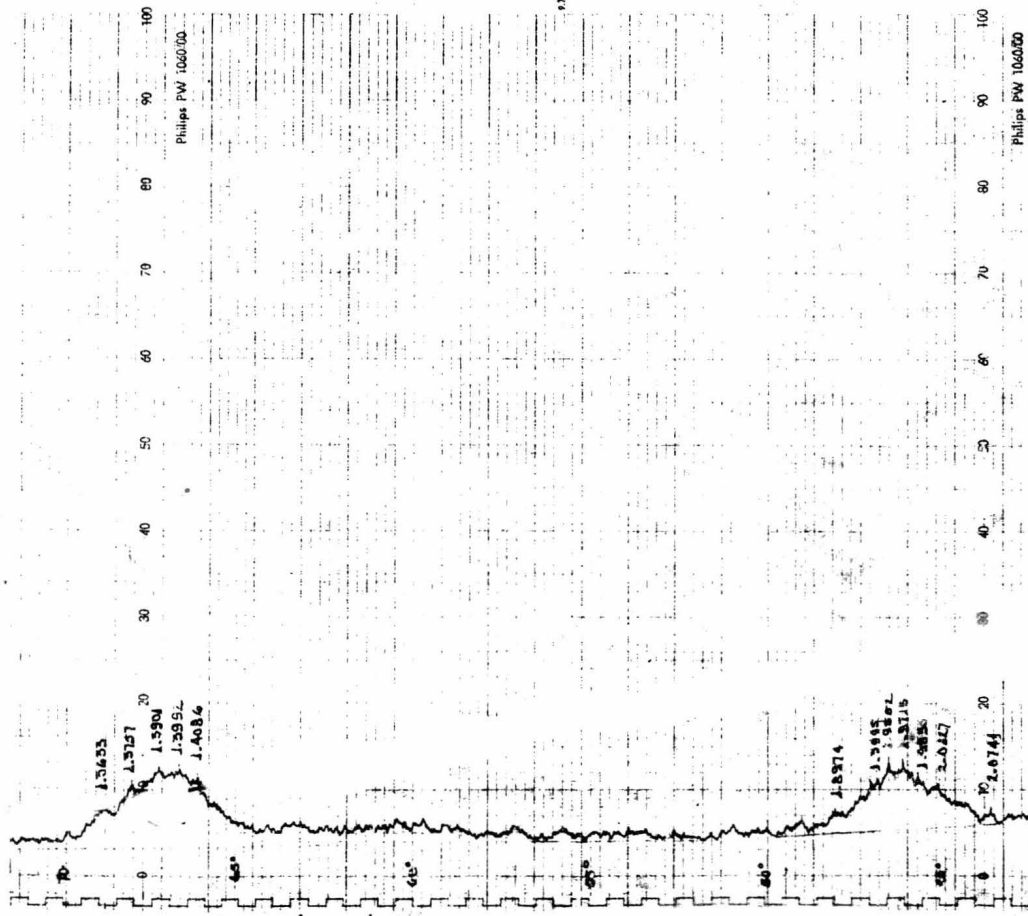
Tubo: Cu. Ar. 40 mA: 20 Filtro: Ni

Distancia: 20.00 cm Volt: 1650 Perfil: 4X10²

Espejo: 1° Razona: 0.1 Salida dia: 1°

Vel. goni: 2°/min Cte: 4 Vel. papel: 1200 mm/hr

Philips PW 106000



DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
 Laboratorio de Edyeu-X

DIFRACTOGRAMA

Fecha JUNIO 20, 1976 Muestra No. 126

Tubo: Cu. KV: 40 mt: 20 Filtro: Ni

Detector: P.S.P. Vols: 1650 Suls: 4X10²

Resum dir: 1.° Banda rec: D-1 Escala dir: 1.°

Vel gph: 2940 Vlt. Temp: 4 Vel papel: 1200 mm/m

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

- 1.- Los monohidróxidos de aluminio formados por la hidrólisis de alcoóxidos de aluminio son peptizables a un sol claro.
- 2.- Para ácidos del tipo del ácido clorhídrico y nítrico hay un intervalo crítico de concentración siendo el límite inferior de 0.035 mole de ácido por mole de hidróxido.
- 3.- El tratamiento con calor debe ser superior a 80 °C.
- 4.- El ácido agregado no debe formar complejos con el aluminio y debe tener suficiente fuerza para producir el efecto de carga requerido a bajas concentraciones.
- 5.- La alúmina obtenida tiene una alta área superficial.
- 6.- La concentración del ácido marca un factor de importancia para el área superficial, notándose una área superficial mayor para aquella concentración en que se obtiene el gel de menor volumen.

7.- Un aumento de la cristalinidad de la alúmina nos marca una disminución considerable en el area.

8.- El control del mecanismo de deshidratación influye también en el area, variando las propiedades de la alúmina como catalizador. (Existe cierta controversia respecto al proceso evolutivo de deshidratación y la temperatura a la cual se pasa de una fase a otra).

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Lippens & Steggerda, Structure and texture of aluminas, tesis, Delf University of technology.
- 2.- Guy E Jr, Structural Interpretation of diasporo-corundum and bohemita- Al_2O_3 transitions, Acta Crystallogr, 5(1), 103-105, (1952).
- 3.- Wells A.F., Structural Inorganic Chemistry, Oxford: Clarendon Press, (1957).
- 4.- Brill R., Z Krystallogr, 83, 32, (1932)
- 5.- Barlett H.B., J. Amer. Ceram. Soc., 15, 361, (1932)
- 6.- Hägg G. & G. Söderholm, Z. Phys. Chem., 29, 88, (1935)
- 7.- Verwey E.J.W., J. Chem. Phys, (1935)
- 8.- Verwey E.J.W., Krystallogr, 31, 317, (1935)
- 9.- Ewing F.J., J. Chem. Phys., (1935)
- 10.- Reichertz P.P. & W.J. Yost, J. Chem. Phys., 14, 495, (1946).
- 11.- Hoppe W.Z., Krystallogr, 10, 73, (1940).
- 12.- Imelik B. & Machieu M.V. & Proure M. & S.J. Teichner, J. Chem. Phys., France 51, 651, (1954)
- 13.- Calvet E. & Boivinnet P. & R. Tertian, Bull Soc. Chim, France, 99, (1953).
- 14.- Pappé D. & Tertian R. & R. Biaïis, Bull Soc. Chim. France, 1301, (1958).
- 15.- Bye J.C. & J. G. Robinson, Z. Kolloid, 53, (1964)

- 16.- Yoldas B.E., Hydrolysis de aluminium alcoxides and bayerite conversion, J. Appl. Chem. Biotech, 23, 803-809, (1973).
- 17.- Willstaetter & Kraut & Erbacher, Berichte, 2451, (1925)
- 18.- Smith E.F., J. Amer. Chem. Soc., 29, 1460, (1907).
- 19.- Yoldas B.E., Alumina sol preparation from alcoxides, Amer. Ceram. Soc. Bull, 54 (3),289-90,(1975).
- 20.- Yoldas B.E., A transparente porous alumina, Amer. Ce ram. Soc., Bull. 53(3), 285-88, (1975)
- 21.- Kraut & Humme, Berichte, 64, 1700 (1931)
- 22.- Geiling S. & Glocker, Electrochemie, 49, 269 (1943).