

28
2eJ

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS



OBTENCION Y CARACTERIZACION DE
ESPECIES HIDROLIZADAS DE ALUMINIO
METALICO COMO PRECURSORAS
DE ALUMINA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A :
MARIA ESTHER MATA ZAMORA



MEXICO, D. F.
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1994



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 está 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.

A:

**Gabriel Mata Zamora y
María Zamora Hernández
por su confianza y firme apoyo.**

A:

**Selene
por compartir sus juegos.**

A:

**José Mata, M. Cristina Rodríguez,
Francisca y J. Gregorio Zamora,
por el aprecio que les tengo.**

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Dr. José M. Saniger Blesa por la dirección del presente trabajo y por la guía y apoyo que he recibido para continuar con mis estudios en el área de materiales.

Al Dr. Víctor M. Castaño Meneses por la revisión de la tesis y por las facilidades que me ofreció para el uso de los equipos de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido.

A la M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega por las observaciones y sugerencias que le hizo al trabajo de tesis y por su ayuda en el microscopio electrónico de barrido.

Al Dr. David Ríos Jara y al M. en C. Raúl W. Gómez González por las correcciones y sugerencias que le hicieron al trabajo de tesis.

Al Ing. Quím. José Ocotlán Flores F. por la ayuda indispensable en lo relacionado con el manejo de los instrumentos de análisis potenciométrico, infrarrojo y termogravimétrico. A Hailin Hu, a Norma A. Sánchez, y a Josefina Elizalde por sus experiencias en el laboratorio de química. Al Sr. Juan Corona por la elaboración de los dibujos.

Al Fis. Ventura Rodríguez Lugo por su ayuda en el análisis de los difractogramas de rayos-X y en general por su tiempo, interés y apoyo mostrados durante la realización del trabajo experimental. Al Sr. Edilberto Hernández por las facilidades prestadas para el uso del equipo de difracción de rayos-X, al Sr. Pedro Mexía por el apoyo y asesoría en el laboratorio de fotografía y al Sr. Roberto Hernández por la ayuda en la preparación de las muestras para el análisis microestructural.

Al Centro de Instrumentos de la UNAM por el apoyo económico recibido durante la realización del presente trabajo.

INDICE

INTRODUCCION	1
--------------	---

CAPITULO I

ALUMINAS

1.1 NOMENCLATURA	4
1.2 ALUMINAS AMORFAS	7
1.2.1 Gel alúminas	
1.2.2 Seudoboehmita	10
1.3 FASES CRISTALINAS DE LA ALUMINA	11
1.3.1 Hidróxidos de aluminio	13
1.3.2 Oxohidróxidos de aluminio	16
1.3.3 Óxidos de aluminio	19
Alúminas de transición	
γ -alúmina	23
α -alúmina	24

CAPITULO II

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 SINTESIS	29
2.2 TECNICAS DE CARACTERIZACION	31
2.2.1 Potenciometría	
2.2.2 Espectroscopia Infrarroja (IR)	39
2.2.3 Análisis Térmico	43
Análisis termogravimétrico (TGA)	44
Análisis térmico diferencial (DTA)	45
2.2.4 Difracción de Rayos-X (DRX)	48
2.2.5 Microscopia Electronica de Barrido (SEM)	52

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1	COMPOSICION DE LOS PRECIPITADOS DE HIDROXIDO DE ALUMINIO	57
3.1.1	Potenciometría	
3.1.2	Espectroscopía Infrarroja	61
3.2	ESTABILIDAD TERMICA DE LOS PRECIPITADOS DE HIDROXIDO DE ALUMINIO	67
3.2.1	TGA	
3.2.2	DTA	76
3.3	ESTRUCTURA Y MORFOLOGIA DE LOS OXIDOS DE ALUMINIO	85
3.3.1	Difracción de rayos-X	
3.3.2	Espectroscopía Infrarroja	92
3.3.3	Microscopía Electrónica de Barrido	97

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

4.1	RELATIVA A LA COMPOSICION Y ESTRUCTURA DE LOS PRECIPITADOS DE HIDROXIDO DE ALUMINIO	117
4.2	RELATIVA AL COMPORTAMIENTO TERMICO DE LOS PRECIPITADOS	119
4.3	RELATIVA A LA COMPOSICION Y ESTRUCTURA DE LAS α -ALUMINAS	120

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA	123
----------------------------	-----

INTRODUCCION

La alúmina u óxido de aluminio, Al_2O_3 , es sin duda uno de los materiales cerámicos más difundidos, con usos muy diversos tanto en la industria como en la investigación y el desarrollo. Sin embargo, a pesar de la engañosa simplicidad de la fórmula química mencionada, el término alúmina frecuentemente se aplica a un gran número de variantes tanto en su composición como en su estructura, (hidróxidos, oxohidróxidos y óxidos, cada uno de ellos con distintas variantes estructurales), que no son más que la expresión de la riqueza de matices físico-químicos y de la complejidad estructural del sistema aluminio-oxígeno. Todo lo anterior hace que a pesar de los numerosos trabajos ya publicados en el área, ésta sea aun motivo de investigaciones continuas tanto en el aspecto básico como aplicado.

Dos propiedades de gran importancia en la alúmina, como son su resistencia mecánica y dureza, dependen fuertemente de la pureza química del material. Por otro lado, las propiedades refractarias y mecánicas de los materiales de alúmina están relacionadas con el tamaño de grano y con la naturaleza de la fase intergranular.

Uno de los puntos débiles de la alúmina como material cerámicos es el deterioro de sus propiedades mecánicas a altas temperaturas, por esta razón una de las aplicaciones más extendidas de la alúmina desde el punto de vista de la ingeniería es su uso en herramientas para corte y desgaste, donde su comportamiento a alta temperatura no es crítico. En el campo de los materiales compuestos, la alúmina es uno de los componentes más importantes, consiguiéndose mejorar notablemente sus propiedades mediante la incorporación de refractarios tal como el carburo de titanio. Asimismo, el reforzamiento de la alúmina por adición de circonia es una técnica ampliamente utilizada para mejorar las propiedades mecánicas de este material. La alta resistencia mecánica, la superficie finamente pulida, la gran densidad, la alta pureza y su

falta de reactividad química hacen de la alúmina un material con características idóneas para aplicaciones biológicas; hoy en día las alúminas cerámicas se utilizan como materiales para los implantes de hueso, sustitutos de uniones o espaciamento de huesos en el cuerpo humano.

En el campo de la catálisis, se emplea ampliamente como soporte la γ -alúmina, que es uno de los temas de estudio más intenso y constante de estos materiales en los últimos años. Otras aplicaciones de las alúminas cerámicas incluyen los aislantes de alta tensión eléctrica, el empaque de circuitos electrónicos integrados, aislantes de bujías, en las cubiertas para tubos de vacío, también son utilizadas como agentes de pulido en forma de pastas o suspensiones o bien en la producción de materiales refractarios, elaborados con alúmina calcinada que se emplean en la producción de aceros, fierro, cerámicas, etc.

En el trabajo que se presenta, se busca obtener alúmina de alta pureza y de propiedades controlables, utilizando como productos de partida los precipitados obtenidos al ir variando el pH de soluciones de sales de aluminio de diferentes concentraciones iniciales. A estos precipitados les denominaremos genéricamente como especies hidrolizadas de aluminio metálico. Los objetivos del trabajo son estudiar las etapas de transformación térmica de dichas especies hidrolizadas, para obtener primero alúminas de transición y finalmente la α -alúmina, determinando a la vez la influencia de las condiciones experimentales de precipitación de los productos de partida sobre la composición y estructura de los productos intermedios y finales. Las técnicas de caracterización que se emplearán para este fin son: potenciometría, termoanálisis (análisis termogravimétrico y térmico diferencial), espectroscopia de infrarrojo, difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido.

Los resultados que se alcancen permitirán establecer una correlación entre los parámetros experimentales y las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos, lo que será de gran

utilidad para generar una experiencia directa en la capacidad de diseño de alúminas con las propiedades requeridas para aplicaciones específicas de estos materiales, de gran importancia científica y tecnológica.

El presente trabajo está formado por cuatro capítulos. El primero se refiere a la descripción de los diferentes tipos de alúminas amorfas y cristalinas, incluyendo en estas últimas a los óxidos de aluminio parcial o totalmente anhidros. En el segundo capítulo se describen la metodología experimental seguida, así como las técnicas de caracterización empleadas, tomando en cuenta tanto los fundamentos teóricos como los aspectos instrumentales más relevantes. En el tercer capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos desde tres puntos de vista: la composición y estructura de los materiales de partida, la estabilidad térmica de esos materiales y la estructura y morfología de los productos de calcinación de los mismos. Por último, en el cuarto capítulo se dan las conclusiones.

CAPITULO I

ALUMINAS

1.1 NOMENCLATURA

Los antiguos romanos llamaron "alumen" a ciertos materiales con propiedad estíptica o astringente. Estos materiales pudieron haber incluido formas impuras del sulfato de aluminio y el alumbre, los cuales se encuentran en forma natural en áreas volcánicas. Alumen parece ser la fuente de la palabra alúmina.

El término alúmina actualmente se usa de manera indefinida en la literatura cerámica para denotar: (1) materiales aluminados de todo tipo tomados colectivamente; (2) los óxidos de aluminio hidratados o anhidros tomados indiscriminadamente; (3) con más frecuencia, los óxidos de aluminio calcinados o substancialmente libres de agua y (4) el corindón o alfa alúmina específicamente. Este último es a menudo identificado por la fórmula molecular Al_2O_3 . El significado verdadero del término alúmina es en algunas ocasiones difícil de determinar del contexto. En cuanto sea posible, aquí el término es usado principalmente en el sentido de la segunda definición.

En años recientes se han descrito más de 25 fases sólidas de la alúmina, pero se duda que algunas de ellas realmente existan. Estas fases incluyen óxidos amorfos hidratados o anhidros, óxidos e hidróxidos cristalinos y alúminas que contienen pequeñas cantidades de óxidos alcalinos o alcalinotérreos, las cuales son designadas como beta alúminas, aunque estas fases deberían ser clasificadas más exactamente como aluminatos.

Las fases encontradas en la naturaleza, y algunas de tipo artificial, tienen nombres comunes o mineralógicos. La mayoría también son identificadas anteponiendo una letra griega a la palabra alúmina. Desafortunadamente, en los Estados Unidos y otros

países, los investigadores no se han puesto de acuerdo respecto a la nomenclatura, y hay cierta confusión, particularmente cuando se utilizan letras griegas como prefijos.

La estandarización de la nomenclatura para las alúminas es deseable, particularmente para evitar la confusión en las fases hidratadas. En 1957 se hizo un intento en esta dirección, cuando se llevó a cabo un simposio en relación a este tema. Los resultados de tal encuentro [1] sugieren la siguiente nomenclatura:

a. Uso del término químicamente correcto "hidróxido" en vez de "hidrato", es decir, trihidróxido de aluminio, en vez de alúmina trihidratada; oxohidróxido de aluminio, en vez de alúmina monohidratada.

b. Uso de la nomenclatura de ALCOA [2] para las alúminas de transición, pero evitando el término "fase", usando en vez de ello, "forma", es decir, "forma chi", "forma kappa", "forma gamma", etc.

c. En honor a van Nordstrand, se usa el nombre nordstrandita para el trihidróxido descubierto por él.

En la nomenclatura cristalográfica, aceptada internacionalmente, el prefijo α se aplica generalmente al empaquetamiento hexagonal compacto y a las estructuras relacionadas. La fase γ tiene asignada la estructura de empaquetamiento cúbico compacto o elementos estructurales de esa simetría. Este sistema de clasificación también se aplica a la alúmina α -hexagonal y γ -cúbica.

En la Tabla 1.1 se muestra el sistema de nomenclatura de las alúminas más frecuentemente confundidas en la literatura.

TABLA 1.1

COMPARACION DE LA NOMENCLATURA DE LAS ALUMINAS

Nombre mineral	Composición química	Designación cristalográfica	ALCOA
Hidróxidos			
Gibbsita o Hidrargilita	trihidróxido de aluminio	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	alfa alúmina trihidratada
Bayerita	trihidróxido de aluminio	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	beta alúmina trihidratada
Nordstrandita	trihidróxido de aluminio	Al(OH)_3	----
Oxohidróxidos			
Boehmita	Oxohidróxido de aluminio	$\gamma\text{-AlOOH}$	alfa alúmina monohidratada
Diáspora	Oxohidróxido de aluminio	$\alpha\text{-AlOOH}$	beta alúmina monohidratada
Óxidos			
----	óxido de aluminio	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	gamma alúmina
Corindón	óxido de aluminio	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	alfa alúmina

1.2 ALUMINAS AMORFAS

1.2.1 Gel alúminas o alúminas gelatinosas

El término gel alúmina cubre una amplia variedad de sistemas de dos fases, en los cuales el hidróxido u oxohidróxido de aluminio coloidal es la fase sólida predominante. La segunda fase puede ser agua, una mezcla de agua y un solvente orgánico, o aire (aero-gel). Dependiendo del método de preparación, el sólido puede estar presente en forma de partículas discretas, que alcanzan el tamaño de unos cuantos nanómetros a micrómetros, o éste puede formar redes poliméricas tridimensionales, en las cuales las moléculas están enlazadas unas a otras vía enlaces químicos. El rango de ordenamiento estructural varía mucho, encontrándose desde productos fuertemente amorfos hasta otros con aceptable cristalinidad.

Las alúminas gelatinosas pueden formarse por reacciones ácido-base. El comportamiento anfotérico del hidróxido de aluminio, que se disuelve fácilmente en ácidos y bases fuertes, se muestra en la Figura 1.1. En soluciones acuosas de pH intermedio su solubilidad es muy baja. A causa de la inclinación de la pendiente de la curva de solubilidad, un pequeño cambio en el pH puede causar considerable saturación y, consecuentemente, precipitación rápida. Como resultado de esto, el primer precipitado es generalmente de tamaño coloidal y de bajo orden cristalino. Sin embargo, el hidróxido de aluminio coloidal es hidrofílico y coagula fácilmente para formar un gel.

Entre los diversos factores que determinan el grado de cristalinidad, tamaño de partícula, y composición química de las alúminas gelatinosas podemos citar los siguientes: temperatura, velocidad de precipitación, pH final, composición iónica, concentración de las soluciones empleadas y tiempo de envejecimiento (Fig. 1.2).

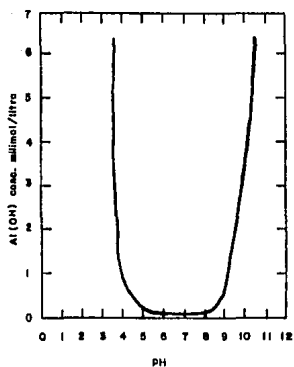


Figura 1.1 Solubilidad del $Al(OH)_3$ como función del pH.

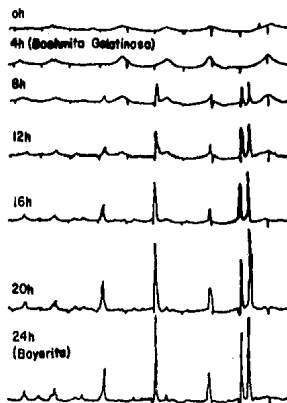


Figura 1.2 Patrones de difracción de rayos-X del gel hidróxido de aluminio de pH 9, 300 K (ref.2).

La rápida neutralización de soluciones de sales de aluminio con bases conduce a la formación de geles ricos en agua los cuales tienen cantidades variables de iones ácidos residuales. El contenido de agua puede ser tan grande como 5 moles por cada mol de Al_2O_3 .

Un primer intento para clasificar la fase sólida en los geles precipitados por soluciones de sales de aluminio [3] distingue tres tipos: $C\alpha$, $C\beta$ y $C\gamma$. De acuerdo a esta clasificación $C\alpha$ es amorfa [4]. Ésta se transforma en pocas horas a $C\beta$ la cual está formada por fibrillas. El patrón de difracción de la $C\beta$ muestra líneas anchas de seudoboehmita. Después la $C\beta$ se va convirtiendo lentamente en $C\gamma$, una mezcla de gibbsita y bayerita.

Esta secuencia de transformación (gel amorfo, seudoboehmita, hidróxido cristalino) es afectada por la fuerte interacción que hay entre el precipitado fresco de geles de alúmina con los iones de las soluciones empleadas. Para evitar esta complicación las alúminas gelatinosas también pueden ser preparadas por dos rutas alternativas de síntesis: la reacción con agua del aluminio metálico despasivado, y la hidrólisis de alcóxidos de aluminio.

Algunos geles de alúmina absorben ácidos fuertemente, y puesto que las alúminas no son tóxicas para el ser humano, estas se usan ampliamente como antiácidos. También son útiles en la elaboración de alúminas para catálisis y adsorción. Los geles preparados por la hidrólisis controlada de alcóxidos de aluminio por solventes orgánicos son usados para la preparación de cuerpos cerámicos porosos, películas delgadas, y alúmina granular de alta pureza.

1.2.2 Boehmita gelatinosa o pseudoboehmita

La transición de la alúmina gelatinosa amorfa hasta el hidróxido de aluminio cristalino (gibbsita y/o bayerita) pasa por un producto intermedio, la pseudoboehmita, boehmita gelatinosa o boehmita pobremente cristalizada. Todos estos términos han sido usados indistintamente en la literatura. Ellos describen un sólido cuyos patrones de difracción de rayos-X muestran líneas anchas que coinciden con las reflexiones fuertes de la boehmita bien cristalizada. Dependiendo del método de preparación, las líneas de difracción son desviadas a varios grados hacia valores d más altos; el aumento más grande en la constante de red es medido en la dirección del eje-b. La pseudoboehmita generalmente contiene más agua que el 15 por ciento del peso que corresponde a la composición $Al_2O_3 \cdot H_2O$.

Tettenhost y Hoffmann [5] prepararon 32 muestras de boehmita bajo diversas condiciones y concluyeron que: "la pseudoboehmita consiste de capas octaedrales similares a la boehmita, pero carentes de orden tridimensional a causa de un número limitado de celdas unitarias a lo largo de b". "Esta fase contiene más agua la cual se encuentra intercalada comúnmente entre las capas octaedrales". Hsu [6] consideró que la pseudoboehmita era una boehmita parcialmente deshidratada, mientras Pierre y Uhlmann [7] supusieron una intercalación de agua al azar. La divergencia de interpretaciones es significativa si uno supone que se trata de una fase estructural, estequiométrica y termodinámicamente definida. En la actualidad (1992 [8]) el término pseudoboehmita se refiere a los compuestos de Al^{III} pobremente cristalizados de composición $Al_2O_3 \cdot x H_2O$ (con $2.0 > x > 1.0$); con espaciamiento interplanar incrementado en la dirección (020) sobre un valor de 0.68 nm, en comparación con el valor de 0.612 nm para d_{020} de la boehmita bien cristalizada.

La boehmita gelatinosa es usada comercialmente en la preparación de adsorbentes, desecantes y soportes catalíticos. También es usada en la industria farmacéutica y en la elaboración de tintas para imprenta.

1.3 FASES CRISTALINAS DE LA ALUMINA

Las propiedades de las alúminas son determinadas principalmente por sus estructuras cristalinas. En general, las fases de mayor significado dentro de las alúminas son aquellas producidas por deshidrataciones pseudomorfológicas. En la Tabla 1.2 se describen las estructuras cristalinas de las diversas fases alúmina.

Las variantes cristalinas de la alúmina son, generalmente, clasificadas como iónicas [9]. Para el arreglo de iones en la red, el número de coordinación de los cationes es de máxima importancia. El catión Al^{3+} , relativamente pequeño, tiene por lo general coordinación 6 con respecto a los iones O^{2-} u $(OH)^-$, y está localizado en los intersticios de grupos iónicos octaedrales. En ciertos casos el catión Al^{3+} puede aparecer al centro de grupos tetraedrales de coordinación cuatro, como en el vidrio y en la mullita.

En la red cristalina de las fases alúmina, pueden encontrarse tanto el empaquetamiento hexagonal compacto, como el cúbico centrado en las caras. En el primer arreglo, el más compacto, se tiene una capa inferior A, en la que cada átomo está rodeado de otros seis adyacentes, luego una segunda capa B exactamente igual, en donde los átomos ocupan los intersticios triangulares entre los átomos de la capa inferior, después se tiene una tercera capa en la que los átomos quedan directamente arriba de los de la capa A, a continuación, la cuarta capa cuyos átomos se ubican directamente arriba de los de la capa B y así sucesivamente, hasta formar un arreglo de capas A-B-A-B-A-B..., como se ilustra en la Figura 1.3. En el otro empaquetamiento los átomos de la tercera capa se colocan ya no directamente encima de los de la primera, sino en una tercera gama de posiciones como se ilustra en la Figura 1.3, formando la tercera capa C cuyos átomos quedan arriba, en una posición diferente a los de las capas A y B. A continuación se agrega la cuarta capa en las posiciones correspondientes a la capa A y se forma una disposición de capas A-B-C-A-B-C.... Esta segunda estructura de empaquetamiento es la cúbica centrada en la cara.

TABLA 1.2

PRINCIPALES ESTRUCTURAS DE LOS HIDROXIDOS, OXOHIDROXIDOS
Y OXIDOS DE ALUMINIO.

Fórmula	Nombre	Estructura idealizada
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	Gibbsita	Estructura monoclinica muy irregular con un enlace promedio Al-O = 0.1939 nm, pero con longitudes de enlace tan cortos como 0.181 nm y tan largos como 0.209 nm. Figura 1.4 [10]
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	Bayerita	Aproximadamente hexagonal y unidades octaedrales con enlaces Al-O = 0.1939 nm. Figura 1.4 [10]
Al(OH)_3	Nordstrandita	Hexagonal similar a la bayerita Figura 1.4 [10]
$\gamma\text{-AlO(OH)}$	Boehmita	Ortorrombica. Figura 1.5 [10]
$\alpha\text{-AlO(OH)}$	Diáspora	Hexagonal con cadenas de apilamiento octaedral en capas interconectadas con enlaces de hidrogeno, y Al en ciertos sitios octaedrales. Fig. 1.6
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Corindón	Hexagonal compacta con Al en dos tercios de los sitios octaedrales. Figura 1.10 [10]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-----	la Estructura espinela defectuosa con espaciamiento cubico compacto y celda de 0.79 nm donde solo 8/9 de los 24 sitios cationicos disponibles estan ocupados por el aluminio. Figura 1.9

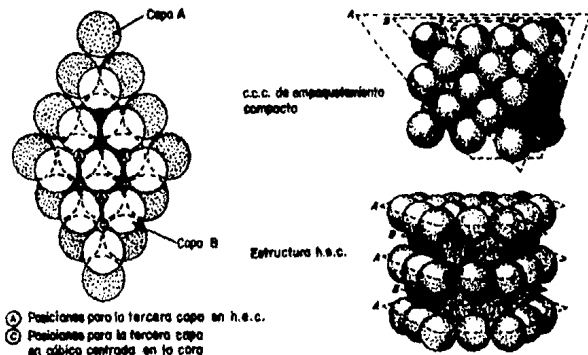


Figura 1.3 Arreglos de capas de empaquetamiento compacto en las redes cubica centrada en la cara y hexagonal compacto.

1.3.1 Trihidróxidos de aluminio

Gibbsita. (γ -trihidróxido de aluminio, hidrargilita). La gibbsita, comúnmente asociada con los depósitos de bauxita de las regiones tropicales, es el compuesto de aluminio más importante. La estructura de la gibbsita consiste de capas dobles de iones OH^- , con iones Al^{3+} que ocupan dos tercios de los intersticios dentro de las capas [11]. Los hidroxilos de capas adyacentes están situados directamente opuestos el uno del otro, es decir, en un empaquetamiento cúbico. Así, la secuencia de los iones OH en la dirección perpendicular a los planos es AB-BA-AB-BA (Fig.1.4).

Esta superposición de capas y el arreglo hexagonal de los iones Al^{3+} forma canales a través de la red perpendiculares al eje-c. Los iones hidroxil en la estructura gibbsita están considerablemente deformados [12]. La simetría monoclinica de la red gibbsita, es decir, su desviación del empaquetamiento hexagonal compacto de los iones hidroxilos, puede ser descrito como un desplazamiento relativo de las capas dobles, la una de la otra, en la dirección del eje-a.

Dependiendo del método de preparación el tamaño de partícula de la gibbsita varia de 0.5 a 200 μm , aproximadamente. Los cristales más pequeños están compuestos de platos y prismas, mientras las partículas más grandes aparecen como aglomerados de cristales tubulares y prismáticos. La base cristalina habitual es pseudo-hexagonal tabular.

La gibbsita es un producto tecnológico importante y la producción mundial, predominantemente dada por el proceso Bayer, es de más de 50 millones de toneladas métricas anuales. La mayoría (99 %) es calcinada a alúmina, Al_2O_3 , para ser usada en la producción de aluminio. El resto es usado por la industria química como relleno para papel, plásticos, gomas y como material empleado para la preparación de varios compuestos de aluminio, alúminas cerámicas, refractarios, productos para pulir, catalizadores y soportes catalíticos.

Bayerita (α -trihidróxido de aluminio). La bayerita se encuentra raramente en la naturaleza [13]. Esta se ha sintetizado por diversos métodos [14]. En el método Schmah, el aluminio amalgamado reacciona con agua a temperatura ambiente para obtener un producto puro. Otros métodos incluyen rápida precipitación de soluciones de aluminato de sodio por CO_2 gaseoso, envejecimiento de geles producidos por la neutralización de sales de aluminio con NH_4OH , y rehidratación de la ρ -alúmina de transición.

La bayerita no forma monocristales bien definidos que permitan un apropiado análisis estructural. Las formas de crecimiento más comúnmente observadas son el huso o forma hourglass, formada por el apilamiento de capas $\text{Al}(\text{OH})_3$ en una dirección perpendicular al plano base, Fig.1.4. La red de la bayerita está también compuesta de capas dobles de iones OH^- , pero los grupos hidroxilos de una capa están situados en la depresión entre las posiciones OH^- de la segunda. Este empaquetamiento hexagonal compacto aproximado explica la gran densidad de la bayerita comparada con la gibbsita. Sin embargo, hay desacuerdo en la simetría de la estructura [15]. La principal causa de este es la falta de un cristal de bayerita grande, conveniente para la determinación de la estructura.

La bayerita es un producto tecnológico comercialmente disponible que se produce en pequeñas cantidades, principalmente para la elaboración de alúminas catalíticas.

Nordstrandite. El patrón de difracción de rayos-X de un trihidróxido de aluminio que difería de los patrones de la gibbsita y de la bayerita fue publicado [16] antes de que el material, llamado nordstrandita, fuera encontrado en la naturaleza. Se supone que la estructura de la nordstrandita también consiste de capas dobles de iones hidroxilos y aluminio, el cual ocupa dos tercios de los intersticios octaedrales. Las capas dobles están situadas como en la secuencia de la gibbsita, seguida por dos capas dobles en la secuencia bayerita [17].

La nordstrandita pura ha sido preparada por reacción de aluminio, gales de hidróxido de aluminio o compuestos hidrolizables de aluminio con etilenediamina. Sin embargo, la producción comercial o usos no han sido reportados.

En la Figura 1.4 se muestra como las estructuras de la gibbsita, bayerita y nordstrandita difieren sólo en el orden de apilamiento del elemento estructural común, la doble capa $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_n$.

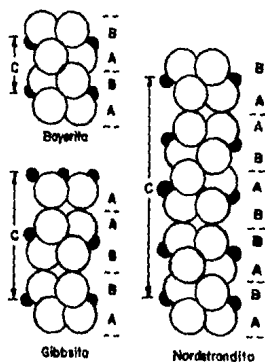


Figura 1.4 Apilamiento de capas en los $Al(OH)_3$

1.3.2 Oxohidroxidos de aluminio

Boehmita. (γ -oxohidróxido de aluminio). La boehmita, el principal constituyente de los depósitos europeos de bauxita, también está asociada con la gibbsita de las bauxitas tropicales de África, Asia, y Australia. La transformación hidrotérmica de la gibbsita a temperaturas mayor que $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ es un método común para la síntesis de boehmita bien cristalizada. Las altas temperaturas y la presencia de alcalinos aumenta la velocidad de transformación. Los cristales de boehmita del tamaño de $5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ se producen por este método. La boehmita fibrosa se produce bajo condiciones hidrotérmicas ácidas. Un exceso de agua alrededor de 1 a 2 por ciento más alto que el estequiométrico, 15 por ciento, es usual en la boehmita producida hidrotérmicamente.

La estructura de la boehmita consiste de una capa doble, en la cual los iones oxígeno exhiben empaquetamiento cúbico, los iones hidroxilo de una capa doble están localizados sobre la depresión entre los iones OH^- en las capas adyacentes, tales que las capas dobles están enlazadas por enlaces de hidrógeno entre los hidroxilos de planos vecinos (Figura 1.5).

La boehmita es una materia prima importante para la producción de óxido de aluminio. Los cristales finos de boehmita son producidos como precursores para alúminas activadas (de transición) usadas en la elaboración de catalizadores y adsorbentes.

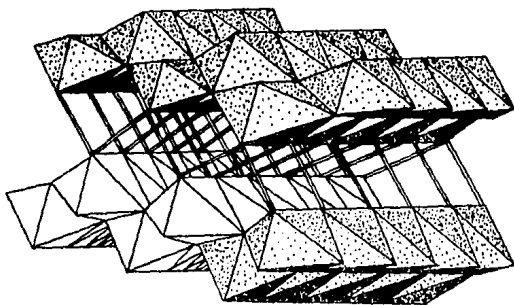


Figura 1.5 Estructura de la boehmita, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ en la cual los Al^{III} están octaedralmente rodeados por 5 O^{2-} y un OH^- ; el arreglo de los átomos de oxígeno dentro de cada capa es ecc y las capas están ligadas por enlaces de puentes de H (líneas dobles).

Diáspora (α -oxohidróxido de aluminio). La diáspora encontrada en bauxitas de Grecia, China y Rusia, también pueden ser obtenidas por la transformación hidrotérmica de gibbsita y boehmita. Se requieren temperaturas mayores que 200 °C y presiones mayores de 15 Mpa para su síntesis; la presencia de semillas de cristales de diáspora ayuda a evitar la formación de boehmita.

En la estructura de la diáspora, los iones oxígeno son casi equivalentes, cada uno unido a otro por medio de un ion hidrógeno y acomodado en un empaquetamiento hexagonal compacto (Figura 1.6). La densidad de este arreglo es mayor que la de la boehmita. Aunque la diáspora contenida en bauxitas y arcillas ha sido usada para la producción de alúminas refractarias, el uso comercial o la síntesis a gran escala de diáspora no ha sido reportada.

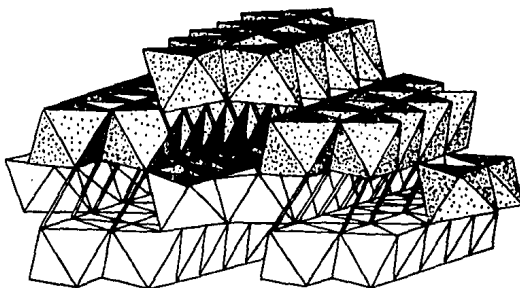


Figura 1.6 Estructura de la diáspora, α -Al(OH)₃, basada en el arreglo hex de O^{2-} y OH^- . los enlaces H son mostrados por las líneas dobles.

1.3.3 Óxidos de aluminio

Alúminas activadas o de transición

Las alúminas activadas comprenden una serie de formas no equilibradas de óxidos de aluminio parcialmente hidrolizados. La composición química puede ser representada por $Al_2O_{(3-x)}(OH)_{2x}$ donde el intervalo de x va desde 0 hasta 0.8. Las alúminas activadas, se refieren a la descomposición térmica de productos (excluyendo la alfa alúmina) de trihidróxidos, oxohidróxidos o hidróxidos no estequiométricos gelatinosos de aluminio. El término "activación" es usado para indicar un cambio en las propiedades que resultan del calentamiento (calcinación). Otros nombres para estos productos son : alúmina activa, gamma alúmina, alúmina catalítica, y alúmina de transición. Tal vez, este último término sea el más adecuado, puesto que las diversas fases identificadas por difracción de rayos-X son realmente etapas de una continua transición entre las estructuras desordenadas inmediatamente seguidas de la descomposición de los hidratos precursores y el producto estable, α -alúmina, de alta temperatura de calcinación.

En general, cuando se calienta un hidrato de alúmina, los grupos hidroxilos son expulsados y dejan una estructura sólida porosa de alúmina activada. La transformación es topotáctica y se observan pequeños cambios en el tamaño y forma del material a bajas amplificaciones. A alta resolución, alrededor de 10,000 amplificaciones, pueden ser vistos los cambios en la textura resultado de la recristalización. Las propiedades físicas del material están determinadas por la selección del precursor, el proceso de formación, y las condiciones de activación.

En la Figura 1.7 se muestra la secuencia de descomposición de diversos hidratos precursores y se indican las temperaturas aproximadas a las cuales se obtienen las formas activadas. El diagrama también muestra los intervalos generales en los cuales están presentes las formas de transición, pero no debe ser considerado como un "diagrama de fases", puesto que dentro de una

partícula de hidróxido descompuesto pueden estar presentes simultáneamente más de una fase.

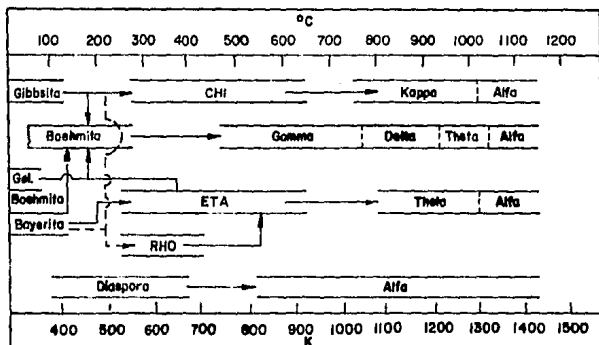


Figura 1.7 Secuencia de transformación $Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$

A baja temperatura las alúminas de transición inicialmente se desarrollan como una matriz amorfa. Cuando la temperatura de activación aumenta, la estructura llega a ser más ordenada, como se puede ver en los patrones de difracción de rayos-X de la Figura 1.8. La similitud de estos patrones combinados con los sutiles efectos del tamaño de cristal precursor, trazo de impurezas, y detalles de preparación, han conducido a una cierta confusión en la literatura. Las estructuras cristalinas de las alúminas activadas han sido, sin embargo, bien documentadas por las técnicas de difracción de rayos-X y de NMR.

Las alúminas de transición no pueden ser consideradas verdaderos óxidos de aluminio polimorfos. En particular las formas de baja temperatura contienen iones hidroxilo. Además la secuencia de transición no es reversible; es decir, ninguna $\alpha-Al_2O_3$ o cualquiera de las formas de alta temperatura pueden ser convertidas a una de las alúminas de transición que aparecen a

bajas temperaturas. Por eso, éstas pueden ser clasificadas como termodinámicamente inestables, aunque presentan estados de ordenamiento estructural razonablemente reproducibles. Este punto de vista es soportado por el hecho que la estructura del material empleado determina el tipo de secuencia de formas de transición en el curso de la descomposición térmica (Figura 1.7).

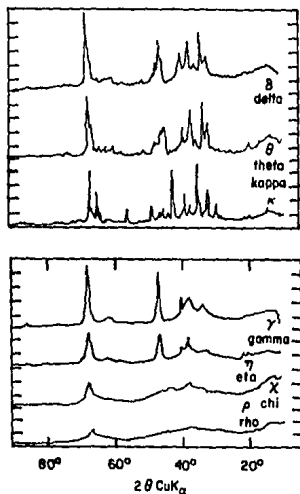


Figura 1.8 Patrones de difracción de rayos X de las alúminas de transición (ref. 2).

En la Tabla 1.3 se muestran las propiedades estructurales de las alúminas de transición.

TABLA 1.3

PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LAS ALÚMINAS DE TRANSICIÓN

Forma	Sistema cristalino	Moléculas por celda unitaria	Longitud de los ejes unitarios (nm)		
			a	b	c
Gamma	tetragonal	0.562	0.780
Delta	ortorrómbica	12	0.425	1.275	1.021
	tetragonal	0.790	2.34
Eta	cúbica (espinela)	10	0.790
Theta	monoclínica	4	1.124	0.572	1.174
Chi	cúbica	10	0.795
	hexagonal		0.556	1.344
	hexagonal		0.557	0.864
Kappa	hexagonal	28	9.71	0.1786
	hexagonal	9.70	0.1786
	hexagonal	1.678	...	0.1786
Iota	ortorrómbica	4	0.773	0.778	0.292
	ortorrómbica	3	0.759	0.767	0.287

La superficie de la alúmina activada es una mezcla compleja de aluminio, oxígeno y iones hidroxilo, los cuales se combinan de un modo específico para producir tanto sitios ácidos como básicos. Estos sitios son la causa de la actividad superficial que es de gran importancia en la adsorción, la cromatografía y en aplicaciones catalíticas. La presencia de otros iones en la superficie puede alterar la química de la superficie y esta técnica es comúnmente usada para manipular las propiedades y variar las aplicaciones.

Gamma alúmina

La alúmina γ - Al_2O_3 cúbica, es menos compacta (d 3.4 g/cm^{-3}) que la alúmina α - Al_2O_3 ; ésta se puede formar por la deshidratación a baja temperatura (<450 °C) de la gibbsita, γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$, o de la boehmita, γ - AlOOH . Posee una estructura tipo espinela que tiene la fórmula general $\text{A}_3\text{B}_6\text{O}_{12}$, donde A y B son iones metálicos di- y tri-valentes (Figura 1.9). La estructura puede ser considerada como 8 octantes de tetraedros AO_4 y de cubos B_4O_4 , alternando como se muestra en la parte izquierda de la Figura 1.9; los 4 átomos tipo O tienen la misma orientación en los ocho octantes, de este modo se construye la red fcc de 32 iones con A tetraedralmente y B octaedralmente coordinados. Los octantes 4A contienen 4 iones A y los octantes 4B contienen 16 iones B. La celda unitaria se completa por un encuadre fcc de iones A (O) como se muestra a la derecha del diagrama; estos son compartidos con celdas unitarias adyacentes y comprenden los 4 iones A restantes en la celda unitaria completa $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$. Para que corresponda la γ - Al_2O_3 a la estructura espinela, el número de iones O debe ser doce y el de iones Al ocho, así la fórmula queda escrita como Al_8O_{12} . Es claro que en esta estructura hay sólo ocho iones metálicos, comparado con los nueve en la fórmula espinela normal; esto significa que, de los nueve lugares normalmente ocupados, uno está vacante lo cual es un ejemplo de una red defectuosa. Sin embargo, debe aclararse que existe balance de cargas eléctricas, así que los ocho iones Al^{3+} llevan 24 unidades positivas y los doce iones O^{2-}

24 unidades negativas de carga. A causa de esos defectos en la estructura, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es menos estable que la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a la cual es convertida después de un calentamiento arriba de los 1000 °C por un periodo largo. La estructura espinela forma la base de las así llamadas "alúminas activadas".

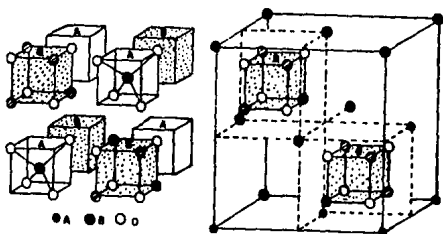


Figura 1.9 Estructura espinela $A_3B_6X_{12}$.

Alfa alúmina

La α -alúmina, la forma estable de alúmina anhidra, aparece en la naturaleza como corindón, algunas variedades de las cuales son abrasivos naturales. Éste es común en las rocas ígneas y metamórficas y las variedades de gemas rojas y azules son llamadas rubí y zafiro, respectivamente. La estructura corindón consiste de capas alternadas de Al y O. Ésta puede ser vista como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones oxígeno formando capas paralelas al plano (001). El radio iónico del O^{2-} es .135 nm y los intersticios entre las capas de oxígeno se acomoda el ion más pequeño, el Al^{3+} , de radio iónico .054 nm; cada ion de aluminio está octaedralmente coordinado por seis iones de oxígeno.

Para mantener el balance de cargas sólo dos tercios de los intersticios octaedrales están ocupados por iones de aluminio. Así, la red consiste de capas alternantes de iones de oxígeno y iones de aluminio (Figura 1.10). Dependiendo de la posición de los sitios vacantes, se pueden formar tres arreglos diferentes de las capas aluminio. Llamando a las capas oxígeno A y B y a las capas aluminio a, b y c, la secuencia completa de apilamiento de las capas es A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c-A. Esto sólo es reproducible después de la sexta capa de oxígeno, o después de que la secuencia a-b-c se repita dos veces. La celda unitaria cristalográfica consiste de dos fórmulas unitarias. La densidad teórica calculada usando los parámetros de red ($a = 0.4759 \text{ nm}$ y $c = 1.2992 \text{ nm}$) es de 3.9851 g/m^3 [18].

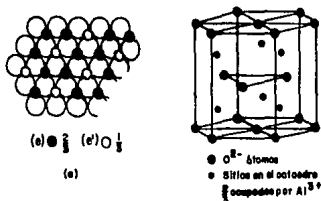


Figura 1.10 Estructura del corindón.

Los reportes de Albert y Traverse [19] muestran que la estructura del corindón se mantiene por arriba de punto de fusión ($2054 \text{ }^{\circ}\text{C}$). A causa de la acción de los vértices, ejes y caras de los grupos de coordinación AlO_6 , no es posible la coexistencia de la coordinación octaedral regular del Al y la tetraedral regular del O. Por esta razón los ángulos reales de enlace Al-O-Al en el corindón muestran considerable desviación de los valores ideales para el octaedro regular [20].

Las principales fuentes de la alfa alúmina son el corindón nativo y la que se elabora en la producción del aluminio a partir de la bauxita. Los principales métodos para preparar la alfa alúmina son la calcinación de los hidróxidos de aluminio, las alúminas de transición y las sales de aluminio, así como la solidificación de fundiciones. Los métodos menos comunes son la síntesis hidrotérmica a gran presión, la transición fase-vapor y el quemado de aluminio en oxígeno. La alfa alúmina puede ser preparada con un amplio intervalo de propiedades, las cuales son afectadas por el tamaño del cristal, el entorno cristalino y la pureza.

El grado de conversión a la estructura corindón depende de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico. La conversión total aparece después de un calentamiento por arriba de los 1230 °C por más de una hora. Los grados técnicos de alúmina "calcinada", usados para la fundición del aluminio, cerámicas, abrasivos, etc., representan materiales con diferentes grados de conversión a la α -alúmina, que varían de 5 a 100 %. La temperatura y razón de conversión es afectada por las impurezas y "mineralización". El tamaño de los cristales de corindón es una función compleja del hidróxido empleado, la temperatura, el tiempo de envejecimiento y el ambiente de calcinación.

El Al_2O_3 formado por la calcinación de hidróxidos de aluminio tiene la propiedad de ser inerte químicamente, tener un alto punto de fusión, una gran resistencia eléctrica y ser extremadamente duro. Todas estas propiedades son explotadas singularmente o en combinación en muchas industrias. Los cambios en el proceso de precipitación son usados para modificar la pureza y tamaño de partícula previo a la calcinación.

El mercado de alúmina calcinada consume algo menos del 50 % de la producción química de alúmina. Mundialmente de esta cantidad se destina el 50 % para la producción de refractarios, el 20 % para abrasivos, y el 25 % para cerámicos. Las alúminas calcinadas también se usan en la elaboración de alúmina tabular y cementos de aluminato de calcio.

Las alúminas cerámicas obtenidas por sinterización de α -alúmina policristalina son de considerable importancia técnica y comercial. Las propiedades del producto final son controladas por los diferentes pasos del proceso de fabricación de los polvos finos de α -alúmina y los subsiguientes tratamientos térmicos a altas temperaturas (1527-1827 °C) para producir sinterización y eliminar la porosidad.

Las alúminas calcinadas son usadas tanto en electrónica como en cerámica estructural. En el empaque de circuitos electrónicos generalmente se usan las alúminas de bajo contenido de sosa y alúminas reactivadas térmicamente.

Usualmente los esmaltes, vidrios, cristalería, y aislantes eléctricos de porcelana contienen de 5 a 25 % de alúmina que se añade para aumentar la fortaleza y la resistencia a las picaduras mientras que las alúminas cerámicas electrónicas y mecánicas contienen más del 85 % de Al_2O_3 como alúmina calcinada. Las alúminas de cristales burdos (2 a 10 μm) que tienen 0.05 a 0.20 % de Na_2O son usadas en aislantes de bujías, el cual es el uso más grande de la alúmina en el campo electrónico. El Al_2O_3 de alta pureza 99.99 % se utiliza para hacer tubos translúcidos de alúmina policristalina para lámparas de vapor de sodio. Todas las variedades de alúminas calcinadas son usadas en aplicaciones técnicas y mecánicas. Pero cuando se requiere dureza, densidad, resistencia y durabilidad, se usan las alúminas reactivadas térmicamente en 95 % y aún en composiciones más altas de Al_2O_3 .

Las alúminas de alta pureza reactivadas térmicamente en combinación con zirconia, carburo de titanio o nitruro de titanio, el SIALONS, tienen gran fuerza mecánica y dureza, lo que le confiere un excelente comportamiento cortante para alta velocidad (cortan el acero duro y el fierro moldeado). La alta resistencia mecánica, superficie finamente pulida, gran densidad y gran pureza son también los requerimientos para alúminas cerámicas usadas en prótesis tales como articulaciones de cadera e implantes dentales.

Otras aplicaciones de las alúminas cerámicas incluyen armadura cerámica para chalecos a prueba de balas, bolas para moler, tejas resistentes a la abrasión para líneas de transferencia de forro de carbón en estaciones de potencia, aislantes de alta tensión eléctrica, biocerámicas, circuitos electrónicos integrados, cubiertas para tubos de vacío, ventanas de radio-frecuencia, empaque de circuitos integrados, y substratos de capas gruesas y delgadas.

Las alúminas calcinadas también se emplean como agentes de pulido en forma de pastas o suspensiones. Son capaces de pulir las superficies más diversas como: metales, plásticos, vidrios, piedra de cuchillería, automóviles, computadoras, muebles, lentes, semiconductores y joyería. También se utilizan para recubrir superficies, tales como las cintas de video.

La alúmina calcinada se usa en la producción de fibras refractarias fundidas, ampollas, agregado y moldeo fundido de alúmina refractaria. Las ampollas y fibras cerámicas de $Al_2O_3-SiO_2$ son usadas para producir refractarios que tienen gran porosidad y baja densidad estructural. Los refractarios hechos con alúmina calcinada se emplean en la elaboración de aceros, fierro, cerámicas, vidrios, procesado de minerales (cementos, cal), etc.

CAPITULO II

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el método de síntesis por precipitación de geles de hidróxidos de aluminio empleados como precursores para la obtención de la α -alúmina. Este punto es de interés puesto que las características finales de los productos de la síntesis dependen de manera significativa de las condiciones bajo las cuales se preparan las muestras, por lo que es muy importante la obtención de las mismas bajo condiciones experimentales controladas para asegurar con ello que sólo varían los parámetros en estudio, esto es: la concentración de las soluciones y su pH final.

Además se dan a conocer las diferentes técnicas empleadas en la caracterización de los productos que se obtienen durante todo el proceso y las condiciones de preparación de las muestras para cada una ellas.

2.1 SINTESIS

La neutralización de soluciones de sales de aluminio con bases conduce a la formación de precipitados cuyas características -grado de cristalinidad, tamaño de partícula, y composición química- dependen de diversos factores (sección 1.2.1). En el presente trabajo los geles de hidróxido de aluminio se obtuvieron por la precipitación en medio básico (hidróxido de amonio, NH_4OH) de una disolución de sulfato de aluminio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Se utilizaron disoluciones de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ con diferentes concentraciones iniciales (0.01, 0.1, 1 M), recogiendo para cada una de ellas los precipitados formados a 4, 7 y 9 unidades de pH.

El procedimiento fue el siguiente: se tomaron 50 ml de la solución de sulfato de aluminio de una concentración dada y se le agregó, lentamente por goteo y sin dejar de agitar, el hidróxido de amonio

de esa misma concentración. El valor de pH se midió con un electrodo por cada 10 ml de base añadida. Así, se obtuvieron nueve muestras de precipitados, tres por cada concentración y tres por cada valor de pH final. Cada precipitado se dejó envejecer por un día a temperatura ambiente, después se separó de la disolución madre por decantación y se repitió el proceso luego de agregarle un volumen de agua destilada 5 veces mayor al del volumen del precipitado. Los precipitados, una vez lavados, se filtraron y dejaron secar a temperatura ambiente durante 2 o 3 días. Los filtrados ya secos se almacenaron para su posterior análisis y calcinación.

La Figura 2.1 muestra el arreglo experimental para la obtención de los precipitados.

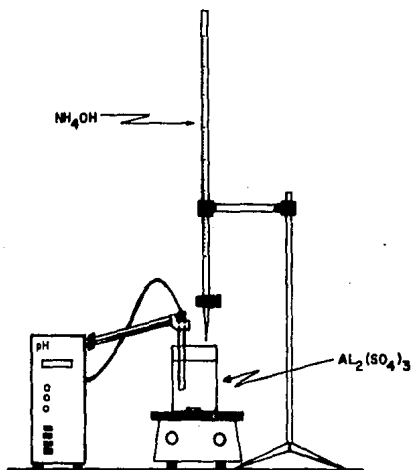


Figura 2.1 Los cambios de pH en la solución de sulfato de aluminio son medidos por un potenciómetro de precisión.

2.2 TECNICAS DE CARACTERIZACION

2.2.1 Potenciometria

Con este método fue posible medir los cambio de pH en la solución de sulfato de aluminio durante el proceso de precipitación, lo cual permitió controlar los parámetros experimentales del proceso, obtener las muestras a los valores de pH deseados, y calcular la relación OH/Al del precipitado final.

Fundamentos

El ion Al^{3+} , de radio iónico 0.5 Å, tiene un número de coordinación en solución acuosa de seis y está presente como especie no hidrolizada en la forma $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ (Figura 2.2) por debajo de pH 3. Si el pH aumenta, es decir, si aumenta la concentración de OH^- libres en el agua, el $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ se hidroliza extensamente [21].

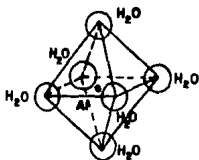
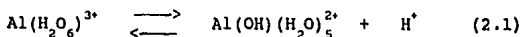


Figura 2.2. Ion de aluminio hidrolizado, $Al(OH_2)_6^{3+}$. Ref. [22].

Hem y Robenson [22] propusieron un mecanismo de desprotonación en el cual ocurre una liberación de protones (H^+) debido a la fuerte polarización causada por el ion Al^{3+} sobre las moléculas de agua que lo rodean octaedralmente (Figura 2.2) dando como resultado un complejo cargado divalente de la forma:



el cual dimerizará por condensación

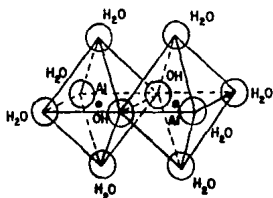
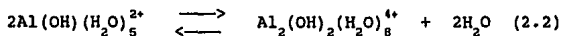


Figura 2.3. Catión dimerico.

La estructura del dímero es un octaedro doble el cual está conectado via hidroxilos comunes (Figura 2.3).

Dependiendo del ambiente químico y la temperatura, la reacción de condensación-polimerización (policondensación) puede seguir uno de estos dos caminos:

- 1 Formar cadenas de octaedros enlazados por orillas comunes.
- 2 Formar anillos hexagonales con la posibilidad de generar complejos polínucleares.

En ambas configuraciones (la cadena y el anillo polínuclear) la carga positiva y el número de moléculas de agua por ion aluminio decrece a medida que progresa la policondensación. La proporción de iones hidroxilos aumenta a un límite superior de 2 OH :1 Al para el polímero cadena y alcanza 3 en el arreglo hexagonal. La Figura 2.4 representa esquemáticamente la union de los anillos, como lo sugirieron Hsu y Bates [23].

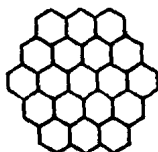
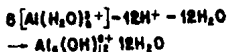
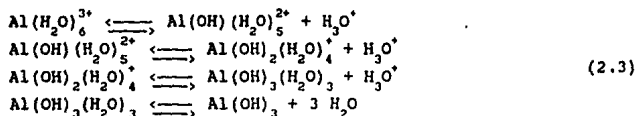


Figura 2.4. Formación de anillos polinucleares por condensación. Ref. [2] pag. 6.

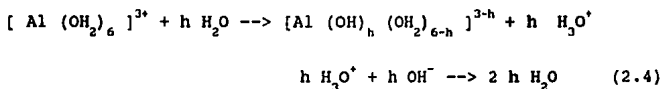
A continuación se dan una serie de reacciones que representan la hidrólisis de las sales de aluminio [24]:



Los iones $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ y $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ aparecen a $\text{pH} < 7$. En el proceso de hidrólisis, los iones aluminio hidratados pierden protones, y el complejo neutral pierde agua para formar el hidróxido precipitado. El hidróxido $\text{Al}(\text{OH})_3$ es anfotérico, y a $\text{pH} > 8.5$ se forma el ion aluminato, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Al medir los cambios de pH en las soluciones del sulfato de aluminio y construir la curva de pH contra mililitros de base

añadida se tiene la posibilidad de calcular la razón OH/Al para establecer el tipo de especies hidrolizadas de aluminio presentes en los precipitados de pH 4 y 7 (Figura 2.5). Para tal propósito se emplea la ecuación general de hidrólisis del aluminio dada por:



donde h se define como la razón molar de hidrólisis que es equivalente al cociente OH/Al de acuerdo con la reacción neta (ecuación 2.4). La condensación siguiente, esto es, la unión de varias especies hidrolizadas, da lugar a la formación de hidróxidos u oxohidróxidos polinucleares, que son metaestables con respecto a la precipitación de la bayerita $\alpha-Al(OH)_3$ [2]. Los precipitados metaestables pueden formarse o redisolverse lentamente (proceso de envejecimiento).

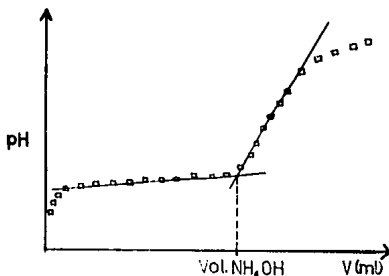


Figura 2.5 Para calcular el cociente OH/Al se emplean las graficas que se construyen a partir de los datos de pH contra mililitros de base añadida. El punto de interseccion de las rectas que se muestran en la figura, al proyectarse sobre el eje X, da el volumen de hidroxido de amonio que se sustituye en la ecuacion para calcular el valor del cociente OH/Al:

$$OH/Al = \frac{(\text{Conc. del NH OH})(\text{Vol. del NH OH})}{2[\text{Conc. del } Al_2(SO_4)_3][\text{Vol. del } Al_2(SO_4)_3]}$$

Medición del pH (1).

Uno de los métodos para la medición del pH es la determinación electrométrica. Con este método se mide el potencial desarrollado durante la reacción de una celda electroquímica para determinar su pH. La celda consiste de dos electrodos, uno indicador y el otro de referencia, sumergidos parcialmente en la solución cuyo pH quiere determinarse; para medir el potencial se utiliza un voltímetro de alta impedancia de entrada. La clave para la medición radica en la membrana de vidrio sensitiva al pH, localizada en el extremo del electrodo indicador, el cual desarrolla un potencial eléctrico proporcional a la concentración de iones hidrógeno en la solución por caracterizar. El electrodo de referencia contribuye al sistema con un potencial de referencia estable, contra el cual sí puede compararse el potencial generado en el electrodo de vidrio.

La mayoría de los electrodos de vidrio se diseñan de tal manera que cuando se les sumerge en una solución amortiguadora de pH 7 generan un potencial igual al del electrodo de referencia. Por lo tanto, a pH 7, la diferencia de potencial entre ellos es aproximadamente cero. Cuando la solución se torna más ácida o más alcalina el potencial del electrodo de vidrio se hace mayor o menor que el de referencia. La diferencia entre estos potenciales es el potencial observado en el sistema de medición.

Cuando la ecuación de Nerst se aplica al electrodo de vidrio para pH y la actividad del ion hidrógeno, se puede expresar en su forma simplificada:

$$E_{\text{obs}} = E^{\circ} - RT/nF \log a_{\text{H}^+} \quad (2.5)$$

Donde

E_{obs} = Potencial observado

E° = Los potenciales fijos, incluyendo el potencial interno de referencia.

R = Constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1}/^{\circ}\text{K}$)

- T = Temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$)
 n = Número de electrones que interviene en la reacción de la semicelda.
 F = Constante de Faraday (96493 c/equivalente)
 a_{H}^+ = concentración de iones hidrógeno

La Figura 2.6 muestra una curva de respuesta ideal para un par de electrodos según la ecuación 2.5.

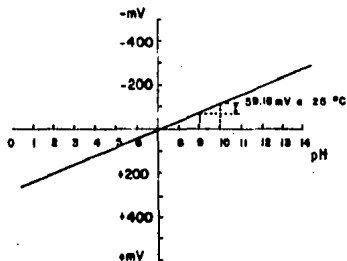


Figura 2.6 Respuesta ideal de un electrodo de vidrio a 25°C .

El medidor de pH o potenciómetro es un voltímetro de precisión con muy alta impedancia de entrada, que se encarga de amplificar y conformar la señal proveniente de los electrodos y mostrarla en unidades de pH o milivolts. La respuesta real de los electrodos difiere de la respuesta ideal (Figura 2.6); esto, unido a la variación de su respuesta en función de la temperatura y el deterioro de la misma con el tiempo, obliga a adaptar el medidor de pH a la respuesta real de cada par de electrodos. Para ello el potenciómetro cuenta con tres controles externos fundamentales:

- 1) Control de estandarización (CAL). En términos electrónicos se conoce como ajuste de "offset" y su función es la de sumar o restar cierto potencial que entregan los electrodos, de modo que se obtengan los cero mV a pH 7.
- 2) Compensación de temperatura (TEM). La repuesta de los electrodos, en milivolts por unidad de pH, varía en función de la

temperatura, ya que ésta afecta directamente la actividad de los iones hidrógeno. Con los cambios de temperatura de las soluciones la curva de respuesta de los electrodos "gira" alrededor del punto de isopotencial, aumentando o disminuyendo su pendiente respecto a la mostrada a 25 °C. La función del ajuste de temperatura es la de variar la ganancia del equipo para que coincida con la pendiente de la respuesta de los electrodos a cualquier temperatura dada.

3) Ajuste de la pendiente (SLOPE). Aunque su función interna es la misma que la anterior, su propósito difiere en que este ajuste de pendiente es un ajuste fino para lo cual se utiliza un buffer (solución de pH patrón) para asegurar que la curva de respuesta pase por el punto deseado.

La Figura 2.7 muestra gráficamente los efectos de los tres controles sobre la curva de respuesta de los electrodos.

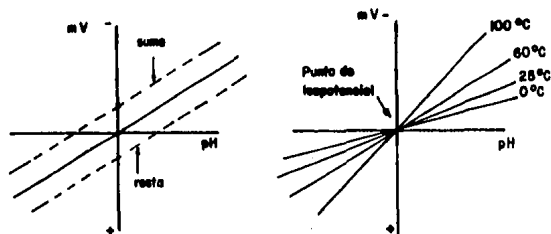


Figura 2.7 a) Efecto del control de estandarización. b) Efecto del ajuste de temperatura.

Además de las funciones básicas mencionadas, el medidor de pH Conductronic pH 20 utilizado en este trabajo incluye un interruptor "standby" y un selector para la toma de lecturas en unidades de pH, milivolts y milivolts relativos. La calibración del equipo, previa a la medición de pH, se realizó con buffer de pH 4, y 7.

La calibración del medidor de pH puede hacerse en un solo punto o en dos puntos, dependiendo del intervalo de pH que se desee medir. En nuestro caso se realizó en dos puntos tal como se describe a continuación:

- a) Para establecer el punto de isopotencial se coloca el control de compensación de temperatura a 20 °C, el selector en la función de pH y el control de pendiente en la posición OFF o 100 %.
- b) Se enjuagan los electrodos con agua destilada y se secan perfectamente.
- c) Se sumergen los electrodos en el buffer de pH 7 y se activa el medidor. Se espera a que la lectura se estabilice y se ajusta el valor de 7.00 con el control de estandarización.
- d) Se coloca la función standby para retirar los electrodos del buffer pH 7 y se repite el paso b).
- e) Se sumergen los electrodos en el buffer de pH 4, se espera que la lectura se estabilice y se ajusta el valor de 4.00 esta vez con el control de la pendiente.

Para realizar las mediciones se coloca la función standby, se retiran los electrodos de la solución anterior y se repite el paso b). Se sumergen los electrodos en la solución de sulfato de aluminio, se activa de nuevo el instrumento y se toma el valor del pH de la solución directamente. Sin retirar los electrodos se toman las lecturas de pH por cada 10 ml de NH_4OH agregado a la solución inicial hasta alcanzar los valores de pH deseados para las diferentes muestras de precipitados.

2.2.2 Espectroscopia Infrarroja (IR) (2)

Esta técnica analítica se utilizó con el fin de identificar los arreglos moleculares en las especies de hidrólisis obtenidas en los diferentes procesos de síntesis, y evaluar el grado de pureza de las mismas.

Fundamentos

El espectro electromagnético se define como un arreglo secuencial de la radiación electromagnética en función de la longitud de onda. La asignación de regiones espectrales se establece siguiendo un criterio según el cual las regiones comprendidas entre sus límites producen efectos fisicoquímicos similares y son producidas y detectadas obedeciendo el mismo principio fundamental.

Por acuerdo, se considera que la región espectral del infrarrojo comienza en el extremo del rojo en la región visible, desde los 13000 cm^{-1} ($0.8\text{ }\mu\text{m}$) y termina hasta los 10 cm^{-1} ($1000\text{ }\mu\text{m}$). Los intervalos de $13000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ($0.8\text{-}2.5\text{ }\mu\text{m}$, infrarrojo cercano) y de $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ($2.5\text{-}1000\text{ }\mu\text{m}$, infrarrojo lejano) de esta región, son de interés analítico muy limitado. La porción verdaderamente útil se extiende desde los 4000 a los 400 cm^{-1} ($2.5\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$), infrarrojo medio.

La espectroscopia infrarroja ha sido ampliamente usada en la caracterización de un gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos. Puesto que cualquier molécula sólo puede absorber la radiación selectivamente, cuando se grafica la magnitud de la absorción (o una cantidad equivalente) contra el intervalo de frecuencias de la radiación empleada en el análisis, se obtiene una curva en la que se observan los efectos de la interacción. A esta clase de gráficas se les conoce como espectros de absorción

* La frecuencia, ν , es convertida a número de onda, $\bar{\nu}$, o longitud, λ_w , a través de la relación $\nu = c\bar{\nu} = c/\lambda_w$ donde c es la velocidad de la luz. Para discusiones teóricas, ν y $\bar{\nu}$ son más convenientes que λ_w puesto que ellas son proporcionales a la energía de radiación.

molecular, y son característicos de la especie química que los produce.

Como método óptico de análisis, se basa en el hecho de que la materia puede entablar alguna forma de interacción con la radiación electromagnética. En términos de la teoría clásica la interacción se realiza entre las componentes eléctricas de la radiación electromagnética y el momento dipolar eléctrico dentro de las moléculas. El modelo considera a la molécula poliatómica como un mecanismo simple de masas unidas por resortes que tienen un número de modos fundamentales de vibración¹, cada uno de los cuales tiene una frecuencia natural particular, y al vector eléctrico de la radiación electromagnética como un oscilador acoplado al sistema de masas. Al barrer el intervalo de frecuencias tiene lugar una serie de absorciones cada vez que se encuentra en "resonancia" con la frecuencia natural del modo fundamental, por virtud de un cambio en el momento dipolar asociado con tal vibración.

Además de la interpretación clásica se encuentra también la teoría cuántica de orbitales moleculares, en la cual las moléculas tienen energías vibracionales cuantizadas a diferentes magnitudes. La interacción entre las moléculas y la radiación infrarroja resulta en una transición de niveles de energía, absorbiendo o emitiendo una onda electromagnética de cierto número de onda en la región del infrarrojo medio.

En la espectrofotometría infrarroja, la absorción de la energía de irradiación cambia, esencialmente, el estado vibracional de una molécula, estado que depende del número, la clase y las propiedades de los enlaces.

¹ Los grados de libertad de una molécula poliatómica indican el número de frecuencias fundamentales con las cuales puede (idealmente) vibrar.

En una molécula, las vibraciones pueden implicar dos cambios generales: un cambio en la longitud del enlace (estiramiento), denotadas por el signo ν ; o un cambio en el ángulo (deformación), denotadas por el signo δ .

Existen vibraciones de estiramiento simétricas (ν_s) y asimétricas (ν_{as}), en el plano de enlace; vibraciones de deformación tijera (scissoring) y sacudida (rocking) en el plano de enlace; y de deformación balanceo (wagging) y torsión (twisting) fuera del plano, Figura 2.8.



Figura 2.8. Vibraciones de las moléculas. El signo + indica que sale del plano de la hoja y el signo - indica que entra.

En las vibraciones de las moléculas poliatómicas, todos los átomos que forman el armazón se mueven conjuntamente y en fase, pero con amplitudes diferentes. Los espectros en el infrarrojo de compuestos poliatómicos son por lo general muy complejos y, por consiguiente, muy difíciles de interpretar. Sin embargo a continuación se dan algunos lineamientos generales para la interpretación empírica de los espectros:

1. Caracterizar las bandas intensas de mayor a menor frecuencia.
2. Si se encuentran bandas de estiramiento, deben estar las de deformación correspondientes, que confirmen la primeras.
3. Justificar los desplazamientos y/o combinaciones entre bandas.

4. Conjuntar la información anterior con toda la historia de la muestra (origen, objetivo, propiedades físicas y químicas).

Preparación de las muestras

La técnica que se empleó para la obtención de los espectros de infrarrojo de las muestras de los geles de hidróxido de aluminio, fue la de empastillamiento de polvos. El material y equipo requerido fue un mortero de ágata, polvo de bromuro de potasio (KBr) puro y seco, una balanza analítica, pastillero y una prensa hidráulica. Se emplearon presiones de 5000 Pa para hacer una pastilla de la mezcla del KBr y la muestra. La dimensión típica de la pastilla es de 12 mm de diámetro por 0.1 mm de espesor. El procedimiento para obtener la pastilla es bastante simple. La muestra se muele al tamaño deseado y se mezcla con el polvo de KBr en una relación de 1 parte de la muestra por 200 de KBr; la mezcla se homogeniza en el mortero y se coloca en el pastillero al que se le aplica la presión que se mantiene por unos segundos. El disco terminado se pone en el soporte y se lleva al portamuestras del espectrómetro FT-IR Nicolet 5XP, donde se obtuvo el espectro con las siguientes condiciones de operación: Ganancia del amplificador 1, número de barridos 32 y resolución 4 cm^{-1} . Se empleó un detector TGS.

2.2.3 Análisis Térmico (3)

Se utilizó la termogravimetría y el análisis térmico diferencial para conocer la estabilidad térmica de los precipitados obtenidos y las temperaturas de transición de fases durante el proceso de calcinación de las muestras.

Fundamentos

El término análisis térmico es aplicado a cualquier técnica que implique la medición de los cambios en las propiedades físicas o químicas de los materiales en función de la temperatura. La Figura 2.9 es un diagrama de bloques que muestra de manera general un sistema de análisis térmico. La muestra se coloca en un ambiente cuya temperatura es regulada por algún tipo de programador. Generalmente los cambios de temperatura son, por simplicidad, lineales con el tiempo. Los cambios en la muestra son monitoreados por un transductor apropiado que produce una señal eléctrica equivalente al cambio físico o químico de la muestra. Esta señal es amplificada electrónicamente y llevada a un instrumento de lectura.

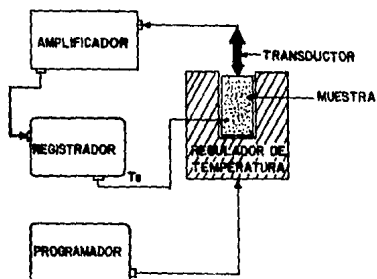


Figura 2.9 Diagrama en bloques de un sistema de análisis térmico.

El programador de temperatura debe ser capaz de mantener el espacio circundante de la muestra a una temperatura constante (operación isotérmica), sea por debajo, en, o sobre la temperatura ambiente, así como también es responsable de modificar la temperatura en función del tiempo de manera lineal a una velocidad razonable. Calentadores adecuados y elementos de retroalimentación sensibles a la temperatura se encuentran incorporados al espacio de la muestra. Además se pueden adoptar medidas para la operación en diferentes atmósferas, sean inertes o reactivas, a alta o a baja presión.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría mide el cambio de peso con la temperatura, proporciona información acerca de la composición del material y de su estabilidad térmica. El intervalo de temperatura para este método parte de la temperatura ambiente y puede llegar hasta los 1500 °C. El tamaño de la muestra va desde 1 hasta 300 mg.

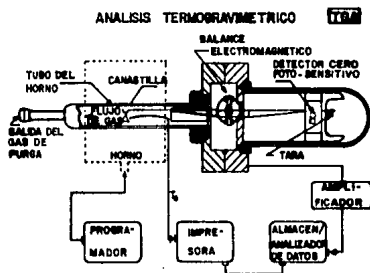


Figura 2.10 Analizador termogravimétrico

El diagrama de un TGA se muestra en la Figura 2.10. El transductor es un detector fotosensible, colocado en uno de los extremos de una balanza. Consta de una lámpara, una ranura a manera de bandera

conectada con el brazo y un par de diodos fotosensibles. Los fotodiodos están conectados en series opuestas. La posición normal de la bandera es tal que la ranura permite igualar la cantidad de luz dirigida a cada diodo produciendo un efecto neto igual a cero. El punto de pivote de la balanza es un galvanómetro similar al empleado en una bobina móvil de un miliamperímetro. El otro extremo del brazo sostiene una varilla de cuarzo de la cual se suspende la canastilla donde se deposita la muestra, esta parte es la que se introduce al horno.

Una vez que se establece el balance inicial, cualquier cambio en el peso de la muestra ocasionado por las transiciones térmicas hace rotar el balance. Este proceso mueve la bandera, lo que resulta en un desequilibrio en la cantidad de luz que cae en cada diodo. El resultado de la fem distinta de cero es entonces amplificado y retroalimentado como corriente al motor de torque para reestablecer el equilibrio. Esta corriente es proporcional al cambio de peso y a la señal que llega al eje Y del registrador. El gas de purga (inerte o reactivo) puede ser utilizado para un análisis posterior. La temperatura de la muestra se mide con un termopar.

Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Con esta técnica se registra la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia inerte en función de la temperatura (generalmente la temperatura de la referencia). Un aparato DTA típico se muestra en la Figura 2.11.

En el DTA los transductores son un par de termopares aplicados directamente a la muestra y al material de referencia. El material de referencia se elige de tal manera que no sufra transiciones térmicas en la región de temperatura de interés experimental. Los termopares van conectados en series opuestas (back to back) de manera tal que si la temperatura de la muestra, T_m , es idéntica a la temperatura del material de referencia, T_r , la fuerza

electromotriz (fem) resultante del par es igual a cero. Si la temperatura de la muestra es diferente a la de la referencia, la fem resultante será también diferente de cero. Normalmente el amplificador y el registrador están conectados de tal forma que los procesos exotérmicos ($T_m > T_r$) aparecen como picos hacia arriba y los procesos endotérmicos ($T_m < T_r$) como picos hacia abajo (Figura 2.12).

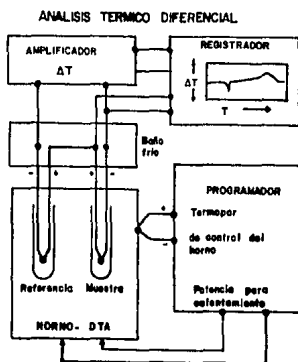


Figura 2.11 Analizador térmico diferencial

El termopar de la muestra tiene un doble propósito: por un lado funciona como parte del par diferencial y por otro proporciona la temperatura de la muestra, referida a una junta fría, en el eje X del registrador. Puesto que el termopar se acopla directamente a la muestra, la técnica DTA proporciona la más alta precisión termométrica comparada con otros métodos termoanalíticos.

El intervalo de temperatura cubierto por el DTA es bastante extenso. Hay celdas disponibles que permiten la detección de transiciones desde temperaturas de $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. La muestra de tamaño típico va desde 0.1 a 100 mg, recomendándose el uso de muestras pequeñas para evitar gradientes térmicos en la misma.

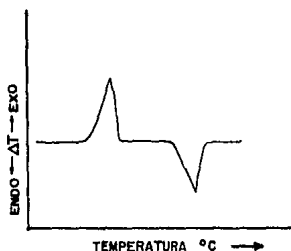


Figura 2.12 Efecto de las transiciones de temperatura.

Preparación de las muestras

Para el TGA se usó la termobalanza marca DuPont modelo 951 con un intervalo de temperatura de operación de 20 a 1200 °C. Para el DTA se usó una celda DuPont modelo 1600 con un intervalo de temperatura de 20 a 1600 °C, empleando como material de referencia óxido de aluminio.

Para ambas técnicas se utilizó el sistema 2000 Thermal Analysis Instruments para el análisis de los datos. El gas de arrastre fue aire seco con un flujo de 50 ml/min, la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min, y el tamaño de la muestra de 30 mg aproximadamente.

2.2.4 Difracción de Rayos-X (DRX) (4)

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X de polvos para identificar los productos obtenidos al final del proceso de calcinación.

Fundamentos

Los rayos-X se producen bombardeando un metal con electrones de alta energía. Cuando los electrones chocan contra el material se generan dos contribuciones a la radiación X global. Primero hay un fondo continuo de radiación que se desarrolla en un intervalo de longitudes de onda de 0.1 a 50 Å. Sobrepuesto a este continuo se encuentran unos cuantos picos muy agudos de alta intensidad, consecuencia de las interacciones de los electrones del haz incidente con los electrones de las capas internas de los átomos. En dicha interacción, se da una colisión que saca un electrón de una capa electrónica interna, y seguidamente otro electrón de una capa de mayor energía cae al hueco originado en la capa interna, emitiendo el exceso de energía como un fotón de alta energía (de 120 a 0.25 keV).

En 1912 von Laue predijo que los átomos de un cristal simple producirían la difracción de un haz de rayos-X monocromático y paralelo, originando una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependerían de la estructura reticular y la composición química del cristal. La ubicación de los máximos de difracción fue explicada por W. L. Bragg, a base de un modelo muy simple en el que se supone que la radiación X se refleja especularmente desde los planos sucesivos de los diversos planos (hkl) del cristal, y en el que los máximos de difracción sólo se encuentran para direcciones de incidencia y reflexión tales que las reflexiones de los planos adyacentes de un sistema interfirieran en forma constructiva, es decir, con diferencia de fase de $2\pi n$ radianes, siendo n un número entero.

Según este modelo, la diferencia de trayectoria para reflexiones sucesivas sería igual a un número entero de longitudes de onda de

los rayos-X. Sin embargo, esta diferencia de trayectoria, de acuerdo con la Figura 2.13, es $2d\sin\theta$, en donde d es el espaciamiento entre planos atómicos adyacentes, tal como se deduce de las expresiones (2.6) y (2.7).

$$d = \frac{n \cdot a}{h} = \frac{n \cdot b}{k} = \frac{n \cdot c}{l} \quad (2.6)$$

$$d = \frac{n \cdot a}{h} = \frac{1}{[h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2]^{1/2}} \quad (2.7)$$

y θ es el ángulo de incidencia entre los planos atómicos y el haz incidente. Por lo tanto, los haces fuertemente difractados deben propagarse, fuera del cristal, en direcciones para las que se satisface la ecuación de Bragg.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.8)$$

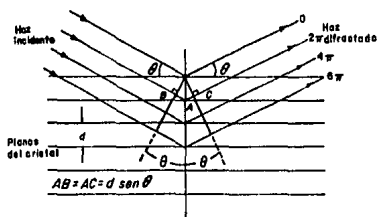


Figura 2.13 Representación de Bragg de una difracción de rayos X, de acuerdo con reflexiones en fase desde los planos sucesivos de un sistema particular (hkl) .

Normalmente, el diagrama de haces de difracción que se obtiene de una muestra se registra sobre una película fotográfica o por medio de un contador electrónico, el cual permite: a) identificar el cristal, si es desconocido, b) reconocer la simetría del cristal y las dimensiones de la celda unitaria, c) determinar las posiciones de los átomos.

Con el método de polvos es posible identificar un compuesto por su diagrama de difracción a partir de una pequeña cantidad de polvo cristalino. En este método, un haz paralelo y monocromático de rayos-X se pasa a través de una muestra finamente pulverizada (Figura 2.14) que se esparce sobre una superficie plana. Debido a que la muestra realiza un movimiento de rotación, se puede asegurar que los cristalitas se distribuyen al azar con respecto al haz incidente, lo cual origina que los monocristales de la muestra en polvo puedan ser orientados en el ángulo de difracción correcto para un grupo particular de planos (hkl) dando como resultado un haz difractado.

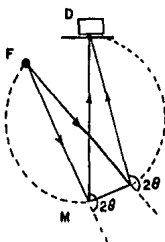


Figura 2.14 Enfoque de los rayos reflejados de un espécimen en polvo en un difractómetro.

Como parte del conjunto aleatorio de pequeños cristales satisface la condición de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$, los haces desviados describen conos que se detectan como arcos de círculos donde cortan la tira

de película fotográfica enrollada alrededor de la cámara. Sin embargo, los métodos fotográficos utilizados inicialmente son poco eficientes si se desea hacer una medición cuantitativa de la intensidad de los rayos difractados; por eso es mejor usar detectores electrónicos. En los difractómetros modernos, las intensidades de difracción se regulan y se graban electrónicamente. El detector usual es un contador de centelleo conectado a una celda fotomultiplicadora de electrones, la cual da un pulso eléctrico por cada tanto de centelleos. La salida del contador de centelleos es amplificada y la razón de llegada de los fotones de rayos-X se registra en una carta.

Preparación de las muestras

Para el análisis de materiales policristalinos la muestra se pulveriza finamente y una porción de ella se coloca dentro de la cavidad cilíndrica de un portamuestras, se presiona un poco para compactar el polvo y evitar que se caigan cuando la muestra gire dentro del aparato.

En este trabajo se utilizó un difractómetro SIEMENS D-5000 del Instituto de Física de la UNAM con las siguientes condiciones de operación: Un voltaje de aceleración de 30 kV, una corriente de 20 mA, apertura de las rendijas colimadoras del haz 2 mm, 2 mm, 0.6mm, 0.6 mm; tiempo de conteo 3 s, y el intervalo de análisis de 2 a 70 grados.

2.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (5)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es útil para la observación topográfica de los sólidos, debido a que posee mayor poder de amplificación y mayor profundidad de campo que los microscopios ópticos. Con ella se puede obtener información acerca de la morfología y el tamaño de partícula de las muestras calcinadas.

Fundamentos

A diferencia del microscopio óptico, en el cual las imágenes de un objeto se forman por la refracción de la luz, la formación de las imágenes en el microscopio electrónico se debe a la interacción entre una onda de electrones acelerados y los electrones dentro del espécimen.

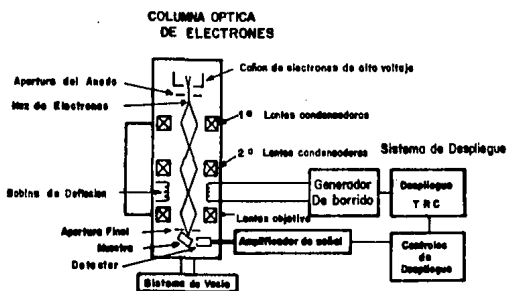


Figura 2.15 Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.

La Figura 2.15 muestra esquemáticamente el principio del SEM usado en el modo más común, el modo emisor. Los electrones de un filamento son acelerados por una diferencia de potencial de 50 kV, y dirigidos hacia abajo al centro de una columna en la cual se encuentran dos o tres lentes magnéticas. Estas lentes forman un

rayo fino de electrones que es enfocado sobre la superficie del espécimen. Las bobinas de barrido colocadas antes de la última lente hacen que los electrones enfocados barran la superficie transversal del espécimen. La corriente que pasa a través de las bobinas de barrido también pasan a través de las bobinas de deflexión correspondientes a un tubo de rayos catódicos (CRT) para producir de manera sincronizada un registro similar, pero más grande, en una pantalla.

A diferencia de otros instrumentos, el SEM permite diferentes modos de operación, cada uno de los cuales corresponde a la detección de una señal diferente (Figura 2.16) que proviene del haz de electrones incidente interactuando con el espécimen. Los principales modos son:

1. Emisivo (electrones secundarios)
2. Reflectivo (electrones retrodispersados)
3. Absortivo (corriente leakage)
4. Transmítico
5. Haz de conductividad inducida
6. Rayos-X
7. Electrones Auger

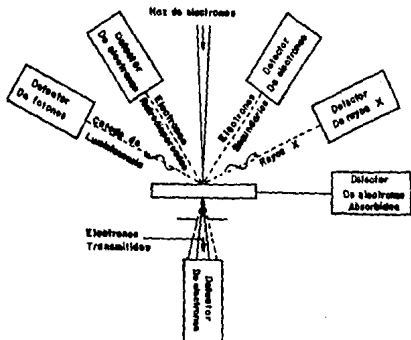


Figura 2.16 Señales y modos de detección para el microanálisis del haz de electrones.

Cada uno de los fenómenos involucrados proporciona distinta información acerca del material en estudio. Así, dependiendo del tipo de señal detectada y amplificada, es como se originan las diversas técnicas de la microscopía electrónica.

El primer modo es el más importante, porque los electrones secundarios (SE) pueden ser colectados fácilmente por medio de una placa a potencial positivo colocada sobre uno de los lados del espécimen. Los electrones secundarios se originan en el sólido y son emitidos como resultado de la excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener un espectro de energías comparativamente bajo (< 50 eV) en relación al haz inicial. En realidad no todos los electrones secundarios son emitidos por el sólido, sino que existen también electrones de baja energía originados por colisiones inelásticas con los átomos del material, puesto que no hay manera de distinguir unos de otros, todos los electrones de baja energía son clasificados como secundarios. La emisión de electrones secundarios depende tanto de la densidad como de la topografía del sólido (y un poco de la cristalografía).

Los electrones retrodispersados (BSE) son aquellos que se desvían del haz hacia atrás debido a la dispersión elástica con los átomos de la red, por lo que su energía es muy próxima a la del haz incidente. Estos eventos se llevan a cabo muy cerca de la superficie de incidencia, por lo que el número de electrones dispersados a un ángulo dado dependerá de la orientación del área donde incide el haz (ángulo de incidencia). Si se barren distintas zonas de la muestra, se tendrán variaciones en la intensidad de electrones retrodispersados a un ángulo dado (ángulo de observación), y el resultado será una fotografía superficial de la muestra. Además la intensidad del haz retrodispersado está determinada principalmente por la probabilidad de que un electrón sea absorbido; entonces se puede esperar que la intensidad de haz retrodispersado aumente cuando se incremente el número atómico de los elementos que forman al sólido. Esto permite detectar zonas de diferente composición en el material. La orientación cristalina también influye en la probabilidad de retrodispersión de un

electrón a través de la variación de la sección transversal efectiva que presente el sólido.

La imagen formada por un microscopio óptico muestra variaciones en la iluminación, o contraste, dependiendo de la cantidad de luz absorbida y transmitida por sus diferentes partes. En cambio en el microscopio electrónico el origen del contraste es bastante diferente y la mayor contribución a ésta la dan los modos de operación con los electrones secundarios y los retrodispersados.

Por ejemplo para formar una imagen en el modo emisor el contraste se debe a que los electrones son dispersados por la materia más rápidamente de lo que son absorbidos. Por consiguiente un objeto en su parte más densa dispersará más electrones hacia fuera del haz de electrones que en sus partes menos densas y la región correspondiente de la imagen recibirá pocos electrones. Así, debido a que la corriente resultante de los electrones emitidos al golpear el detector es amplificada y usada para modular el brillo del TRC, ésta aparecerá menos brillante. Los tiempos asociados con la emisión y detección de los electrones secundarios son extraordinariamente pequeños comparados con los tiempos asociados con los barridos del haz de electrones incidentes en la superficie transversal del espécimen. Por lo consiguiente hay una correspondencia uno a uno entre el número de electrones secundarios detectados desde cualquier punto particular sobre la superficie del espécimen y el brillo del punto análogo sobre la pantalla del TRC. Por lo tanto, se formará progresivamente una imagen de la superficie sobre la pantalla.

Preparación de las muestras

Se escogieron cinco muestras de las nueve que se calcinaron: tres de concentración 0.1M a los valores de pH 4, 7 y 9; dos de pH 9 a las concentraciones de 0.01 y 1M.

Se colocó una pequeña cantidad de muestra sobre una capa delgada de pintura de plata, que se extendió sobre la base de un cilindro de latón. Luego la muestra se recubrió con una película delgada de oro empleando el método sputtering para hacer que la superficie de la muestra se volviera conductora.

Se empleó el microscopio JSM-5300 del Instituto de Física de la UNAM. Las condiciones de operación fueron las siguientes: Voltaje de operación 25 kV. Las ampliaciones que se tomaron fueron de 750 aumentos para la vista general y de 15000, 35000 y 50000 aumentos para las vistas en detalle.

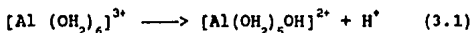
CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 COMPOSICION DE LOS PRECIPITADOS DE HIDROXIDO DE ALUMINIO

3.1.1 Potenciometria

Al graficar los datos de la titulación potenciométrica de las disoluciones de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ con NH_4OH se obtienen las curvas de la Figura 3.1. En ellas se observan los cambios del pH en las soluciones del sulfato de aluminio al agregarles el hidróxido de amonio. A los cero mililitros de base añadida el pH de las soluciones de sulfato de aluminio se encuentra por debajo de pH 4 y como se puede ver en la Tabla 3.1, el valor del pH inicial disminuye al aumentar la concentración de las soluciones. Es probable que la acidez de las soluciones se deba a la presencia de iones H^+ liberados en el proceso de desprotonación supuesto por Hem y Roberson (sección 2.2.1), en el cual las especies iónicas formadas en las soluciones de sales de aluminio pierden un protón (H^+) debido a la fuerte polarización que ejerce el ion Al^{3+} sobre las moléculas de agua que lo rodean octaedralmente.



Esto estaría también de acuerdo con el aumento de acidez en las soluciones al aumentar la concentración, ya que al aumentar la concentración de los iones Al^{3+} aumenta la cantidad de protones liberados y esto se refleja en valores de pH más bajos.

Las curvas de la Figura 3.1 muestran varias zonas de interés presentes durante el proceso de adición del hidróxido de amonio. La primera aproximadamente entre cero y 50 ml de base añadida donde el aumento del pH es rápido; la segunda entre 50 y 250 ml, donde los cambios en el pH por cada 10 ml de base añadida son pequeños; la tercera aproximadamente entre 250 y 350 ml donde hay un cambio brusco de pendiente en la curva; y la última de los 350

ml en adelante donde los cambios en el pH tienden a ser pequeños nuevamente. Siguiendo con el modelo de Hem y Roberson se podría suponer que los hidroxilos introducidos al añadir los primeros mililitros de base reaccionan con los protones en la solución de sulfato, produciendo el cambio rápido en ese intervalo. Después de los primeros 50 ml, los hidroxilos son incorporados dentro de la estructura de la especie hidrolizada del aluminio y, por consiguiente, tienen poco efecto en el valor del pH. Alrededor de los 250 ml el cambio brusco del pH indica que los hidroxilos añadidos ya no se incorporan preferencialmente a la especie iónica del aluminio, sino que tienden a permanecer en disolución [25]. Después de los 350 ml, la concentración de hidroxilos libres es alta (pH 9-10) y la adición de más NH_4OH a la solución provoca solo ligeros incrementos del pH, lo que puede explicarse como una nueva etapa de incorporación de OH^- al aluminio hidrolizado, llevándolo hasta la aparición de especies tales como $\text{Al}(\text{OH})_3$ o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Además de los cambios en el pH, también son visibles los cambios en la apariencia de las soluciones. Al inicio de la titulación, las soluciones de sulfato de aluminio son transparentes y, a medida que se va agregando el hidróxido de amonio, se observa la formación de una fase sólida que opaca la solución. Entre pH 4.5 y 8.5 se forma un precipitado blanco; por arriba de este último valor de pH parte del precipitado se vuelve a disolver. En la Figura 1.1 (sección 1.2.1) se muestra que la solubilidad de las especies hidrolizadas de aluminio es alta por debajo del pH 4 y por arriba de pH 8 y que dentro de este intervalo tienen baja solubilidad, lo que causa una considerable saturación y, consecuentemente, la precipitación.

Las especies hidrolizadas del aluminio podrían ser descritas en forma general por la fórmula $[\text{Al}(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{6-h}]^{3-h}$ (sección 2.2.1) donde h es equivalente al cociente de hidrólisis OH/Al . Esta ecuación representa una forma simplificada para la formación de los productos de hidrólisis, ya que en ella no están incluidos los otros iones presentes en el sistema acuoso (en este caso

fundamentalmente el ion SO_4^{2-}), los cuales compiten para coordinarse a los iones metálicos [26]. Sin embargo esta fórmula es una buena aproximación para determinar el tipo de especies hidrolizadas de aluminio presentes en los precipitados de pH 4 y 7.

Empleando el método gráfico descrito en la sección 2.2.1 se calcula el cociente OH/Al para las curvas de pH contra mililitros de base añadida de las tres diferentes concentraciones. En la Tabla 3.1 se muestran estos resultados junto con la fórmula empírica correspondiente.

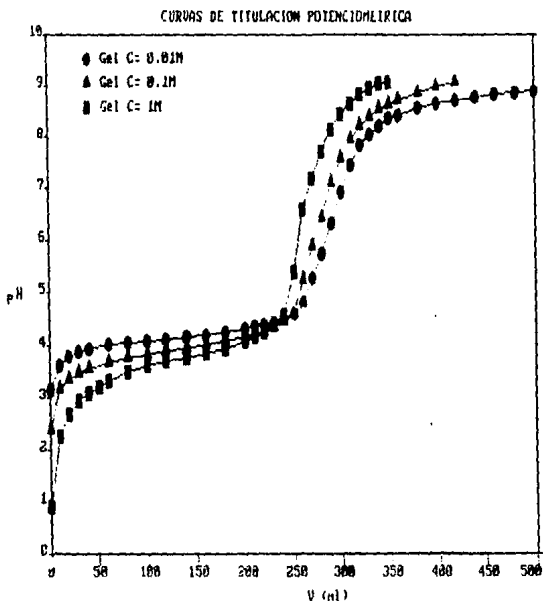


Figura 3.1 Titulación potenciométrica de las soluciones de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ con NH_4OH .

TABLA 3.1

TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Concentración (M) del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	pH inicial del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Coefc. OH/Al	Fórmula empírica
0.01	3.15	2.5	$\text{Al}(\text{OH})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}^{0.5+}$
0.1	2.39	2.4	$\text{Al}(\text{OH})_{2.4}(\text{H}_2\text{O})_{3.6}^{0.6+}$
1	0.92	2.2	$\text{Al}(\text{OH})_{2.2}(\text{H}_2\text{O})_{3.8}^{0.8+}$

Debido a que los iones de sulfato son adsorbidos por las especies iónicas del aluminio [27], estos podrían ser incluidos en las fórmulas de la Tabla 3.1 de la siguiente manera:

Concentración	Fórmula
0.01 M	$[\text{Al}(\text{OH})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}](\text{SO}_4)_{0.25}$
0.1 M	$[\text{Al}(\text{OH})_{2.4}(\text{H}_2\text{O})_{3.6}](\text{SO}_4)_{0.3}$
1 M	$[\text{Al}(\text{OH})_{2.2}(\text{H}_2\text{O})_{3.8}](\text{SO}_4)_{0.4}$

Por otra parte los valores del coeficiente de hidrólisis, OH/Al, de la Tabla 3.1 son próximos al valor que se obtiene para las especies 13,32 (OH/Al = 2.46) de las cuales la especie $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ha sido identificada en sólidos cristalinos precipitados de soluciones de Al(III) hidrolizado [26], por lo que ésta podría ser la especie predominante en los precipitados obtenidos por el método empleado en este trabajo. Aunque el método gráfico no incluye a los precipitados de pH 9, se sabe que al aumentar el pH por arriba de 8.5 en el proceso de hidrólisis del aluminio se comienza a dar una redisolución de los precipitados, con la incorporación de iones aluminato, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ [31], a la disolución. Así que es de esperar que los precipitados de pH 9 sean de naturaleza distinta a los obtenidos a pH 4 y 7.

3.1.2 Espectroscopia Infrarroja de los precipitados

En la Figura 3.2 se muestran los espectros de absorción infrarroja de los geles precipitados bajo las condiciones descritas en la sección 2.2.2, y la Tabla 3.2 indica la asignación de las bandas de absorción. En el intervalo de 4000 a 2650 cm^{-1} se tiene una banda de absorción fuerte y muy ancha, con un máximo alrededor de los 3450 cm^{-1} . En esta zona se encuentran los modos de vibración de estiramiento, simétrico y asimétrico, del H_2O [$\nu(\text{OH})$] [28] y posiblemente también se encuentren las bandas del OH de los hidróxidos de aluminio (ν 3500-3200 cm^{-1}) [29] que quedarían incorporadas dentro de la mencionada banda del H_2O . Otra banda alrededor de los 1650 cm^{-1} corresponde al modo de deformación del agua, $\delta(\text{H-O-H})$ [28]. Por otro lado la banda de absorción alrededor de los 1400 cm^{-1} es debida al ion NH_4^+ [30]. Esta banda es débil en los precipitados de concentración 1 y 0.1 M, lo cual indica que los geles sólo contienen una pequeña cantidad de este ion, y llega a desaparecer en los de concentración más baja.

En el intervalo de 1200 a 300 cm^{-1} el espectro contiene las bandas de absorción de los iones de sulfato y del aluminio coordinado con los iones hidroxilo. Las bandas activas en infrarrojo del ion libre del sulfato (1104 y 613 cm^{-1}) muestran cambios en ésta región. La disminución en la simetría del ion sulfato queda indicada por la presencia de una banda débil en los 980 cm^{-1} , que sólo es activa en Raman cuando el ion sulfato no es alterado [30]. Además, podría pensarse que la banda de los 1120 cm^{-1} corresponde al desplazamiento de la banda característica de los 1104 cm^{-1} , tal como sucede con el ion cobalto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en el que la banda de 1104 cm^{-1} se ve desplazada entre los 1130-1140 cm^{-1} [30]. De aquí que las bandas alrededor de 1120, 980 y 610 cm^{-1} en los espectros de absorción de los precipitados de pH 4 y 7 indican cierta interacción con el ion sulfato. La forma de los espectros de los precipitados de pH 9 cambian en comparación con los de pH 4 y 7. Esto podría ser atribuido a otro tipo de interacción del ion sulfato dentro de la estructura del gel, debido a la presencia de otras especies hidrolizadas del aluminio

TABLA 3.2

ASIGNACION DE LAS BANDAS DE ABSORCION INFRARROJA DE LOS
HIDROXIDOS DE ALUMINIO

0.01			0.1			1			C (M)
4	7	9	4	7	9	4	7	9	pH
3420	3432	3463	3418	3433	3470	3388	3413	3433	$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$
1647	1639	1633 1615	1648	1633	1633	1648	1640	1649	$\delta_d(\text{H}_2\text{O})$
---	---	1420	1390	1383	1397	1401	1400	1401	$\delta_d(\text{NH}_4^+)$
1121	1120	1120	1126	1119	1119	1114	1119	1120	$\delta(\text{SO}_4^{2-})$
		1067			1075				$\delta(\text{Al-OH})$
981	980	980 884	979	979	980 891	980	979	978	$\nu_s(\text{SO}_4^{2-})$
		692			688			697	$\nu(\text{Al-O})$
611	609	614	612	612	622	612	615	615 542	$\delta_d(\text{SO}_4^{2-})$
		484			490			494	$\nu(\text{Al-O})$
342	360	362	365	362	365	342	363	360	
cm^{-1}			cm^{-1}			cm^{-1}			

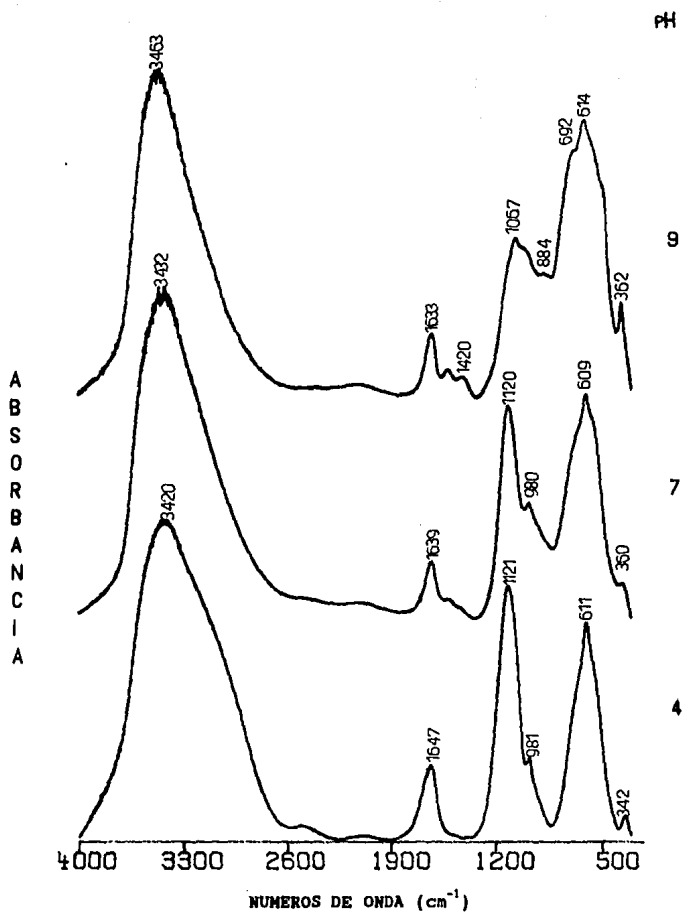


Figura 3.2(a) Espectros de Infrarrojo de los precipitados recogidos a pH 4, 7 y 9 de las soluciones de concentración 0.01M.

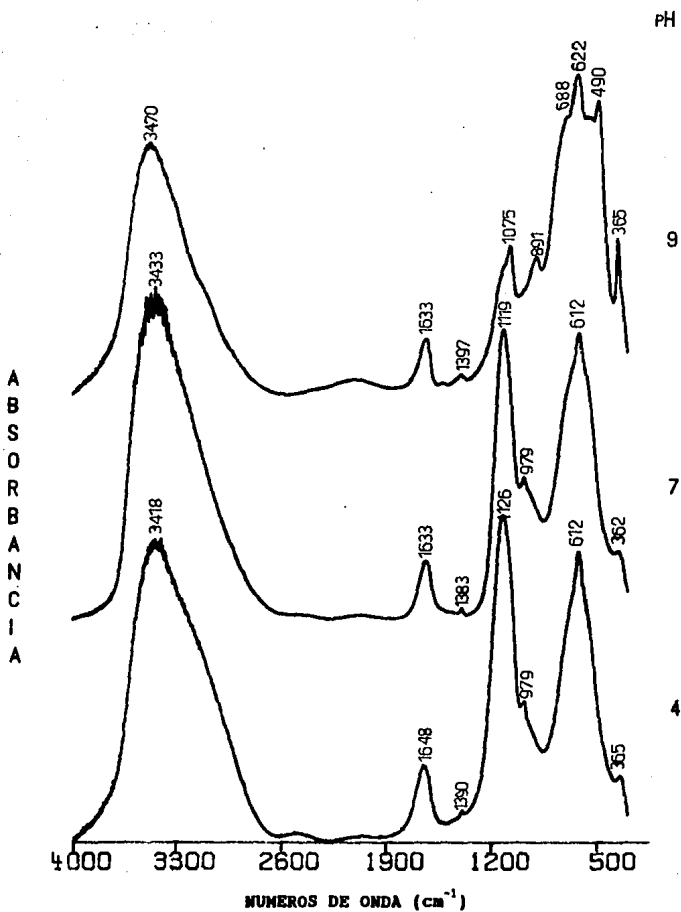


Figura 3.2(b) Espectros de Infrarrojo de los precipitados recogidos a pH 4, 7 y 9 de las soluciones de concentración 0.1N.

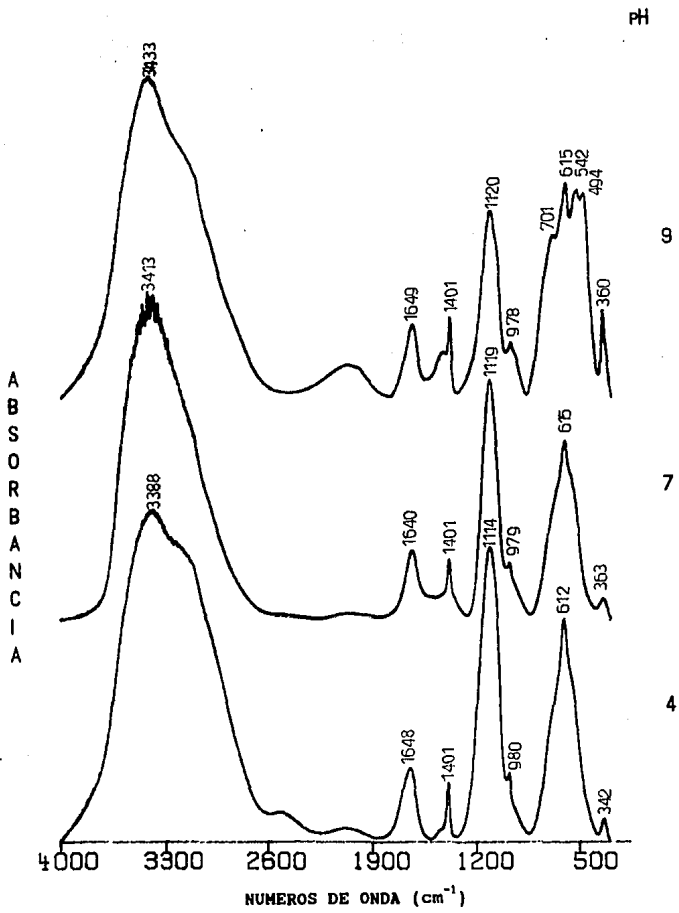


Figura 3.2(c) Espectros de Infrarrojo de los precipitados recogidos a pH 4, 7 y 9 de las soluciones de concentración 1M.

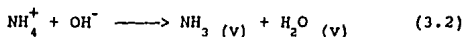
durante la formación del precipitado. Las bandas de absorción alrededor de 620-580 y 470 cm^{-1} , en los espectros correspondientes a los precipitados de pH 9, podrían corresponder a los modos de vibración de estiramiento y deformación del enlace Al-O para el octaedro AlO_6 [32]. La banda alrededor de los 1070 cm^{-1} se asigna generalmente a una vibración de deformación del Al-OH para los geles envejecidos [33]. Gadsden [34] asignó los valores de 1070, 740 y 475 cm^{-1} a la boehmita.

De estos espectros se derivan varias conclusiones importantes. En primer lugar es evidente la contaminación de los precipitados con los iones NH_4^+ y sobre todo SO_4^{2-} , los cuales coprecipitarían con la especie hidrolizada del aluminio. Esto habla de la naturaleza compleja de los precipitados obtenidos, tanto en composición química como en estructura. Por otro lado los espectros de los precipitados a pH 4 y 7 son bastante parecidos entre sí, independientemente de la concentración de las soluciones de partida, lo que nos indica que la composición de todos ellos debe ser similar. Por el contrario, los espectros de los precipitados obtenidos a pH 9 difieren claramente de los anteriores en el intervalo de 1200 a 300 cm^{-1} , que como ya se indicó, contiene las bandas del aluminio hidrolizado y los sulfatos coprecipitados. De aquí se infiere que a pH 9 los precipitados experimentan un cambio en su composición, la cual podría asociarse con la de la pseudoboehmita, ya que presentan bandas a frecuencias próximas a las asignadas por Gadsden, según se mencionó anteriormente.

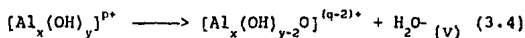
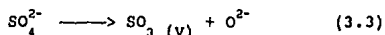
3.2 ESTABILIDAD TERMICA DE LOS PRECIPITADOS

3.2.1 TGA

Las Figuras 3.3, 3.4 y 3.5 muestran las curvas de pérdida de masa contra temperatura al calcinar los diferentes precipitados a una razón de 10 °C/ min (secc.2.2.3). En la Tabla 3.3 se da el porcentaje de la pérdida de masa en los intervalos de 20 a 600 °C y de 600 a 1000°C, junto con el porcentaje de óxido de aluminio obtenido a los 1100°C. La caída continua en el primer intervalo podría estar relacionada con la pérdida del agua asociada a los precipitados, desde el agua de humedad hasta la de coordinación [2]. También es presumible la eliminación del ion amonio en este intervalo, como se muestra en el siguiente esquema de descomposición:



Las caídas posteriores entre 600 y 1000 °C podrían deberse, por un lado, a la descomposición de los aniones sulfato adsorbidos durante la formación de los precipitados y, por otro, al desprendimiento de grupos hidroxilos, como se muestra en los dos esquemas siguientes:



Después de los 1000 °C hasta los 1150 °C, ya no se registran pérdidas de masa. Los resultados de la difracción de rayos-X muestran que los productos finales que se obtienen son alúminas de transición.

Las suposiciones anteriores se complementan con el análisis de los espectros de absorción infrarroja obtenidos de la calcinación de los precipitados a diferentes temperaturas (ver Figura 3.6). La disminución en la intensidad de la banda alrededor de los 3450

cm⁻¹ muestra la pérdida del agua. Aunque, esta banda y la de los 1650 cm⁻¹ siguen presentes a temperaturas altas, ambas son de poca intensidad, por lo que se atribuyen más bien a la humedad absorbida por la pastilla de bromuro de potasio (secc. 2.2.2). La banda de absorción asociada al amonio desaparece en su mayor parte antes de los 600 °C. Las bandas entre 1120 y 980 cm⁻¹, asociadas al sulfato, disminuyen su intensidad drásticamente después de los 1000 °C. Alrededor de 1000 °C los espectros de absorción infrarroja muestran bandas entre 825 y 385 cm⁻¹ (Figura 3.6), dichas bandas podrían corresponder a los enlaces Al-O [32] de las alúminas de transición (ver Figura 3.11, sección 3.3).

Nuevamente las curvas de los precipitados de pH 9 son un poco diferentes comparadas con las de pH 4 y 7. En ellas las pérdidas son en general menores especialmente en el intervalo de 600 a 1000 °C, lo cual indica una mayor concentración relativa de aluminio y menor contenido de impurezas, sobre todo en relación a los sulfatos adsorbidos (ver Tabla 3.3).

TABLA 3.3
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Conc. (M)	pH	ΔT 20-600 C°	ΔT 600-1000 C°	T 1100 °C
		A %	B + C %	Al ₂ O ₃ %
0.01	4	37.41	20.29	42.36
	7	38.85	10.52	50.58
	9	34.42	1.90	63.65
0.1	4	37.91	20.47	41.46
	7	37.98	13.71	48.29
	9	30.49	2.85	66.69
1	4	34.33	24.92	40.70
	7	39.94	16.06	43.97
	9	30.36	10.91	58.75

Sample: GEL ALUMINA PH-4 C-0.01N
 Size: 30.0580 mg
 Method: HALL III
 Comment: AIRE BECO 50 ML/MIN RANPA 10 C/MIN

TGA

File: A:BELALUN4A
 Operator: MENZ
 Run Date: 28-Feb-93 17:08

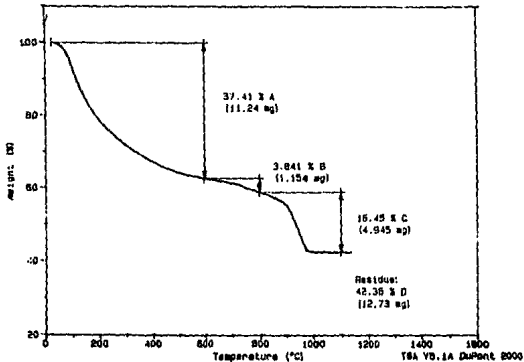


Fig. 3.3 (a)

Sample: GEL ALUMINA PH-7 C-0.01N
 Size: 30.1460 mg
 Method: ALDI
 Comment: AIRE BECO 50 ML/MIN RANPA 10 C/MIN

TGA

File: A:BELALUN7A
 Operator: MENZ
 Run Date: 1-Mar-93 16:02

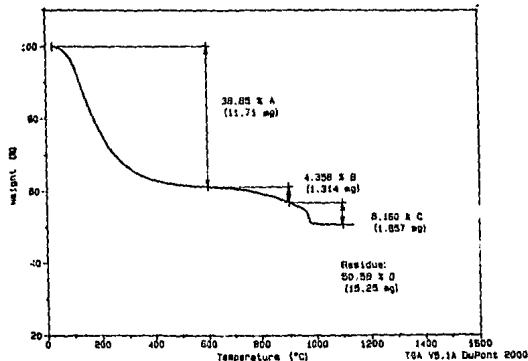


Fig. 3.3 (b)

Sample: DELALUMINA PH-8 C-0.01M
Size: 30.8620 mg
Method: ALMI
Comment: AIRE SECO 50 ML/MIN RAMPA 10C/MIN

TGA

File: A:DEL9A.002
Operator: MENZ
Run Date: 28-May-93 18:05

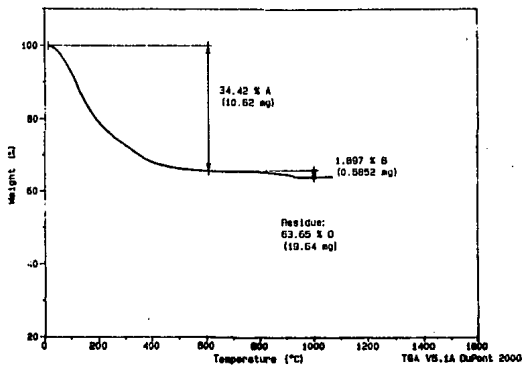


Fig. 3.3 (c)

Figura 3.3. Termogramas de los precipitados recogidos a pH 4, 7 y 9 de las soluciones de concentración 0.01 M.

Sample: GELALUMINA PH-4 C-0.1M
Size: 29.9970 mg
Method: ALDH
Comment: AIRE BECO 50 ML/MIN RANPA 10C/MIN

TGA

File: A:BEL48
Operator: MENZ
Run Date: 27-May-93 15:00

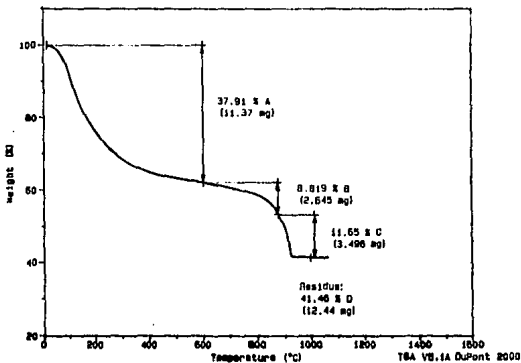


Fig. 3.4 (a)

Sample: GELALUMINA PH-7 C-0.1M
Size: 30.0140 mg
Method: ALDH
Comment: AIRE BECO 50 ML/MIN RANPA 10C/MIN

TGA

File: A:BEL78.003
Operator: MENZ
Run Date: 26-May-93 12:29

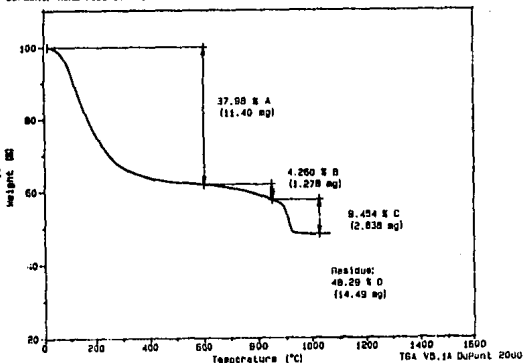


Fig. 3.4 (b)

Sample: BIALUMINA Pt-S C-0.1M
Size: 30.2850 mg
Method: ALOH
Comment: AIR: BECO 50 ML/MIN HUMPA 10C/MIN

TGA

File: A:REL78.002
Operator: MENZ
Run Date: 25-May-93 15:28

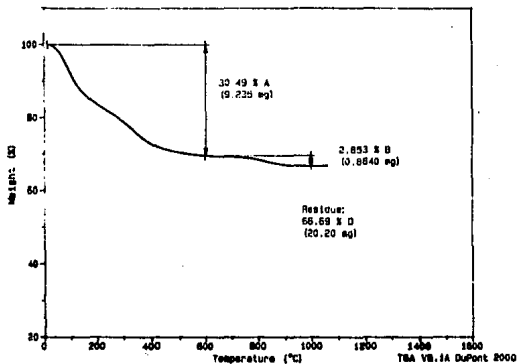


Fig. 3.4 (c)

Figura 3.4. Termogramas de los precipitados de pH 4, 7 y 9 de las soluciones de concentración 0.1 M.

Sample: GEL ALUMINA Pt-4 C-1M
 Size: 30.5020 mg
 Method: ALDH
 Comment: AIRE SECO 50 ML/MIN RANPA 10 C/MIN

TGA

File: A:BEL4G
 Operator: MEHZ
 Run Date: 31-Mar-83 12:34

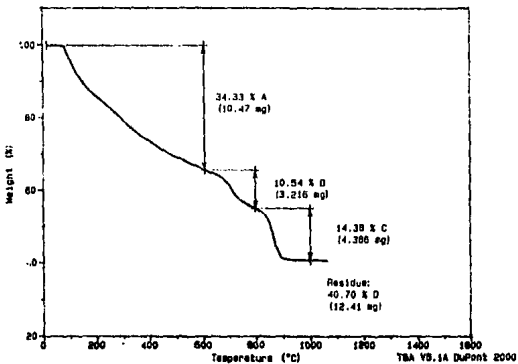


Fig. 3.5 (a)

Sample: GEL ALUMINA Pt-7 C-1M
 Size: 39.6360 mg
 Method: ALDH
 Comment: AIRE SECO 50 ML/MIN RANPA 10 C/MIN

TGA

File: A:BEL7C
 Operator: MEHZ
 Run Date: 30-Mar-83 17:11

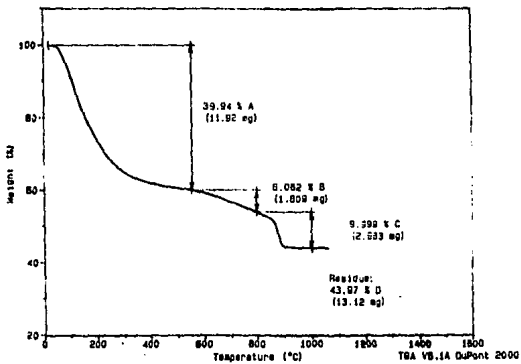


Fig. 3.5 (b)

Sample: GEL ALUMINA PH-9 C-1M
Size: 29.8270 mg
Method: ALDI
Comment: AIRE BECO 50 ML/MIN RAMPA 10 C/MIN

TGA

File: A:0EL9C.002
Operator: HEMZ
Run Date: 2-Apr-93 12:50

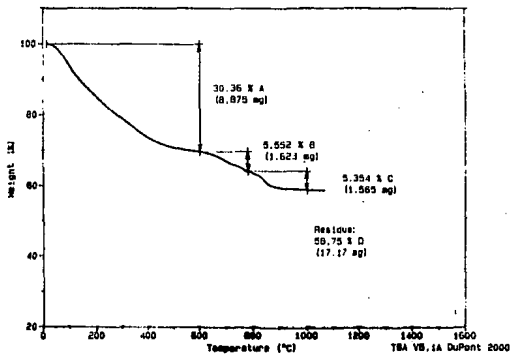


Fig. 3.5 (c)

Figura 3.5. Termogramas de los precipitados recogidos a pH 4, 7 y 9 de las soluciones de concentración 1M

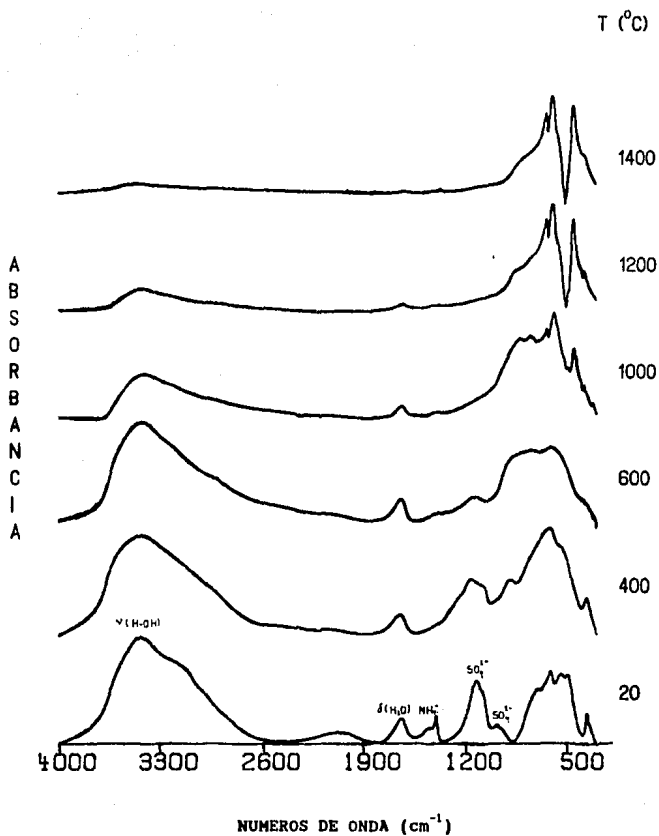


Figura 3.6 Espectros de Infrarrojo de los productos de calcinación de los precipitados recogidos a pH 9 de las soluciones de concentración 1M. Calentado a una velocidad de 10 °C/min y un flujo de 50 ml/min de aire seco.

3.2.2 DTA

Las curvas del análisis térmico diferencial, ΔT contra T (Figuras 3.7, 3.8 y 3.9), muestran los cambios de temperatura que ocurren dentro de las muestras al ser calcinadas a una razón de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (sección 2.2.3). La diferencia de temperatura se toma con respecto a una referencia ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) que es térmicamente inerte en las condiciones experimentales dadas. Los cambios endotérmicos en el intervalo de 20 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ están relacionados con los diferentes procesos de descomposición que ocurren dentro del material. Los picos endotérmicos entre 100 y $200\text{ }^\circ\text{C}$ son fácilmente justificables por la pérdida de agua de los precipitados gelatinosos. No obstante es importante hacer notar que la complejidad de esta transformación endotérmica del material aumenta al hacerlo el pH del precipitado y la concentración de las soluciones precursoras. Mientras que las muestras de pH 4 a cualquiera de las tres concentraciones, el pico tiene un sólo máximo bien definido ($130\text{ }^\circ\text{C}$ $C=0.01\text{M}$, $126\text{ }^\circ\text{C}$ $C=0.1\text{M}$ y $104\text{ }^\circ\text{C}$ $C=1\text{M}$) a pH 7 y 9 de las soluciones de concentración 1 M presentan tres y cuatro máximos respectivamente (Tabla 3.4). Ello indica que a pH4 la mayor parte del agua de las muestras es agua libre o débilmente ligada al precipitado, y que a pH más altos va aumentando la proporción de agua coordinada con la especie de aluminio hidrolizado.

Los siguientes picos endotérmicos en los intervalos de 500 , 700 y $900\text{ }^\circ\text{C}$ pueden asociarse, según se indicó con anterioridad, con las descomposiciones de los iones que contaminan el precipitado (NH_4^+ y SO_4^{2-}) y con la sustitución de OH^- por O^{2-} en la muestra calcinada. Por arriba de los $1000\text{ }^\circ\text{C}$ aparecen picos exotérmicos (algunos de ellos sólo visibles cuando se hace una amplificación entre 1200 y $1400\text{ }^\circ\text{C}$). En las muestras de concentración, 0.01 y 0.1 M , las temperaturas de estos picos se encuentran por arriba de los $1220\text{ }^\circ\text{C}$ mientras que para las de concentración 1 M , los picos aparecen por debajo de los $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (Tabla 3.4). Es razonable suponer que estos picos se deben a la conversión total a la fase α -alúmina de los polvos calcinados.

Sample: BEL ALUMINA PH-4 C=0.01M
 Size: 30.1900 mg
 Method: BELALUM-DTA
 Comment: AIRS BECO 50 ML/MIN RANPA 10 C/MIN

DTA

File: A:BELALUM4A.001
 Operator: MENZ
 Run Date: 27-Feb-83 11:01

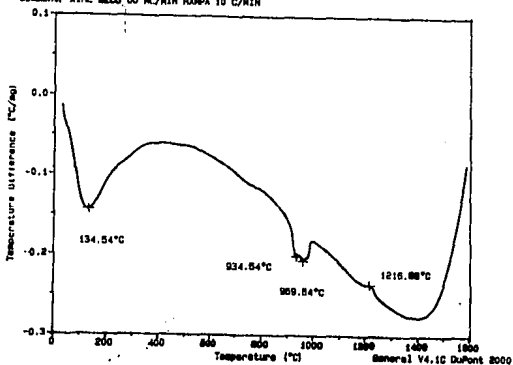


Fig. 3.7 (a)

Sample: BEL ALUMINA PH-7 C=0.01M
 Size: 27.0890 mg
 Method: BELALUM-DTA
 Comment: AIRS BECO 50 ML/MIN RANPA 10 C/MIN

DTA

File: A:BELALUM7A.001
 Operator: MENZ
 Run Date: 2-Mar-83 10:01

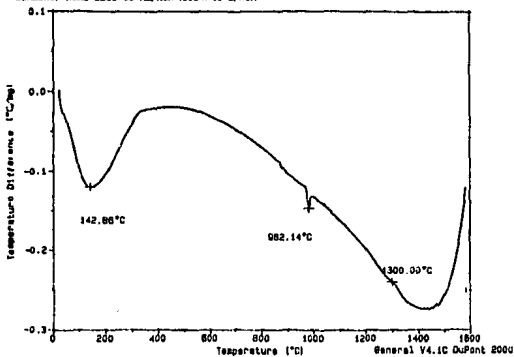


Fig. 3.7 (b)

Sample: GELAJAMINA PH= C-0.01M
Size: 29.0000 mg
Method: GELALIM-DTA
Comment: AIRE SECO 50 ML/WIH RANPA 10C/MIN

DTA

File: A:GELBA.001
Operator: MEMZ
Run Date: 28-May-83 12:08

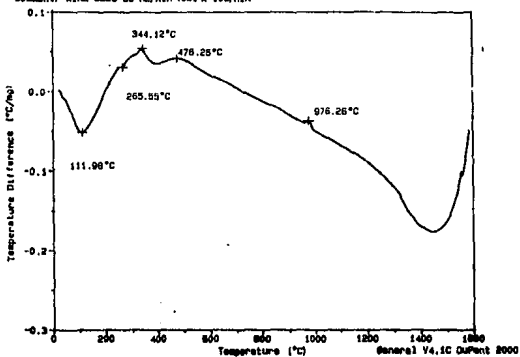


Fig. 3.7 (c)

Figure 3.7. Analisis termico diferencial de los precipitados recogidos a pH 4, 7 y 9 de las soluciones de concentracion 0.01 M.

Sample: MELALIMINA PH-4 C-0.1M
Size: 20.1500 mg
Method: MELALIM-DTA
Comment: ATRE BECO 50 ML/MIN RANPA 10C/MIN

DTA

File: A: MEL48
Operator: MEMZ
Run Date: 27-May-83 12:08

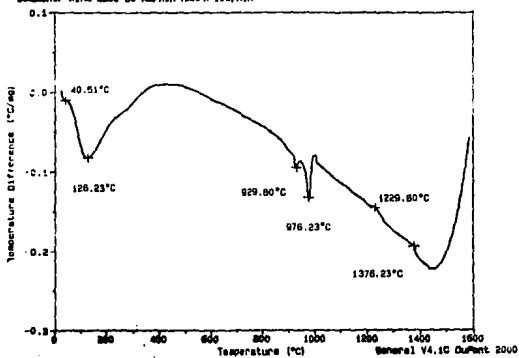


Fig. 3.8 (a)

Sample: MELALIMINA PH-7 C-0.1 M
Size: 22.8890 mg
Method: MELALIM-DTA
Comment: ATRE BECO 50 ML/MIN RANPA 10C/MIN

DTA

File: A: MEL7B.001
Operator: MEMZ
Run Date: 9-Jun-83 12:02

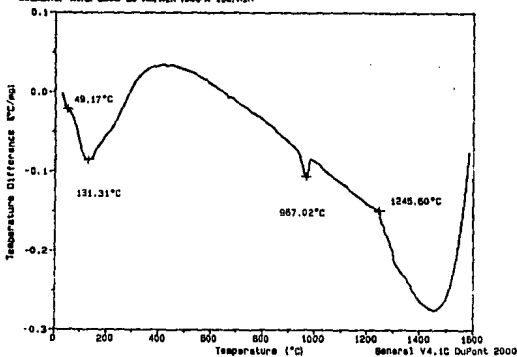


Fig. 3.8 (b)

Sample: GEL ALUMINA PH=6 C=0.1M
Size: 30.0000 mg
Method: DELALIM-DTA
Comment: AINE SECOD 50 ML/MIN RAMP/A 10 C/MIN

DTA

File: A\ALUM88
Operator: HEMZ
Run Date: 10-May-93 13:01

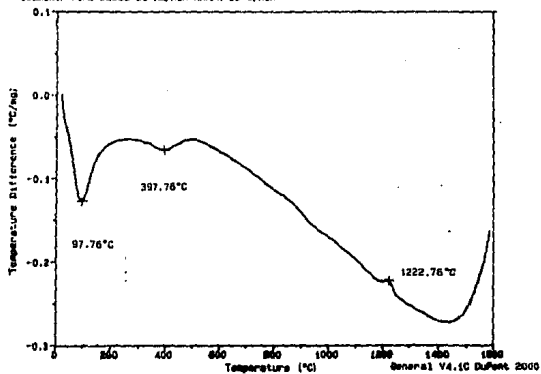


Fig. 3.8 (c)

Figura 3.8. Análisis térmico diferencial de los precipitados recogidos a pH 4, 7 y 9 de las soluciones de concentración 0.1M.

Sample: BEL ALUMINA PH-4 C-1H
Size: 32.0000 mg
Method: BELALUM-DTA
Comment: AIRE BECO 50 ML/MIN RANPA 10 C/MIN

DTA

File: A: BELALUM4G
Operator: MENZ
Run Date: 27-Jan-83 18:22

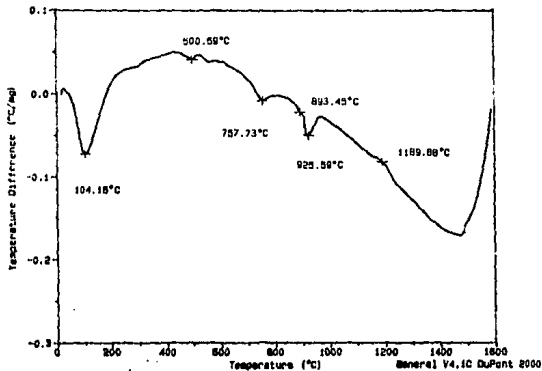


Fig. 3.9 (a)

Sample: BEL ALUMINA PH-7 C-1 H
Size: 23.0000 mg
Method: BELALUM-DTA
Comment: AIRE BECO 10 ML/MIN RANPA 10 C/MIN

DTA

File: A: BELALUM7C.001
Operator: MENZ
Run Date: 28-Jan-83 11:30

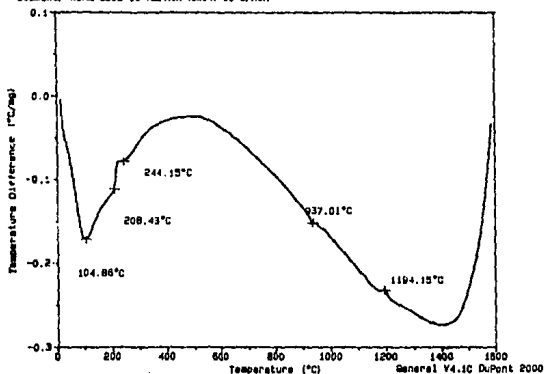


Fig. 3.9 (b)

Sample: DEL ALUMINA PH-B C-1H
Size: 30.9600 mg
Method: DELALUM-DTA
Comment: AIRE SECO 10 ML/MIN RAMPA 10 C/MIN

DTA

File: A: DELALUMC
Operator: MEXE
Run Date: 22-Jan-83 12:58

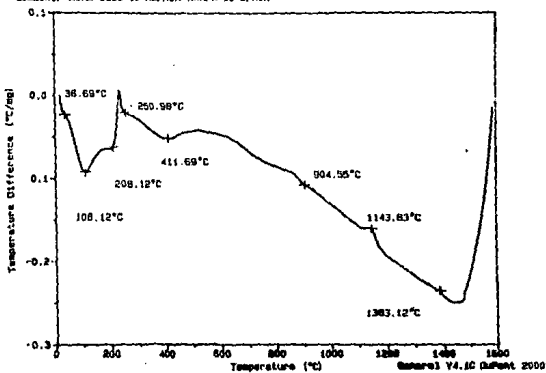


Fig. 3.9 (c)

Figura 3.9. Análisis térmico diferencial de los precipitados recogidos a pH 4, 7 y 9 de las soluciones de concentración 1 M.

TABLA 3.4

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

T (°C)					
C (M)	pH	Endotémico			Exotémico
0.01	4	134.54	934.54	959.54	1216.68
	7	142.86		982.14	1306.25
	9	111.98, 265, 401.11		---	976.26
0.1	4	126.23	929.80	976.23	1229.80
	7	131.31		967.02	1245.60
	9	97.76	397.76	---	1222.76
1	4	104.16, 500.59, 757.73, 893, 925.59			1189.88
	7	104.86, 208.43, 244.15,		937.01	1194.15
	9	108.12, 208.12, 250.98,		904.55	1143.83

En general las gráficas del DTA entre 500 y 1400 C° muestran transiciones endotérmicas (500-900 C°) y exotérmicas (1100-1400 C°) anchas y mal definidas dentro de una línea base con una tendencia marcada hacia ΔT negativos. Esto puede ser resultado de la composición compleja de los precipitados y podría interpretarse pensando que a lo largo de este intervalo de temperaturas hay una descomposición prácticamente continua de la muestra, donde los picos indicarían las temperaturas a las cuales se inician nuevas etapas de este proceso. Igualmente la pobre definición de los picos endotérmicos por arriba de los 1000 C°, se debería a que en este intervalo de temperaturas ocurre una sucesión compleja de

fases intermedias (las alúminas de transición) antes de llegar a la fase estable final (α -alúmina), sin que parezca existir en estas muestras valores bien definidos de temperaturas de transición de una a otra fase.

Finalmente, el ascenso último entre 1400 y 1600 C° de la línea base hasta valores de ΔT próximos a cero, indicaría que la muestra ya no experimenta procesos de descomposición ni de cambios de fase y tiende por tanto a igualar su temperatura con la referencia.

3.3 ESTRUCTURA Y MORFOLOGIA DE LOS OXIDOS DE ALUMINIO

3.3.1 Difracción de rayos-X

Los resultados del análisis de difracción de rayos-X muestran que el material obtenido en los precipitados es totalmente amorfo excepto para las muestras de pH 9, cuyos patrones de difracción dan un espectro de boehmita gelatinosa o pseudoboehmita (Figura 3.10).

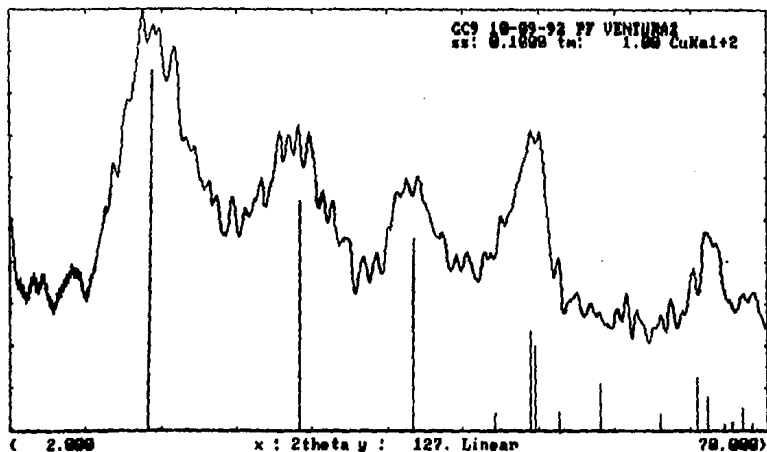


Figura 3.10 Espectro de difracción de rayos-X en polvo del gel de concentración 1 M y pH 9 comparado con el patrón de difracción de la boehmita (AlOOH).

Al obtener los patrones de difracción de rayos-X a temperatura de calcinación alrededor de 800 °C se observa que los precipitados permanecen amorfos. En cambio a los 1000 °C se desarrollan alúminas de transición de ordenamiento pobre (Figura 3.11). En la Tabla 3.5 se muestran los patrones de las alúminas de transición que se compararon con los patrones de difracción experimentales.

En la Figura 3.11 (a, b y c) se muestran los patrones de difracción de los precipitados recogidos a pH 4, 7 y 9 de las soluciones de concentración 1 M.

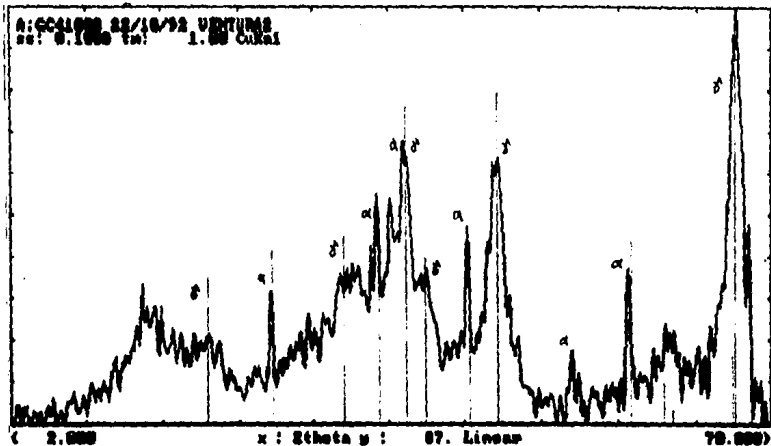


Figura 3.11 (a). Patron de difraccion del precipitado recogido a pH 4 comparado con las aluminas α y γ .

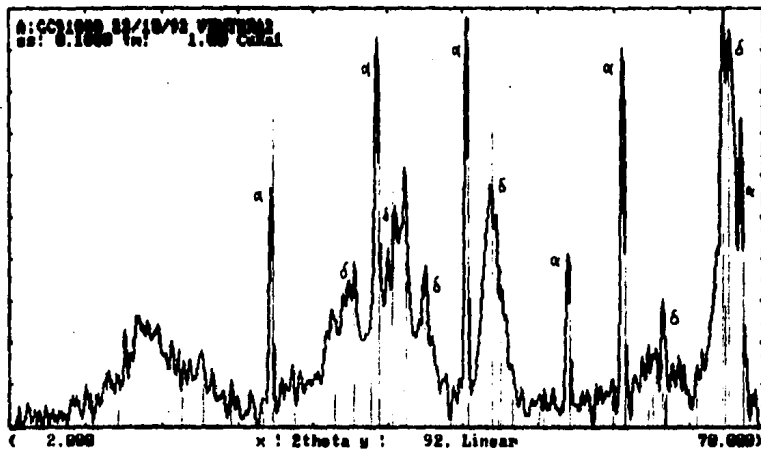
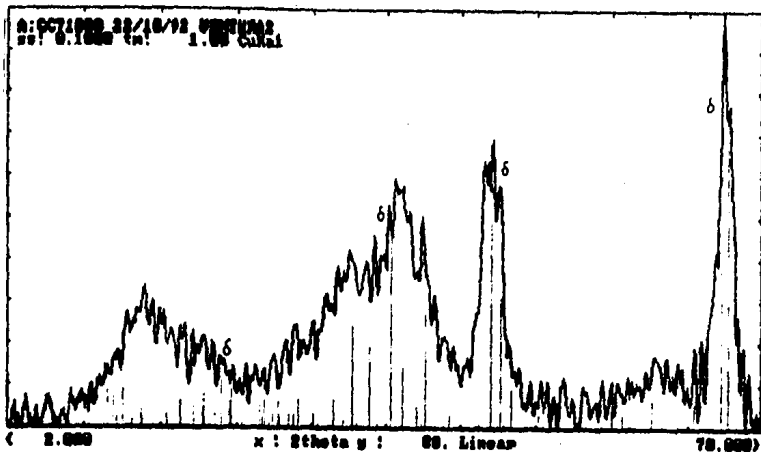


Figura 3.11. (b) Patrones de difracción del precipitado recogido a pH 7 comparado con las aluminas δ y un óxido de aluminio sin asignación. (c) Patrones de difracción del precipitado recogido a pH 9 comparado con las aluminas δ y α .

En las muestras de concentración 0.01 M los espectros de difracción son comparables en cuanto a fases presentes y grado de cristalinidad. El pH de las disoluciones cuando se tomó el precipitado, parece no afectar al compuesto obtenido por calcinación. En las muestras de concentración 0.1 M, los espectros de difracción correspondientes a los pH 4 y 7 son similares, mientras que el de pH 9 parece tener una menor cristalinidad que los anteriores. En las muestras de concentración 1 M los espectros de difracción de pH 4 y 7 son relativamente similares aunque el de pH 4 presenta mejor cristalinidad y se pueden ubicar mejor los patrones de difracción de las alúminas γ y α . El espectro de difracción de la muestra de pH 9 tiene los picos de la α -alúmina mejor definidos y de mayor intensidad que la de pH 4.

TABLA 3.5

ALUMINAS DE TRANSICION PRESENTES A LOS 1000 °C

C (M)	pH	4	7	9
0.01		---	$\epsilon \rightarrow \alpha$	$\epsilon \rightarrow \alpha$
0.1		$\gamma \rightarrow \epsilon$	$\gamma \rightarrow \epsilon$	$\delta \rightarrow \alpha$
1		$\gamma \rightarrow \alpha$	δ	$\delta \rightarrow \alpha$

Estos resultados son coherentes con lo que se acaba de exponer al estudiar las curvas de TGA y DTA de los precipitados y corroboran la afirmación de que a 1100 C° las muestras están fundamentalmente libres de impurezas y comienzan a darse los cambios de fase entre las alúminas de transición.

Basándose en los datos de DTA, se decidió calcinar los precipitados hasta los 1400 C° en aire seco, siguiendo el programa de calentamiento mostrado en la Figura 3.12 y descrito a continuación: Las tres rampas tienen una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La primera y segunda isotermas de 20 minutos cada una son para asegurarse de que la deshidratación y el desprendimiento de impurezas se realiza totalmente. La tercera isoterma de noventa minutos es para la conversión total a la fase α -alúmina. La rampa de enfriamiento esta a 10 °C/min. Se calcinaron de 0.5 a 1 gramo de muestra en un crisol de platino con un flujo de 50 ml/min de aire seco.

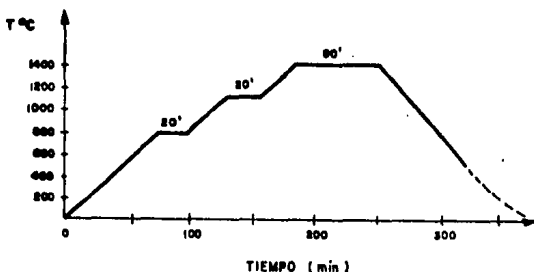
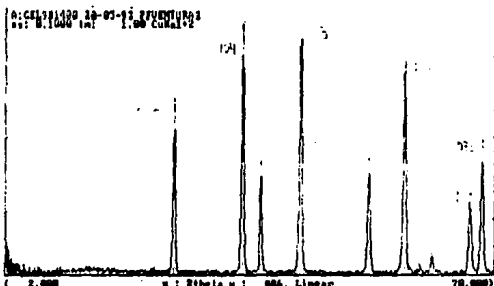


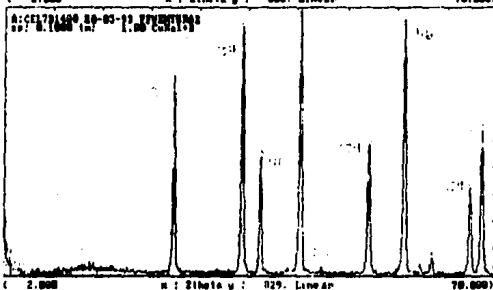
Figura 3.12. Grafica de Temperatura contra tiempo del programa de calcinación.

Al llevar las muestras hasta 1400 C°, según el programa anterior, se obtuvo, en todos los casos, la fase α -alúmina, como se muestra en los difractogramas de la Figura 3.13, correspondientes a las muestras de concentración 0.1 M y pH 4, 7 y 9.

pH 9



pH 7



pH 4

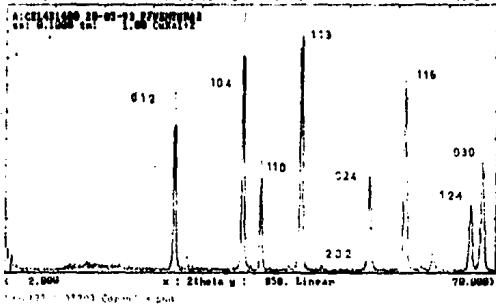


Figura 3.13. Patrones de difracción de los precipitados recogidos a pH 4, 7 y 9 de las soluciones de concentración 0.1 M calcinados hasta los 1400 °C. En los tres casos solo se presenta la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Datos de los patrones de difracción de las muestras de α -alúmina.

Muestra gel4b1400 (precipitado de pH 4 y concentración C 0.1M)

Sec.	2theta	d	I rel.	Sec.	2theta	d	I rel.
1	25.614	3.4757	64.80	6	46.100	1.9678	3.15
2	35.203	2.5479	98.72	7	52.610	1.7386	43.36
3	37.831	2.3767	42.66	8	57.552	1.6005	77.16
4	41.733	2.1630	2.33	9	61.311	1.5111	9.67
5	43.421	2.0827	100.00	10	66.561	1.4040	29.14
				11	68.261	1.3731	43.71

Muestra gel7b1400 (precipitado de pH 7 y concentración C 0.1M)

Sec.	2theta	d	I rel.	Sec.	2theta	d	I rel.
1	25.628	3.4739	62.22	8	53.612	1.7084	2.41
2	35.293	2.5415	92.88	9	55.521	1.6541	1.93
3	37.856	2.3752	44.03	10	57.597	1.5993	95.66
4	43.408	2.0834	100.00	11	59.846	1.5445	3.98
5	46.323	1.9588	3.02	12	61.301	1.5113	8.20
6	50.440	1.8082	1.81	13	66.656	1.4023	32.57
7	52.620	1.7383	48.97	14	68.316	1.3722	54.16

Muestra gel9b1400 (precipitado de pH 9 y concentración C 0.1M)

Sec.	2theta	d	I rel.	Sec.	2theta	d	I rel.
1	25.617	3.4753	62.19	7	52.617	1.7384	40.18
2	35.181	2.5494	92.55	8	57.542	1.6007	76.19
3	37.842	2.3760	41.76	9	59.848	1.5445	2.60
4	41.818	2.1588	2.14	10	61.400	1.5091	7.34
5	43.410	2.0833	100.00	11	66.545	1.4043	29.01
6	46.195	1.9640	1.81	12	68.288	1.3727	46.28

3.3.2 Espectroscopia Infrarroja de los óxidos de aluminio

La Figura 3.14 presenta los espectros infrarrojos en el intervalo de 1500 a 300 cm^{-1} de las alúminas obtenidas por la calcinación de las nueve muestras de precipitado. En ella se comparan los espectros de las muestras originales con los obtenidos después de calcinar a 1200 y 1400 $^{\circ}\text{C}$. Adicionalmente la Tabla 3.6 muestra los valores de los máximos de las bandas de absorción para todos los casos.

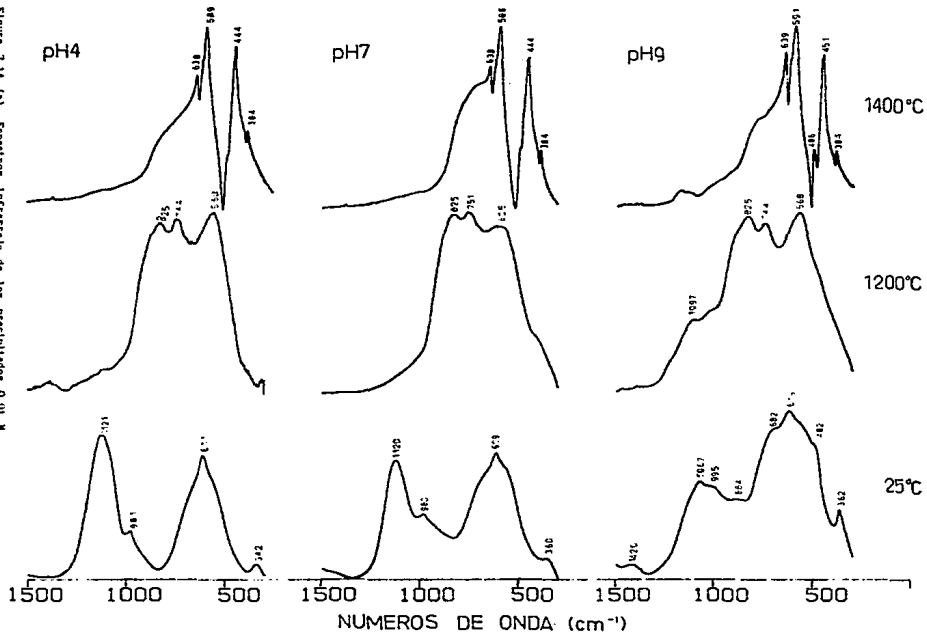
TABLA 3.6

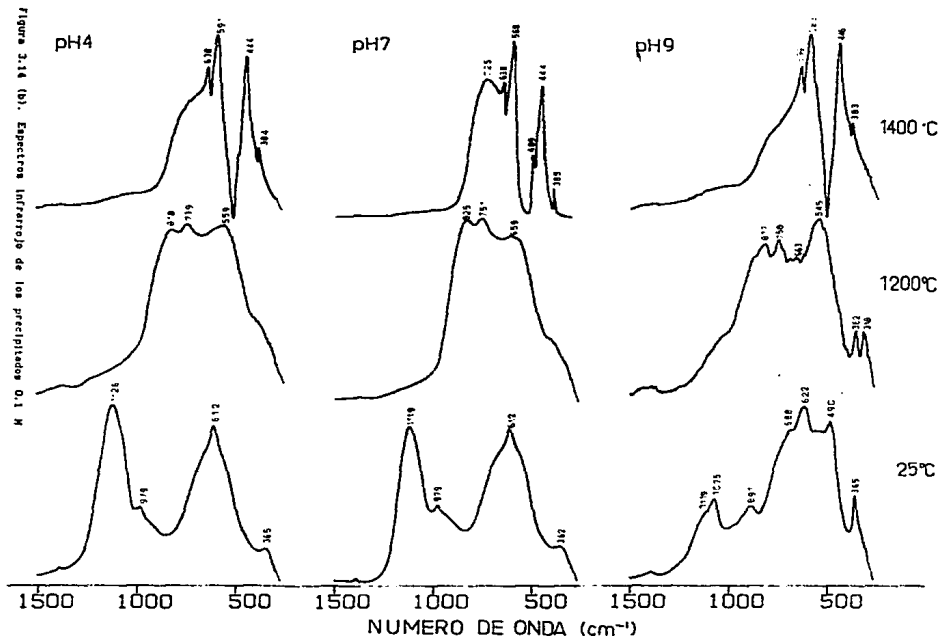
BANDAS DE ABSORCIÓN INFRARROJA DE LOS ÓXIDOS DE ALUMINIO

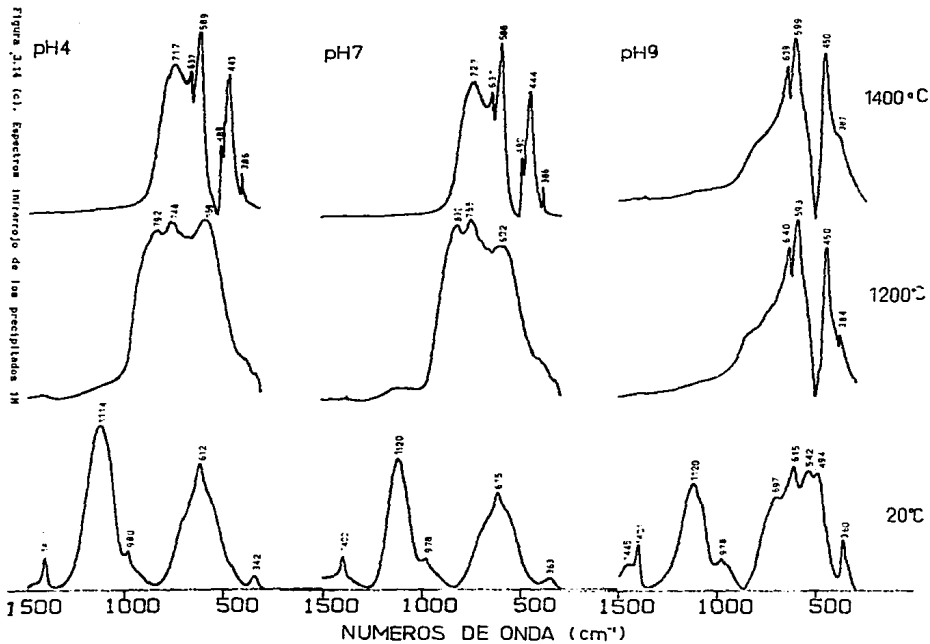
C (M)	0.01			0.1			1		
pH	4	7	9	4	7	9	4	7	9
T $^{\circ}\text{C}$	825	825	825	819	825	817	822		
1	744	752	744	739	751	758	792	748	755
2						692			640
0					659	663	659		
0		605						602	
	560		568	559		545			598
						362			450
						318			384
					725		717	727	
1	638	638	638	638	638	639	637	637	639
4	589	588	591	591	588	583	589	588	599
0			486		489		488	490	
0	444	444	451	444	444	446	443	444	450
	384	384	384	384	385	383	386	386	387

Números de onda (cm^{-1})

Figura 3.14 (a). Espectro infrarrojo de los precipitados 0.01 M







En los espectros de las muestras originales se observan las características ya mencionadas en el punto 3.1.2. En todas las muestras calcinadas a 1200 C° se observa la desaparición casi total de la banda a 1120 cm⁻¹ característica de los sulfatos, sin embargo hay diferencias notables en las bandas de absorción entre 800 y 300 cm⁻¹ que son ahora asignables a los compuestos Al-O. En efecto, el espectro del precipitado de pH 9 calcinado a 1200 C° coincide con el espectro esperado para la α -alúmina [32] mientras que los precipitados a pH 4 y 7 muestran una banda menos definida, característica de las alúminas de transición. A 1400 C° la muestra de pH 9 presenta un aspecto muy similar al del caso anterior, mientras que en las muestras de pH 4 y 7 se observan ya las bandas más características del espectro de la α -alúmina (590 y 640 cm⁻¹) junto con restos de bandas anchas (717 o 727 cm⁻¹) que indican aún la presencia de alúminas de transición.

De lo anterior se confirma nuevamente el comportamiento diferente de las muestras obtenidas a pH 9, ya que apartir de ellas se obtiene α -alúmina como fase única por calcinación a 1200 C°, mientras que las muestras de pH 4 y 7 presentan aun restos de alúminas de transición después de calcinarlas a 1400 C°.

Comparando estos resultados con los obtenidos por difracción de rayos-X se observa que la espectroscopía infrarroja parece ser más sensible para detectar la presencia de fases minoritarias, aunque no es posible hacer una cuantificación, ni siquiera aproximada, del contenido de estas fases.

3.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Para complementar la caracterización de los productos de calcinación de los geles de alúmina obtenidos por las diferentes condiciones de preparación, se consideró importante conocer su morfología y tamaño de partícula, por lo que se decidió utilizar la técnica de microscopia electrónica de barrido. Como resultado se pudo constatar las variaciones topográficas de las alúminas obtenidas al calcinar los diferentes precipitados mediante el programa de calentamiento descrito en la sección 3.3.1.

Las muestras elegidas para el estudio por SEM se derivaron de la calcinación de los precipitados recogidos a pH 4, 7 y 9 con una concentración inicial de 0.1 M de las soluciones de partida. Adicionalmente, se observaron las muestras correspondientes a pH 7 a concentraciones iniciales de 0.01 M y 1 M.

La metodología seguida en estos estudios fue la siguiente: De la porción de material que se colocó sobre el cilindro de latón para su estudio bajo el microscopio electrónico de barrido (secc. 2.5), se escogió al azar un gránulo de material y se observó a 750 aumentos para tener el aspecto general. Los detalles de su estructura se observaron a 15.000, 35.000 y 50.000 aumentos. Las dimensiones de las partículas se obtuvieron manualmente sobre la micrografía amplificada usando una escala calibrada. El tamaño de las partículas se tomó como la longitud máxima de la cuerda entre dos tangentes normales sobre los lados opuestos de la imagen, según se muestra en la Figura 3.15 (a).

Para algunas de las formas encontradas en las micrografías se toma como "longitud característica" la parte más regular de la figura, suponiendo que se tiene un agrupamiento de partículas parcialmente unidas, Figura 3.15 (b).

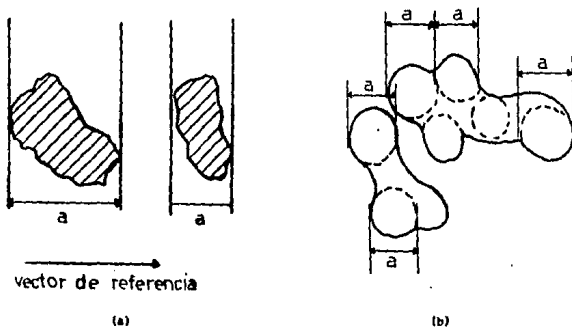


Figura 3.15. La distancia entre dos tangentes normales a la imagen se toma como la "longitud característica" de la partícula.

A continuación se presentan de manera sistematizada las micrografías de las muestras estudiadas con los comentarios correspondientes al pie de las mismas.

Alúminas obtenidas por la calcinación de los precipitados de concentración 0.1 M.

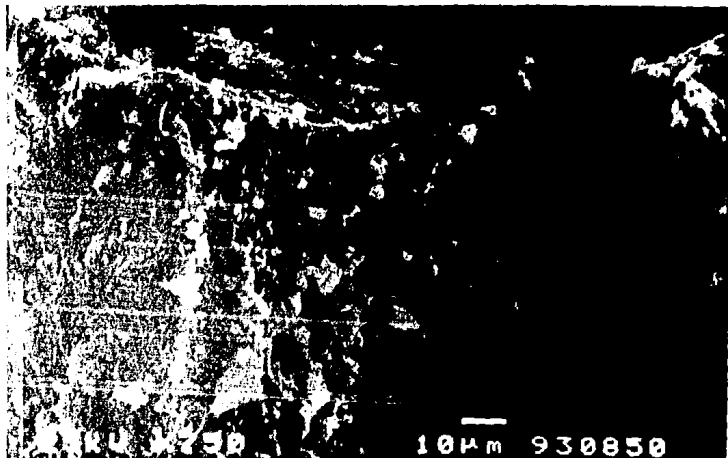


Figura 3.16. Alúmina del precipitado recogido a pH 4.
(930850)

Micrografía a 750 aumentos. Se observa un cuerpo formado por un continuo de color oscuro sobre el cual se encuentran diversas partículas claras de formas irregulares. Los tamaños de éstas se encuentran entre 1-12 μm .

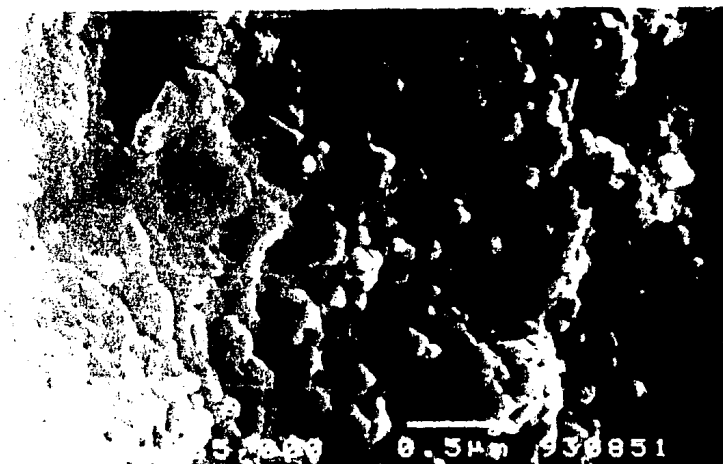


Figura 3.16 (a). Detalle del cuerpo oscuro.
(930851)

Micrografía a 35.000 aumentos correspondiente a la parte oscura. Se observa un aglomerado de partículas esferoidales parcialmente unidas que forman una estructura porosa. El tamaño promedio de las partículas es de $0.1 \mu\text{m}$. El tamaño de poro se encuentra entre $0.05-0.1 \mu\text{m}$. Sobre el lado izquierdo de la fotografía se observa una zona más compacta.

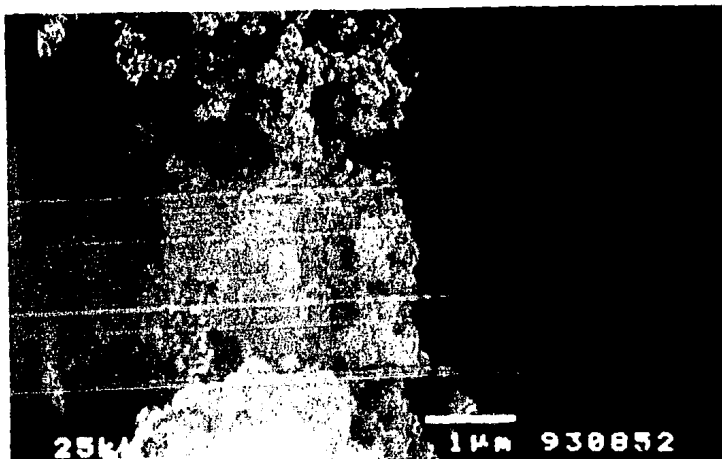


Figura 3.16 (b). Detalle de una partícula clara.
(930852)

Micrografía a 15.000 aumentos correspondiente a una de las partículas claras. Estas podrían estar formadas por una aglomeración de partículas amorfas de tamaño nanométrico ya que las micrografías tomadas a mayores aumentos (50.000 y 75.000) no muestran más detalles de esta zona.



Figura 3.17. Alúmina del precipitado recogido a pH 7.
(930853)

Micrografía a 750 aumentos. Las partículas oscuras se encuentran dispersas junto con las partículas claras. Los tamaños de éstas últimas se encuentran entre las 5-18 μm .

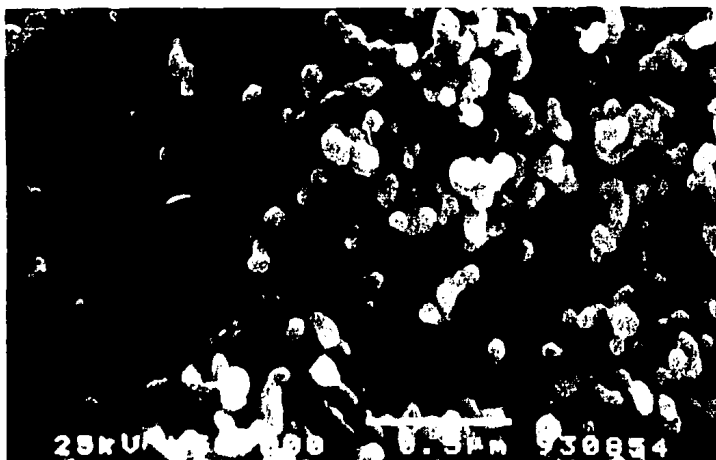


Figura 3.17 (a). Detalle de la zona oscura.
(930854)

Micrografía a 50.000 aumentos de la zona oscura. Se observa una distribución homogénea de partículas esferoidales parcialmente unidas, el aspecto general es poroso. El tamaño promedio de las partículas es de $0.2 \mu\text{m}$ mientras que el de los poros es de $0.07 \mu\text{m}$. Además se observa un grado de sinterización relativamente similar al de la muestra de pH 4.

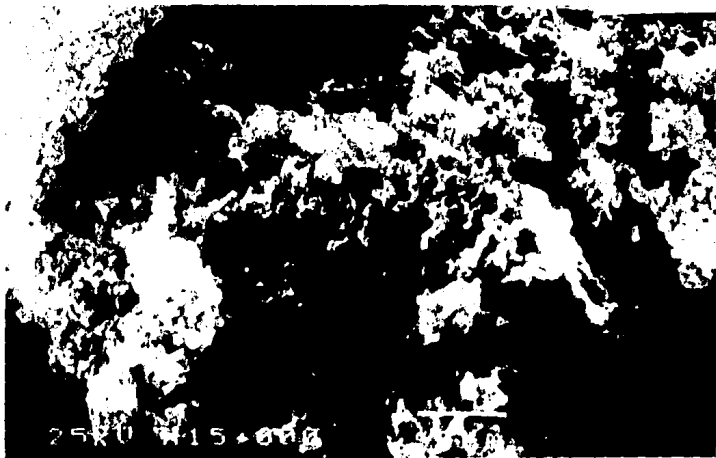


Figura 3.17 (b). Detalle de una partícula clara.
(930855)

Micrografía a 15,000 aumentos de una de las partículas claras. Tiene el mismo aspecto amorfo que el de la micrografía de la Figura 3.9 (b). Una amplificación de 35.000 aumentos de esta zona da la impresión de estar formada por un aglomerado de partículas esferoidales de tamaño menor a $0.1 \mu\text{m}$. ($0.05\mu\text{m}$)

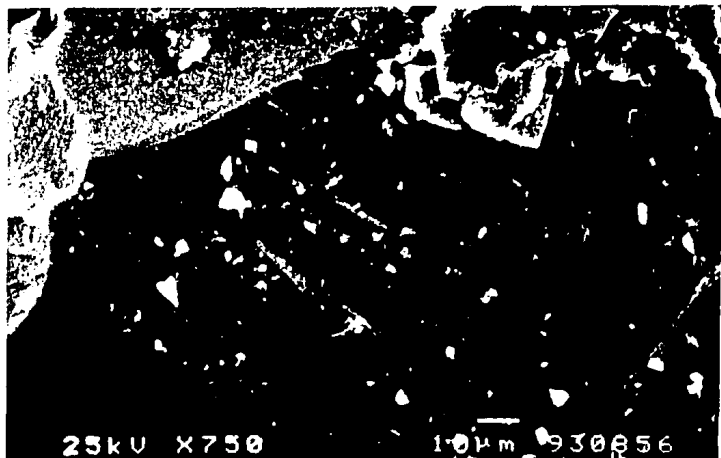


Figura 3.18. Alúmina del precipitado recogido a pH 9.
(930856)

Micrografía a 750 aumentos. La superficie oscura del granulo parece más compacta y uniforme que en los casos anteriores.

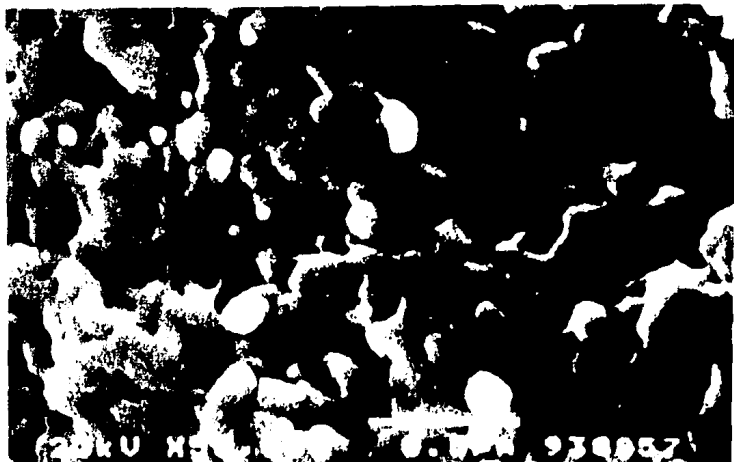


Figura 3.18 (a). Detalle de la superficie.
(930857)

Micrografía a 50.000 aumentos de la superficie cercana a uno de los pliegues de la parte central. El material parece estar formado de partículas planas, de contornos redondeados, con un grado de sinterización mayor que las de pH 4 y 7. El tamaño de las partículas más circulares va desde $0.05 \mu\text{m}$ hasta $0.1 \mu\text{m}$. El tamaño de los poros es de alrededor de $0.05 \mu\text{m}$.



Figura 3.18 (b). Detalle de una de las partículas claras.
(930858)

Micrografía a 35.000 aumentos de una de las partículas claras que se encuentran sobre el granulo. Se observan partículas planas de diversos tamaños, 0.1 - 0.5 μm . El apilamiento de las partículas parece ser más compacto que en la fotografía anterior.

Alúmina obtenida por la calcinación del precipitado de concentración 0.01 M.

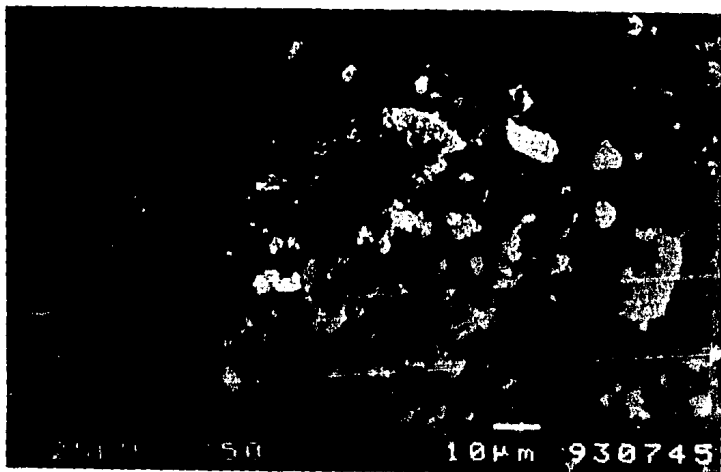


Figura 3.19. Alúmina del precipitado recogido a pH 7.
(930745)

Micrografía a 750 aumentos. La apariencia es similar a la de la fotografía 3.9, un cuerpo formado por un continuo oscuro sobre el cual se encuentran partículas claras, el tamaño de estas zonas es de 0.5 a 11 μm .



Figura 3.19 (a). Detalle de las zona oscura.
(930742)

Micrografía a 35.000 aumentos de la parte oscura. Los cúmulos de partículas esferoidales dan una textura rugosa a la superficie. El tamaño de estos cúmulos es de alrededor de $0.1 \mu\text{m}$.

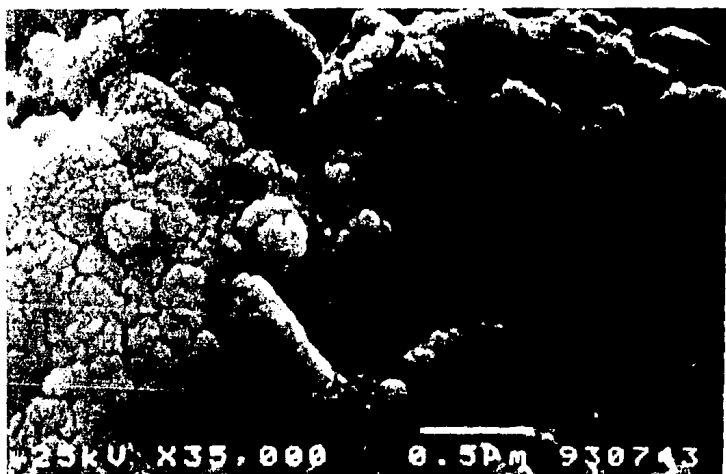


Figura 3.19 (b) Detalle de una partícula clara.
(930743)

Micrografía a 35.000 aumentos de una partícula clara situada en la parte central. El aspecto es más compacto y amorfo en relación con la fotografía anterior.

Alumina obtenida por la calcinación del precipitado de concentración 1 M.



Figura 3.20. Alúmina del precipitado recogido a pH 7.
(930748)

Micrografía a 2.000 aumentos. Se observa mayor homogeneidad en cuanto al contraste entre los cuerpos claros y oscuros en relación con las muestras de concentración 0.01 y 0.1 M. La apariencia es

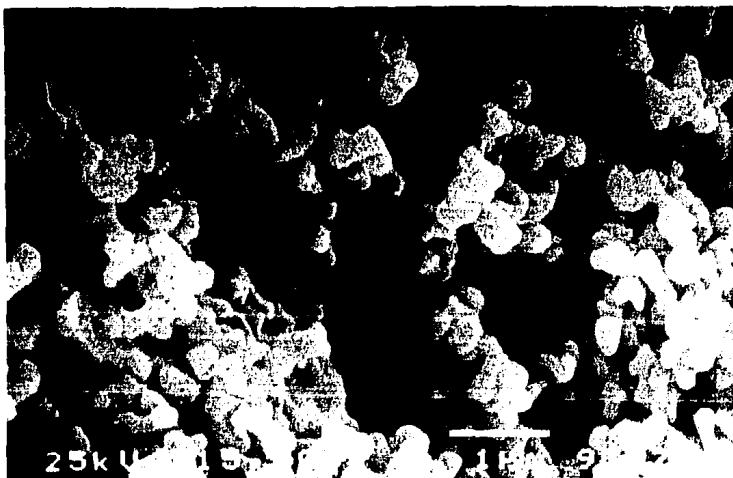


Figura 3.20 (a). Detalle de la fotografía anterior.

(930749)

Micrografía a 15.000 aumentos de la parte central. El acercamiento muestra un sistema de partículas esféricas parcialmente sinterizadas formando una estructura porosa. El tamaño de las partículas es de $0.3 \mu\text{m}$.

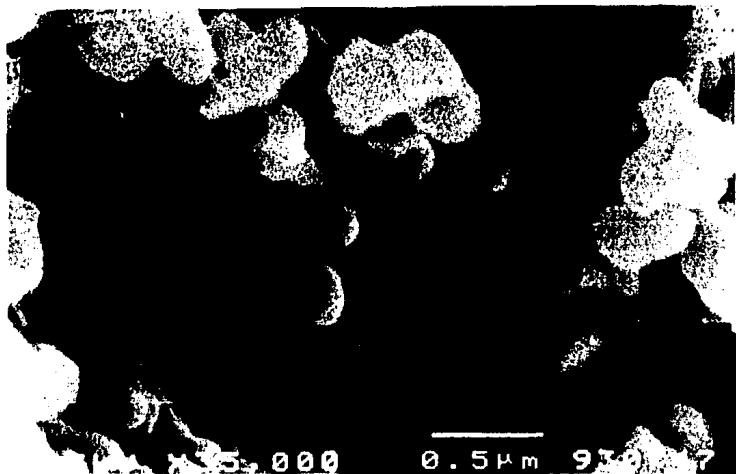


Figura 3.20 (b). detalle de la fotografia anterior.
(930747)

Micrografia a 35.000 aumentos de la misma zona. Se observan partículas más esféricas y de menor tamaño, 0.2 μm .

En la Tabla 3.7 se resumen algunas de las características encontradas en las cinco muestras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

TABLA 3.7

CARACTERISTICAS MORFOLOGICAS DE LAS α -ALUMINAS

CONC. M	pH	TAMAÑO DE PARTICULA μm	TAMAÑO DE PORO μm
0.01	7	0.1	0.03
0.1	4	0.1	0.05-0.1
	7	0.2	0.07
	9	0.05-0.5	0.05
1	7	0.2-0.3	0.2-0.6

Como era de esperar, la forma final del material calcinado es influenciada por la estructura y composición química de los precipitados iniciales. En cuanto a la estructura, se tienen dos tipos de precipitados, previos a la calcinación: uno totalmente

amorfo, recogido a los valores de pH 4 y 7, y otro con una estructura pseudoboehmita, recogido a pH 9. Las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ del precipitado amorfo, después de ser calcinado, presentan formas esferoidales agrupadas en arreglos estructurales porosos. En cambio, para los precipitados con estructura pseudoboehmita las partículas de alúmina tienen formas aplanadas y su ordenamiento es más compacto en comparación con los precipitados amorfos.

Por otro lado, al variar la concentración inicial de las soluciones, el producto final de la calcinación cambia relativamente poco. Su diferencia está más bien relacionada con el arreglo de las partículas y no tanto con la forma de las mismas, ya que siguen presentando formas esferoidales. El arreglo de las partículas en los productos calcinados a partir de los precipitados de concentración 0.1 y 1 M son más porosos en comparación con el arreglo de las α -alúminas de concentración 0.01M.

En cuanto al tamaño de las partículas (0.1 a 0.2 μm), éstas se encuentran dentro de las alúminas denominadas como "activas". El término es usado en este caso para designar a las alúminas cuyas condiciones de tiempo y temperatura son mínimas para la sinterización. Se sabe que el tamaño de las partículas se ve afectado, en general, por la velocidad con la que se forma el precipitado y por los iones de impurezas que son adsorbidas por la superficie de las partículas.

En general la forma de las partículas de α -alúmina se ve más afectada por el pH al cual fueron recogidos los precipitados, que por la concentración de las soluciones precursoras. Lo anterior podría estar relacionado directamente con la estructura inicial de los geles amorfos a pH 4 y 7 y en forma de pseudoboehmita a pH 9, los cuales determinan en alguna forma el comportamiento seguido en la reestructuración, durante el proceso de calcinación, hacia la fase más estable del óxido de aluminio, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

De lo anterior se concluye que se puede obtener α -alúmina porosa o compacta dependiendo del pH de las soluciones precursoras, lo que permite obtener el material más adecuado según el uso que se requiera. Así, para una alúmina estructural sería deseable contar con un material altamente compacto, mientras que para otras aplicaciones, como pueden ser las de soporte catalítico, sería deseable tener un material poroso y más aun de porosidad controlada.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

4.1 RELATIVAS A LA COMPOSICION Y ESTRUCTURA DE LOS PRECIPITADOS DE HIDROXIDO DE ALUMINIO.

En este trabajo las especies hidrolizadas de aluminio se obtuvieron en forma de precipitados, haciendo reaccionar soluciones de sulfato de aluminio con soluciones de hidróxido de amonio a concentraciones de 0.01, 0.1 y 1 M. El proceso de reacción se monitoreó mediante técnicas potenciométricas descritas en el apartado 2.2.1. Los precipitados formados se recogieron a los valores de pH 4, 7 y 9, para cada uno de los valores iniciales de concentración. Las nueva muestras así obtenidas se caracterizaron mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja y difracción de rayos-X para conocer su estructura y composición.

Los datos potenciométricos indican que los precipitados recogidos a pH 4 y 7 están formados por especies hidrolizadas de aluminio, cuyos coeficientes de hidrólisis, OH/Al (2.5, 2.4 y 2.2 para las concentraciones de 0.01, 0.1 y 1M respectivamente), fueron próximos al valor del coeficiente de las especies $13,32$ (OH/Al=2.46). De las anteriores, la especie $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ ha sido identificada en precipitados de soluciones de Al(III) hidrolizado, por lo que se infiere que ésta podría ser la especie predominante en nuestros precipitados. El método gráfico empleado para calcular el coeficiente OH/Al no se aplicó a los precipitados de pH 9. Sin embargo, se sabe que en el proceso de hidrólisis del aluminio al aumentar el pH por arriba de 8.5 se comienza a dar una redisolución de los precipitados, con la incorporación de iones aluminato, $Al(OH)_4^-$, a la disolución. Así, aunque no se haya determinado el tipo de especies hidrolizadas presentes en los precipitados remanentes a pH=9, es de esperar que éstas se modifiquen por el proceso de redisolución parcial y que sean de naturaleza distinta a las obtenidas a valores de pH por debajo de 8.5.

Los espectros de absorción infrarroja mostraron una importante contaminación de todos los precipitados por iones sulfato, SO_4^{2-} , y en menor proporción por iones amonio, NH_4^+ . Ambas contaminaciones se dan por la coprecipitación de los mencionados iones, presentes en la disolución, con el aluminio hidrolizado y están abundantemente documentadas en la literatura.

El estudio más detallado de estos espectros mostró que la composición de los precipitados recogidos a pH 4 y 7 es muy parecida y no depende de la concentración. En ellos las bandas características del ion sulfato libre, experimentan variaciones significativas debidas a la interacción de dicho ion con el precipitado de aluminio. Las bandas activas en infrarrojo del ion SO_4^{2-} (1104 y 613 cm^{-1}) muestran cambios en la región de 1200 a 300 cm^{-1} . La disminución en la simetría del sulfato adsorbido con relación al ion libre se ve indicada por la aparición de una banda débil a los 980 cm^{-1} , que para el ion libre es activa únicamente en Raman. Adicionalmente la banda característica de 1104 cm^{-1} se ve desplazada hacia los 1120 cm^{-1} , lo que también es imputable a la adsorción del ion sulfato sobre el precipitado de aluminio. La banda de 610 cm^{-1} permanece sin alteración en cualquier caso.

Por otro lado los espectros de absorción de los precipitados recogidos a pH 9 difieren notablemente de los anteriores, lo cual se atribuye a un cambio en la composición y estructura del precipitado, cuyas bandas alrededor de los 1070, 700 y 490 cm^{-1} se encuentran próximas a las asignadas a los espectros de la boehmita.

Cuando se obtuvieron los patrones de difracción de rayos-X de los precipitados se observó que en el caso de los precipitados de pH 9 los patrones de difracción presentaban bandas anchas que coincidían con las reflexiones fuertes de la boehmita bien cristalizada, que confirmaron los resultados de los espectros de infrarrojo y por lo cual se le atribuyó a este precipitado la estructura pseudoboehmita. Por el contrario los precipitados recogidos a pH 4 y 7 se mostraron totalmente amorfos.

Resumiendo, los precipitados se encontraron contaminados por los iones de amonio y sulfato que coprecipitaron durante la reacción química. El grado de adsorción del ion sulfato es diferente en los precipitados recogidos a pH 9 que en los correspondientes a pH 4 y 7. Además se encontró que la propia estructura de los precipitados varía con el pH, pues mientras que los precipitados a pH 4 y 7 presentaron una estructura amorfa, en los precipitados de pH 9 se identificó la estructura de pseudoboehmita.

4.2 RELATIVAS AL COMPORTAMIENTO TERMICO DE LOS PRECIPITADOS.

Los estudios termogravimétricos de los precipitados de hidróxido de aluminio mostraron distintas etapas de pérdida de masa en el intervalo de temperatura de 20 a 1000 C°. Los precipitados de pH 9 mostraron una pérdida menor de masa en relación a los precipitados de pH 4 y 7, sobre todo en el intervalo de 600 a 1000 C°, lo cual demostró la existencia de una mayor concentración relativa de aluminio y un menor contenido de impurezas, sobre todo de iones sulfato adsorbidos.

Por otro lado la forma y número de transformaciones endotérmicas encontradas mediante el análisis térmico diferencial de las muestras en el intervalo de 20 a 1000 C°, pusieron de manifiesto la creciente complejidad del material al aumentar la concentración y el pH de las soluciones de partida. Por otro lado, las transformaciones exotérmicas entre los 1200 y 1400 C°, atribuidas a la conversión de las fases de transición a la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observaron como bandas débiles y anchas sobre una línea base, con una tendencia marcada hacia ΔT negativos, lo que parece indicar que no existe una temperatura de transición bien definida, sino que ésta ocurre en un intervalo de temperatura relativamente amplio. No obstante lo anterior, en términos generales puede decirse que los valores de las temperaturas de transición se vieron afectados por la concentración de las soluciones precursoras (a mayor concentración fue menor la temperatura de transición).

Los resultado de difracción de rayos-X mostraron que los precipitados calcinados a temperaturas de 800 °C permanecen amorfos. Sin embargo, los productos calcinados a 1000 C° muestran ya los máximos de difracción correspondientes a diversas alúminas de transición junto con los debidos a la fase α -Al₂O₃, aunque todavía se evidenció la presencia de una significativa componente amorfa en estas muestras.

De lo anterior se concluyó que el tratamiento térmico de las muestras hasta los 1000 °C proporcionaba un material básicamente libre de impurezas pero todavía amorfo, y que tratamientos posteriores entre 1000 y 1200 °C daban ya lugar a la formación de un material paulatinamente más cristalino formado por una mezcla de alúminas de transición y α -alúmina.

4.3 RELATIVAS A LA COMPOSICION Y ESTRUCTURA DE LAS α -ALUMINAS.

Basándose en los resultados obtenidos del análisis térmico diferencial se decidió calcinar los precipitados a 1400 C°, mediante un tratamiento térmico definido por las temperaturas de descomposición obtenidas del análisis termogravimétrico y por las temperaturas de transición derivadas del análisis térmico diferencial. Los parámetros específicos del tratamiento térmico se indican en el apartado 3.3.1. Los productos obtenidos después de someter los diferentes precipitados de hidróxidos de aluminio a dicho tratamiento se analizaron por las técnicas de espectroscopía infrarroja, difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido, de donde se derivan las conclusiones siguientes.

Los espectros de infrarrojo de muestras calcinadas a 1200 y 1400 °C mostraron que el proceso de conversión hasta α -alúmina se ve afectado por el pH y la concentración de las soluciones. En las muestras de concentración y pH altos se obtuvo desde los 1200 °C un espectro asignable en su totalidad a la α -alúmina. Sin embargo, para las muestras de pH 4 y 7, a cualquiera de las tres concentraciones, incluso en las muestras tratadas a 1400°C se

observa además del espectro de la α -alúmina, otras bandas de absorción indicativas de la presencia de alúminas de transición.

Los patrones de difracción de rayos-X de los precipitados calcinados a 1400 C° mostraron en todos los casos, como fase única, α -Al₂O₃. Estos resultados son al menos aparentemente contradictorios con los que se acaba de exponer de espectroscopía infrarroja. Esto puede ser indicativo de una mayor sensibilidad de la espectroscopía infrarroja para determinar la presencia de fases minoritarias diferentes a la fase principal (α -alúmina). De cualquier manera puede concluirse que la posible presencia de alúminas de transición está por debajo de los límites de detección de la difracción de rayos-X.

Por último se escogieron cinco muestras calcinadas (tres de los precipitados recogidos a pH 4, 7 y 9 de las soluciones de concentración 0.1 M y dos de los precipitados de las soluciones de concentración 0.01 y 1 M recogidos a pH 7), con el fin de observar los posibles variantes microestructurales derivadas de los diferentes valores de pH y concentración de los precipitados originales.

Las micrografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido mostraron que la estructura inicial de los precipitados (amorfos a pH 4 y 7 y en forma de pseudoboehmita a pH 9) afectaron de manera significativa las microestructuras de las α -alúminas obtenidas. En general la morfología de las partículas se vio más afectada por el pH al cual se recogieron los precipitados que por la concentración de las soluciones precursoras. Los precipitados amorfos (pH 4 y 7) dieron lugar a estructuras más porosas que las del precipitado de pseudoboehmita (pH 9). El tamaño de las partículas para las α -alúminas porosas, 0.1-0.3 μ m, las ubica dentro de las denominadas α -alúminas activas.

De todo lo anterior se concluye de manera general del presente estudio, que se puede obtener alúminas de alta pureza química mediante la metodología experimental planteada en este trabajo, y que adicionalmente, se pueden obtener fases cristalinas puras como la α -alúmina, o alúminas de transición o una mezcla de ambas seleccionando las condiciones experimentales idóneas. Por otro lado, los resultados de microscopía electrónica ponen de manifiesto que se puede obtener α -alúmina porosa o compacta dependiendo del pH de las soluciones precursoras, lo que permite obtener el material más adecuado según el uso que se requiera. Así, para una alúmina estructural es deseable contar con un material muy compacto, mientras que para otras aplicaciones, como pueden ser la de soporte catalítico, es deseable tener un material poroso y, más aun, de porosidad controlada.

La determinación de algunas características físicas (tamaño de partícula, porosidad, distribución de tamaños de poro, densidad, etc.) de las alúminas obtenidas y de su variación con las condiciones experimentales, es de gran interés para completar la caracterización de los materiales obtenidos. No obstante, esto cae fuera del objetivo del presente trabajo y será tema de estudio en el futuro.

REFERENCIAS

- [1] H. Ginsberg, and K. Wefers, *Metall.*, **16** (1962) 173-175
- [2] K. Wefers and C. Misra, *Oxides and Hidroxides of Aluminum*, Alcoa Technical Paper No. 19, 1987.
- [3] R. Willstatter, H. Kraut and O. Erbacher
Ber. **588** (1925) 2448-2458.
- [4] J. H. L. Watson, J. Parsons, A. Vallejo-Freire and P. Souza-Santos
Kolloid-Z140 (1955) 102-112; *ibid*, **154** (1957) 4-15.
- [5] R. Tettenhorst, and D. A. Hoffmann,
Clays and Clay Miner, **28** (1980) 373-380.
- [6] P. H. Hsu, *Soil Sci.*, **103** (1963) 101-110.
- [7] A. Pierre, and D. R. Uhlmann, *MIT Ind. Lia Rep* 3-3-87
Dir. Curr. Res. 5.14.029.
- [8] Helena de Souza Santos, Persio de Souza Santos,
Material Letters **13** (1992) 175-179
- [9] J. Verhoogen, "Physical Properties & Bond Type in Mg-Al Oxides and Silicates"
Am. Mineralogist **47** (5-6) (1958) 552-579.
- [10] Sajan Thomas and Peter M. A. Sherwood,
Anal. Chem. **64** (1992) 2488-2495
- [11] H. D. Megaw, *Z. Kristallogr.*, **A 87** (1934) 185-204.
- [12] D. J. Kroon, and C. v. d. Stolpe,
Nature (London), **183** (1959) 944.
- [13] Y. K. Bantor, H. Gross, and L. Heller
Amer. Mineral., **48** (1963) 924-930.
- [14] H. Schmäh, *Z. Naturforscher*, **1** (1946) 322-324.
- [15] B. C. Lippens, *Thesis*, Tech. Univ. Delft (1961).
- [16] Van Nordstrand, R. A., Hettinger, W. P., and Keith, C. D.,
Nature (London), **177** (1956) 713-714.
- [17] R. Ewing, W. O. Milligan, and J. L. McAtee
J. Phys. Chem., **60** (1956) 237-277.
- [18] D. S. Phillips, T. E. Mitchell, and A. H. Hever
Phil. Mag. **A-42** (1980) 417-437.

- [19] P. Aldebert and J. L. Traverse
J. Amer. Ceram. Soc. 65 (9) (1982) 460-463.
- [20] A. F. Wells, Structural Inorganics Chemistry, 5th Edition
Clarendon Press, Oxford (1984) 190-191.
- [21] C. Jeffrey Brinker, George W. Sherer, The Physics and
Chemistris of Sol-Gel Processing, Academic Press, 1990.
- [22] J. D. Hem and C. E. Roberson
U. S. Geol Survey Water Supply Paper 1827-A (1967).
- [23] P. H. Hsu and T. F. Bates, Mineral. Mag., 33 (1964) 749-768
- [24] Introduction to the Principles of Ceramic Processing
James S. Reed, John Wiley & Sons 1988, pgs. 136-137.
- [25] S. L. Nail, J. L. White and S. L. Hem
Structure of Aluminum Hidroxide Gel I: Initial Precipitate
Journal of Pharmaceutical Sciences 65-8 (1976) 1188-1191.
- [26] C. F. Baes Jr., The hydrolysis of cations (1976).
- [26a] J. E. Matijević, K. G. Mathai, R. H. Ottewell and M. Kerker
J. Phys. Chem., 65 (1961) 826.
- [27] C. Duval, Inorganic Thermogravimetric Analysis
2th ed., Elsevier, 227-236 (1963).
- [28] K. Nakanshi, Infrared Absorption Spectroscopy
Holden Day In. S. F. and Nankodo Company, Ltd., Tokyo (1969)
- [29] Analitical Chemistry Vol. 26 No. 112 (1954)
- [30] Kuzuo Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and
Coordination Compound, John Wiley & Son INC, New
York-London.
- [31] R. J. Moolenaar, J. C. Evans and L. D. McKeever
The Structure of the Aluminate Ion in Solutions at High pH
Journal of Physical Chemistry 74, 20 (1970) 3629-3636.
- [32] P. Tarte, Infrared spectra of inorganic aluminates and
characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra
and AlO_6 octahedra Spectrochim Acta 23 A (1967) 2127-2143.
- [33] J. Am. Ceram Soc. 71[1] (1988) 83-85.
- [34] J. A. Gadsden, Infrared Spectra of Minerals and Related
Inorganic Compond, Butterworths Readin MA 1975.

Bibliografia

(1) pH Measurements

Clark Westcott, C.
N. Y. Academic Press, 1978.

Instrumental Methods of Analysis

Willard, Merritt
50 Ed., N. Y., D. Van Nostrand Company, 1974.

(2) Analytical Chemistry by Open Learning

Infrared Spectroscopy
W. O. George, P. S. McIntyre
John Wiley & Sons, 1987.

Applied Infrared Spectroscopy

Smith, A.L.
John Wiley & Sons, 1979.

Measurement and Detection of Radiation

Tsoufamidis, M.
Mc Graw-Hill Book Co. N. Y. 1983.

(3) Thermal Analysis

Bernhard Wunderlich
Academic Press IWC, 1990.

Intrumentation in Analytical Chemistry

Borman S. A.
Vol. 2 American Chemical Society
Washington D. P. , 1982.

Introduction to the Principles of Ceramic Processing

James S. Reed
John Wiley & Sons, 1988.

- (4) **Crystallography an Introduction for Earth Science
(and other solid state) Students**
E. J. W. Whttaker
Reader in Mineralogy University of Oxford
Pergamon Press, 1981.

Fisica del estado sólido y semiconductores
J. P. Mc Kelvey
Edit. LIMUSA, 1989.

**Fundamentals of Optical,
Spectroscopic and X-ray mineralogi**
Sachinath Mitra
John Wiley & Sons, 1989.

- (5) **Scanning Electron Microscopy Physics of Image Formation
and Microanalysis**
Ludwid Reimer, 1985.

Microscopy of Materiales
Bowen Dand Hall C.
The Macmillan Press LTD, 1975.