

00571
2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO SOBRE EL CONTROL DEL TAMAÑO DE
PORO EN MATERIALES INORGANICOS A BASE
DE ALUMINIO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)
P R E S E N T A :
ADALILIA / CORDOVA REYNA



DIRECTOR DE TESIS: DR. WALTER MOISES RAMIREZ MARQUEZ
CODIRECTOR DE TESIS: DR. ROBERTO ALEXANDER-KATZ KAUFFMANN

CIUDAD UNIVERSITARIA

2002

TESIS CON
TALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Quiero agradecer al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CID), del grupo GIRSA, por todas las facilidades y soporte otorgadas en la realización de esta tesis. También quiero darle las gracias en especial a la Dra. Tessy López y a la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, por toda la ayuda y orientación proporcionada en la realización de una gran parte de la tesis.

No puedo olvidar agradecer al Centro de Investigación en Polímeros (CIP) del grupo COMEX, por iniciarme en esta aventura de la maestría y por todas las facilidades y soporte otorgadas para realizar la primera parte de esta tesis.

A todos mis amigos de la UAM-I, en especial al Dr. Raúl Montiel por todo el apoyo científico y moral que me brindó, gracias por esas bonitas fotos de microscopía. Gracias también al Dr. Jesús Hernández y al Dr. Albino Moreno.

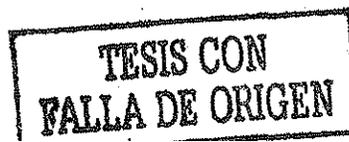
A todos mis amigos del CID y del CIP.

Con todo mi amor: **a mis padres, hermanos y sobrinos** que no dejan de apoyarme e impulsarme todo el tiempo, gracias por su cariño.

A Zoe y Jesús por su cariño y apoyo incondicional.

A **Jorge** por todo el apoyo moral y el cariño incondicional que me ha brindado.

Agradezco el tiempo dedicado y la paciencia de mi co-asesor y director de tesis: **Dr. Roberto Alexander-Katz Kauffmann** y **Dr. Walter Moisés Ramírez Márquez**, pues sin su ayuda simplemente no existiría este trabajo.



Sin duda alguna, a la persona que más le agradezco, no sólo el tiempo y el trabajo invertido en la realización de esta tesis, si no también su amistad, confianza y apoyo moral es a mi co-asesor de tesis **Dr. Roberto Alexander-Katz Kauffmann**, a quien considero uno de mis mejores amigos.

A mis sinodales por el apoyo que me brindaron con sus consejos y correcciones.

También al Dr. **Fernando Curiel** por el cariño y apoyo con el que me inició en esta aventura de la vida que ha terminado.

Al **CONACYT** por la beca que me otorgó durante el tiempo de mis estudios.

INDICE

Agradecimientos.	
Introducción	2
Estado del arte	4
Capítulo I. Proceso de precipitación	8
I.1 Método de precipitación	9
I.2 Método de precipitación con aglomeración inducida	10
I.3 El sistema ortofosfato de aluminio	11
I.3.1 Características de la reacción de formación de los ortofosfatos de aluminio	13
Capítulo II. Proceso sol-gel	15
II.1 Método de precursor inorgánico	16
II.2 Método de alcóxidos	18
-Preparación del gel	18
-Etapa de postgelación	23
-Efectos sobre la preparación del gel:	23
• Efecto de la relación agua/alcóxido	23
• Efecto del pH	24
II.2.1 Características principales en el proceso sol-gel	24
-Precusores en el proceso sol-gel	24
• Grado de oligomerización o polimerización...	25
• Volatilidad de los precursores	27
• Viscosidad	27
-Reacciones con alcoholes	27
-Asociación molecular	28
-Reacción de hidrólisis	28
-Aditivos químicos:	29
• Tensoactivos	29
• Aditivos químicos de control de secado (DCCA)	29
II.3 El sistema alúmina	30
II.3.1 Alúminas amorfas	30
-Gel alúminas o alúminas gelatinosas	30
-Boehmita gelatinosa o pseudoboehmita	30
-Fases cristalinas de la alúmina	31
-Características de síntesis	34
Capítulo III. Estudio experimental	36
III.1 Síntesis del ortofosfato de aluminio por el método de	

Precipitación	37
III.1.1 Materiales	37
III.1.2 Procedimiento experimental	38
III.2 Síntesis del ortofosfato de aluminio por el método de precipitación forzada (aglomeración)	40
III.2.1 Materiales	40
III.2.2 Procedimiento experimental	40
III.3 Síntesis de alúmina fosfatada sin aditivo por el método de alcóxidos	43
III.3.1 Materiales	43
III.3.2 Procedimiento experimental	43
III.4 Síntesis de alúmina fosfatada por el método de alcóxidos, usando un aditivo de control de secado (DCCA)	46
III.4.1 Materiales	46
III.4.2 Procedimiento experimental	46
III.5 Caracterización de los materiales	48
III.5.1 Análisis químico de los elementos	48
III.5.2 Adsorción física de nitrógeno	49
III.5.3 Espectroscopía infrarroja (FTIR)	52
III.5.4 Difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS)	52
III.5.5 Microscopía óptica	54
III.5.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	54
III.5.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	54
III.5.8 Dispersión de luz a bajo ángulo	55
III.5.9 Análisis térmico (TGA y DSC)	55
III.5.10 Resonancia magnética nuclear	57
III.6 Evaluación del desempeño de dispersión de luz en las partículas de ortofosfato de aluminio en una pintura	59
III.6.1 Preparación y estudio de las propiedades ópticas de películas de pintura	60
Sección A. Preparación de las películas de látex de acetato de polivinilo conteniendo sólo dióxido de titanio (curva base)	61
Sección B. Preparación de las películas de látex de acetato de polivinilo y de látex estirén-acrílico substituyendo una parte de dióxido de titanio por el ortofosfato de aluminio.	63
• Medición de espesores de película	63
• Caracterización óptica de las películas de Pintura	63
III.7 Evaluación del desempeño de las partículas de alúmina fosfatada como dispersores de luz	64
Capítulo IV. Control de la porosidad vía el método de precipitación.....	67
IV.1 Naturaleza de los productos	68

IV.1.1 Fosfatos de aluminio (método de precipitación)	68
-Infrarrojo	69
-Difracción de rayos X	70
-Análisis térmico	71
IV.1.2 Fosfatos de aluminio (método aglomeración)	73
-Infrarrojo	74
-Difracción de rayos X	74
-Análisis térmico	75
-Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	79
IV.2 Pruebas de desempeño en películas de acetato de polivinilo (PVA) y estirén-acrítica con partículas de fosfato de aluminio y dióxido de titanio	81
IV.2.1 Resultados para la curva base de dióxido de titanio con látex PVA y estirén-acrílico	81
IV.2.2 Resultados de la preparación de películas (con PVC 20%) variando la proporción en volumen de dióxido de titanio y fosfato de aluminio	85
Conclusiones	89
Capítulo V. Control de la porosidad vía el método sol-gel.	
Resultados	91
V.1. Efecto del pH y la relación de alcóxido agua	92
-Adsorción física de nitrógeno	92
-Dispersión de luz a bajo ángulo	98
-Microscopía óptica	100
-Microscopía electrónica de barrido (SEM)	103
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	109
-Espectroscopía de infrarrojo	113
-Difracción de rayos X	120
V.2 Efecto del tratamiento térmico sobre la estructura de geles amorfo	126
-DSC y TGA	126
-Resonancia magnética nuclear	134
V.3 Efecto del DCCA (glicerina) sobre la porosidad y el área superficial de alúminas fosfatadas	140
V.4 Cálculos de índices de refracción efectivos	147
Capítulo VI. Conclusiones: fosfatos de aluminio y alúmina fosfatada	149
Apéndice I	154
Apéndice II	160
Bibliografía	163

**ESTUDIO SOBRE EL CONTROL DEL
TAMAÑO DE PORO EN MATERIALES
INORGANICOS A BASE DE ALUMINIO**

Adalilia Córdova Reyna

2002

INTRODUCCION

En esta tesis se aborda la síntesis de materiales inorgánicos porosos con aplicaciones como sustitutos del dióxido de titanio (TiO_2), el pigmento más usado en la industria de los recubrimientos y pinturas.

El dióxido de titanio (TiO_2) presenta propiedades importantes en materia de dispersión de luz: posee el índice de refracción más alto de todos los óxidos, además de la ausencia de transiciones electrónicas en la parte visible del espectro [1].

El costo de este material es alto debido al proceso de síntesis y el tipo de tratamiento superficial que recibe posteriormente. En la industria de la pintura se usan grandes cantidades en la formulación de una pintura, el intervalo está entre 10 y 20 % en peso de dióxido de titanio. Por este motivo, a lo largo de los años se ha intentado producir materiales que puedan sustituir, al menos parcialmente, al dióxido de titanio.

En todos los trabajos que se han reportado en la literatura [2-11] se pretende producir materiales con huecos de aire de un tamaño de partícula óptimo para que se maximice la dispersión de luz.

Otro enfoque, propuesto en esta tesis sería el de producir partículas en donde la fracción de volumen ocupada por los poros sea muy grande, independientemente de que el tamaño de los poros sea pequeño. En este caso aunque el tamaño de poro dispersa poco, el conjunto de ellos forman una partícula con un índice de refracción efectivo menor al del compuesto utilizado. Si la fracción de volumen es muy elevada, el índice de refracción efectivo de la partícula será cercano al del aire.

En la presente tesis se trabajaron ambos enfoques.

En el primero se exploró una ruta de síntesis a base de ortofosfato de aluminio, reportado en la literatura [9-11], como un material con potencial para sustituir al dióxido de titanio.

En el capítulo I damos una breve introducción de los procesos por los

cuales se obtuvieron los materiales a base de ortofosfato de aluminio y en el capítulo III describimos la etapa experimental con las condiciones en las cuales reaccionaron las sales solubles de aluminio con fosfato en medio básico y los métodos de caracterización.

En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos con los materiales de ortofosfato de aluminio.

El segundo enfoque propuesto en esta tesis, fue preparar partículas de alúmina con alto grado de porosidad (mesoporosidad) empleando el método sol-gel [12-16]. Hasta el momento las alúminas que han sido utilizadas en el área de catálisis provienen del trabajo de Yoldas [12] a finales de los años 70's.

La alúmina es un material que es por naturaleza blanco y que no absorbe en la región ultravioleta y con el cual es posible obtener partículas cuyos huecos internos sean tan pequeños que pueden reducir la diferencia del índice de refracción del vehículo y el aire. Alúmina de gran estabilidad térmica y alta área superficial específica es obtenida usando la técnica sol-gel [12-15]. Este método nos ofrece la reproducibilidad de los materiales con estequiometría bien definida, alta pureza y homogeneidad. Asimismo, la hidroxilación de la superficie puede ser controlada por medios químicos.

La síntesis de materiales a base de alúmina por las rutas sol-gel han sido muy estudiadas en las últimas tres décadas debido a la importancia tecnológica de estos materiales y la gran flexibilidad que ofrecen las técnicas de síntesis a bajas temperaturas [17-35]. La alúmina es uno de los óxidos con mayor número de aplicaciones ya que puede ser usada en la fabricación de cerámicas, refractarios, abrasivos, papel, productos medicinales, catalizadores, etc.

Los hidróxidos de aluminio y los oxo-hidróxidos siempre han sido de interés como precursores de alúminas usadas como soporte de catalizadores y adsorbentes, así como para la síntesis de gamma alúmina, muy empleada como material cerámico.

El capítulo II describe una ruta alternativa basada en el proceso sol-gel para obtener alúminas fosfatadas con tamaño de poro controlado.

En el capítulo III las alúminas fosfatadas se obtuvieron a partir de trisecbutóxido de aluminio, etanol y terbutanol, así como glicerina como agente controlador de mesoporosidad y como agentes para fosfatar y catalizar la reacción de formación de alúmina se usaron el ácido fosfórico y el fosfato monobásico de sodio. Los materiales se caracterizaron por Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Adsorción Física con Nitrógeno (BET), Microscopía Óptica , Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM) así como Dispersión de Luz a Bajo Ángulo, Resonancia Magnética Nuclear (RMN) del isótopo ^{27}Al , Dispersión de Rayos-X a Ángulo Grande (WASX), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En el capítulo V se presenta la discusión del efecto de la mesoporosidad del material sobre el índice de refracción efectivo a partir de los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales.

Finalmente, en el capítulo VI se presentan las conclusiones de este trabajo y las recomendaciones para futuros experimentos.

ESTADO DEL ARTE

Se han llevado a cabo muchos intentos para obtener un material que pueda sustituir al menos parcialmente al dióxido de titanio, sin perder de vista el compromiso entre las propiedades de dispersión de luz y el costo.

Los métodos de opacificación que hasta la actualidad se han llevado a cabo son de tres tipos:

El primero es el caso de la síntesis de látex con partículas de polímero huecas como el caso del "Rhopaque" de Rohm and Haas [2] , que actualmente tiene un

nicho de mercado en la industria del papel, sustituyendo parcialmente al dióxido de titanio que es un material más pesado.

El segundo método es la síntesis de un híbrido orgánico-inorgánico, Kawahashi y Matijevic [3] prepararon partículas inorgánicas estructuradas con poros cerrados recubriendo látex de poliestireno hueco con carbonato de itrio, sometido a sinterizado a altas temperaturas. Recientemente Caruso y colaboradores [4] han preparado partículas con huecos de aire de tamaño de una micra, a partir de sílice de tamaño controlado recubierta por un polímero entrecruzado. Asimismo, gracias al interés en los silicatos mesoporosos M41S en 1992, Carrado y colaboradores [5] han obtenido por la técnica de síntesis hidrotérmica, arcillas mezcladas con polivinil pirrolidona para formar materiales con un tamaño de poro controlado.

El tercer método consiste en la síntesis de partículas inorgánicas huecas. Ramanurti y Leong [6] obtuvieron dichas partículas por deshidratación del sulfato de cobre pentahidratado. Durand-Kiklikian y Partch [7] describen un proceso de difusión de solvente en partículas de alúmina y cubierta de titanio; en cuanto a los fosfatos, Abreu y Galembeck [8] obtuvieron un material a base de metafosfato de fierro (III) que contenía huecos cerrados llenos de aire. Recientemente Lima y Galembeck [9] obtuvieron partículas huecas de polifosfato de aluminio por precipitación, estas partículas pueden dispersar luz si son previamente tratadas térmicamente. Finalmente Beppu M.M., Oliveira L. E.C., y Galembeck F. [10-11] han preparado partículas de fosfato de aluminio, tratadas térmicamente, con poros cerrados. Todos los trabajos anteriores [2-11] se han enfocado a obtener huecos de aire del orden de la longitud de onda del visible a manera de optimizar la dispersión de luz.

En ésta tesis se presenta la discusión del efecto de la mesoporosidad del material sobre el índice de refracción efectivo a partir de los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales.

A continuación se presenta de forma esquemática las líneas de investigación desarrolladas hasta el momento para producir materiales con poros de aire así como el rango de tamaños de poro obtenidos en cada ruta asociada.

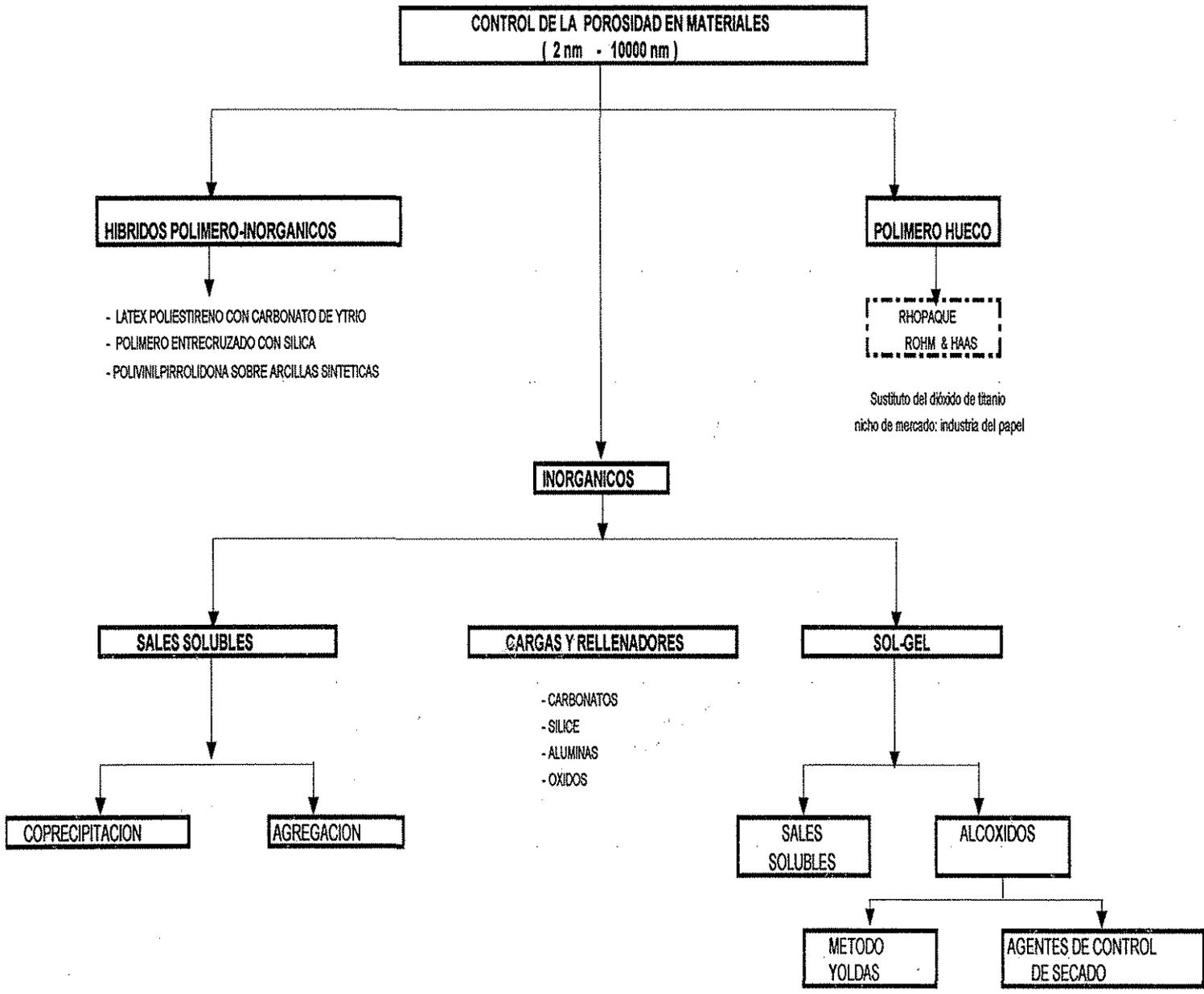


Figura1. Rutas exploradas en el campo de materiales con huecos de aire.

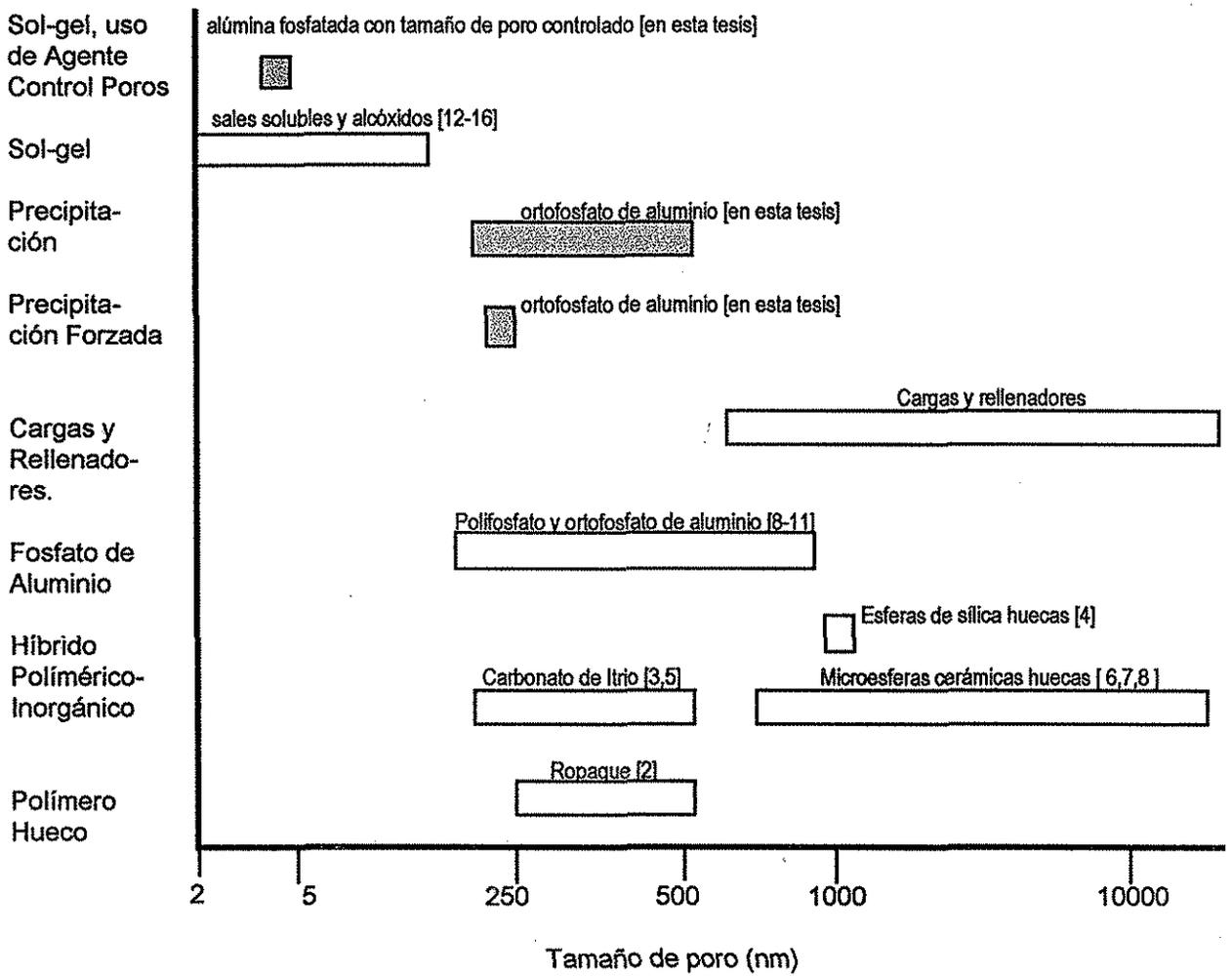


Figura 2. Rango de tamaños de poros obtenidos por las rutas exploradas.

CAPITULO I

PROCESO DE PRECIPITACION

I. PROCESO DE PRECIPITACIÓN

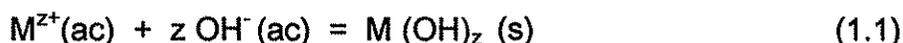
I.1 Método de precipitación.

El mecanismo de precipitación de óxidos (hidratados) metálicos ha sido muy estudiado por Matijević [36], a fin de comprender la complejidad de las soluciones de diversas sales metálicas, especialmente aquellas de iones metálicos polivalentes. Las composiciones de las soluciones y la concentración de diferentes solutos son extremadamente sensibles a un gran número de parámetros entre ellos: el pH, la temperatura, y la presencia de diferentes especies aniónicas que juegan un papel predominante en la reacción.

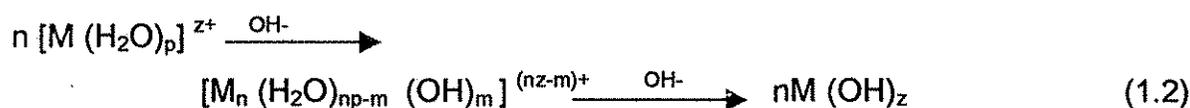
La precipitación permite la preparación de compuestos a base de fosfatos.

El método consiste en poner en contacto una sal metálica de un ión polivalente y una sal de fosfato en una solución de un álcali que controla el pH de la reacción, precipitando un hidróxido metálico (a temperatura ambiente y bajo fuerte agitación). La obtención del gel depende de su composición real, de la relación de ión fosfato al metal y la concentración global de los reactivos así como también de la intensidad del mezclado de la solución. Son materiales no estequiométricos.

El proceso químico involucrado en una precipitación sin demasiada complicación, inicia con la hidroxilación de los iones metálicos (M^{z+}):



Pero si ahora se presenta la formación previa de complejos metálicos disueltos, el mecanismo de precipitación, suponiendo que sólo está ocurriendo hidroxilación, queda descrito de la siguiente forma:



en este caso los complejos actúan como precursores para la nucleación y afectan el crecimiento de la partícula. La composición y la velocidad de generación de estos solutos determinará la naturaleza química y física del sólido precipitado.

1.2 Método de precipitación con aglomeración inducida.

Las dispersiones coloidales (soles) de óxidos hidratados o hidróxidos han sido muy usadas para la preparación de partículas cerámicas. La densidad o porosidad de estos materiales está dictada por la estructura de las especies en dispersión (sol) [37]. Las dispersiones coloidales de este tipo de hidróxidos puede ser preparadas por una de dos técnicas generales para el sistema del aluminio:

- La primera técnica es la sustitución gradual de aniones de una solución de sal estequiométrica (Ruta 1), o
- La precipitación de un compuesto tal como un hidróxido o un óxido hidratado, seguido por una peptización (en este caso con ácido nítrico) para producir la dispersión coloidal. Estos soles pueden ser preparados en forma altamente concentrada (arriba de 10M) y son estables por períodos muy largos.

El proceso de aglomeración inducida o también llamado de precipitación con hidrólisis forzada, sigue los pasos de la segunda técnica descrita en el párrafo anterior. Consiste en adicionar un ácido (peptización) a los oxihidróxidos formados por precipitación para producir la dispersión coloidal y forzar a que las partículas se agreguen de manera rápida y sin una orientación preferida.

Si los productos de hidrólisis contienen complejos iónicos como el caso de sistemas con sulfato férrico o cloruro férrico, el crecimiento del cristal producirá partículas de estequiometría fija y altamente cristalinas. Por otro lado, si como resultado de la hidrólisis se forman complejos metálicos poliméricos, se producirán partículas amorfas. Este es el caso de ciertos aniones de sulfato y fosfato [37].

1.3 El sistema ortofosfato de aluminio

El término fosfato es usado para describir oxianiones formados a partir de fósforo, éstos oxianiones formarán desde grupos ortofosfato simples PO_4^{3-} , cadenas lineales como los polifosfatos P- O- P hasta anillos cíclicos como los metafosfatos y cadenas de aniones con infinidad de redes como los ultrafosfatos [38-39]. La gran variedad de especies fosfato son resultado del número tan grande de cationes con los cuales se puede coordinar y a la presencia de aniones y de agua en el medio de reacción. Los compuestos MPO_4 , donde M puede ser B, Al, Ga, Fe o Mn, forman fosfatos en donde los enlaces M—O son de carácter covalente.

El grupo ortofosfato, PO_4^{3-} (llamado también fosfato) está formado por cuatro átomos de oxígeno que están coordinados a cationes presentando una red tridimensional con enlaces muy fuertes entre sí.

Los enlaces covalentes en el anión tetraédrico PO_4^{3-} pueden ser representados en la figura 1.1, en la estructura (a) se muestran los tres enlaces covalentes que pueden ser formados con la unión de elementos de valencia V, formando fosfatos condensados, mientras que la estructura (b) muestra que los cuatro átomos de oxígeno se involucran al mismo nivel en enlaces iónicos para formar ortofosfatos metálicos.

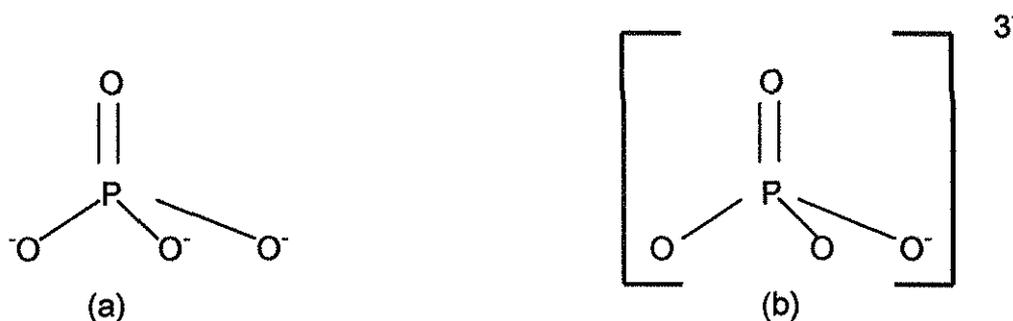


Figura 1.1. Estructura de resonancia en el grupo ortofosfato PO_4^{3-} , se muestran los enlaces covalentes: (a) estructura promedio de los cuatro híbridos de resonancia, (b) estructura promedio con geometría tetraédrica.

Las estructuras de la mayoría de los fosfatos son rígidas, resistentes al ataque químico y pueden permanecer como estructuras estables hasta temperaturas tan altas como 1400°C. Los aniones fosfato no absorben en la región visible del espectro, por esta razón son muy usados como materiales ópticos y en aplicaciones como materiales para láser [38].

I.3.1 Características de la reacción de formación de los ortofosfatos de aluminio.

Cuando reaccionan sales de aluminio con fosfatos solubles, el fosfato de aluminio se separa en un precipitado que flocula y es poco soluble. Si el pH de la reacción no es mayor a 4.5, la composición que resulta en el precipitado corresponde a la fórmula $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mientras que a pH mayores se forman sales básicas [37].

Los materiales obtenidos presentan las siguientes características:

- Las partículas o geles precipitados no contienen dominios cristalinos.
- La formación de las partículas o gel es el resultado de una separación de fases
- La transferencia de masa está limitada por difusión. Por esta razón, cuando se mezclan los reactivos y se forman los dominios del gel, los iones se quedan atrapados a diferentes concentraciones.

A continuación se anexa en la figura 1.3 un diagrama de predominio de especies para el aluminio, en donde se quiere enfatizar que el pH de reacción óptimo, para obtener la especie $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ que reaccionará con la especie fosfato HPO_4^{2-} , se forma en un intervalo de pH entre 8 y 9.

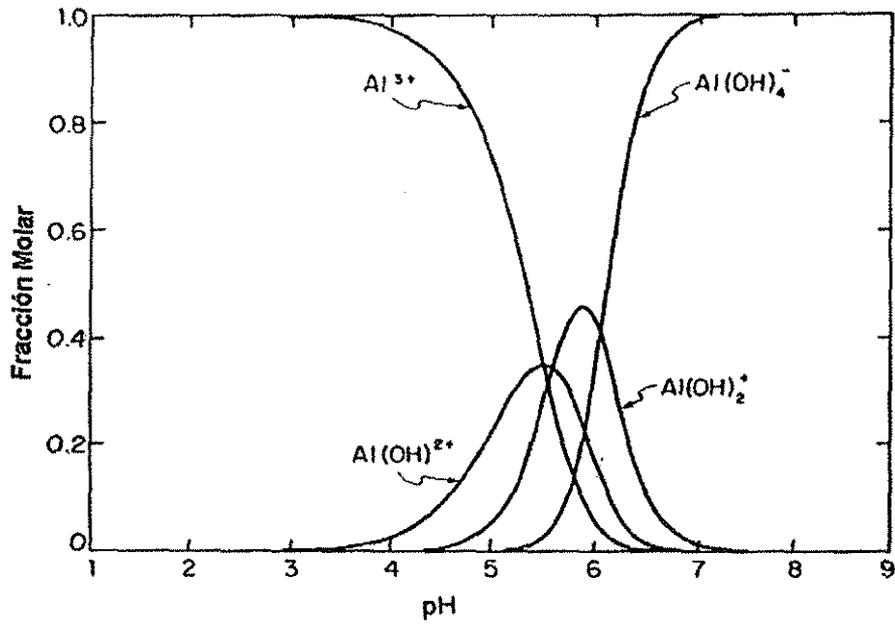


Figura 1.3 Diagrama de especies del aluminio, donde se muestran las regiones de predominio de especies a distintos valores de pH.

CAPITULO II
PROCESO SOL-GEL

II. PROCESO SOL-GEL

Sol-gel es el nombre que se le asigna a un gran número de procesos que involucran una suspensión coloidal de partículas sólidas o sol, el cual se transforma en un material insoluble o gel. El sol es una suspensión coloidal que puede ser descrita como un conjunto de partículas sólidas suspendidas en un medio, que tienen un diámetro generalmente de 1-1000 nm en medio líquido. En este método de síntesis se emplean precursores metalorgánicos y precursores metálicos, que son mezclados para formar una solución homogénea. El precursor metalorgánico se hidroliza por la adición de agua, mientras se controla cuidadosamente el pH y la temperatura de reacción. Conforme se realiza la hidrólisis y la polimerización, se van formando partículas coloidales con un diámetro aproximado de 10 nm. Las partículas continúan incrementando su tamaño hasta la formación del gel de óxido metálico [41].

Existen esencialmente dos métodos para formar un gel:

- a) **METODO PRECURSOR INORGANICO.** Consiste en la hidrólisis y condensación de sales inorgánicas en medios acuosos.
- b) **METODO ALCOXIDOS.** Comprende la hidrólisis y la polimerización de compuestos organometálicos (alcóxidos) que se disuelven en alcoholes en una cantidad limitada de agua.

En el presente trabajo se discutirá con más detalle el método de los alcóxidos porque es el método seguido.

II.1 METODO DE PRECURSOR INORGANICO.

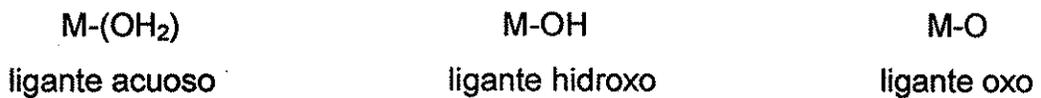
Es un proceso donde la hidrólisis y condensación de precursores inorgánicos introducidos como sales se logra a partir de la modificación del pH de la solución acuosa. El mecanismo puede explicarse de la siguiente manera:

-Hidrólisis.

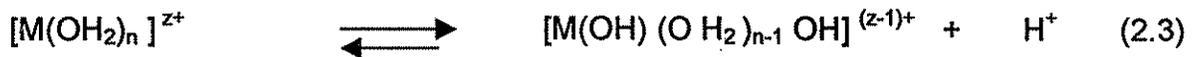
Al introducir una sal en un medio acuoso, el catión metálico M, es solvatado por moléculas de agua, desplazando al anión X, de acuerdo al siguiente esquema:



La hidrólisis produce los siguientes tipos de ligantes:



El proceso continuará hasta que se formen complejos de ión metálico del tipo:

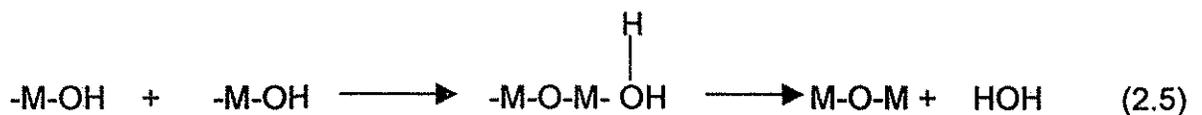


-Condensación. Son reacciones que se llevan a cabo formando enlaces metal-oxígeno de dos tipos principalmente:

- **Olación.** Se obtiene un enlace hidroxilo (ol) formado entre dos centros metálicos



- **Oxolación.** Se forma un enlace oxo (-O-) entre dos centros metálicos



En general coexisten otras especies químicas en la solución y están presentes en concentraciones cuando las sales metálicas son usadas como precursores o cuando el pH es modificado adicionando una base o un ácido.

Los contraiones no son tomados en cuenta en la descripción química de las reacciones de hidrólisis y condensación.

II.2 METODO DE ALCOXIDOS.

Las etapas mediante las cuales se lleva a cabo el proceso sol-gel por el método de alcóxidos son:

-Preparación del gel. En esta etapa los reactivos se hidrolizan y condensan para formar el gel. La hidrólisis ocurre cuando una molécula de alcóxido metálico sustituye a un grupo hidroxilo que proviene del agua, por uno de los grupos alcóxido, acompañado de la formación de un alcohol (ecuación 2.6). El alcóxido y el agua se hacen reaccionar utilizando como disolvente un alcohol. Se tendrán diferentes tipos de intermediarios: los oligómeros del alcohol correspondiente y oligómeros de éter que finalmente se transforman en geles con una considerable cantidad de agua en su estructura [41-42].

Las especies hidrolizadas pueden reaccionar, en la etapa de condensación, con los grupos hidroxilo (M-OH) para formar metaloxenos (M-O-M), como en el caso de la reacción de dos grupos hidroxilo (ecuación 2.7) o bien por la reacción de los grupos alcoxi (M-OR) que reaccionan con los grupos hidroxilo (M-OH) formados durante la hidrólisis (ecuación 2.8), para dar lugar a la formación de metaloxenos (M-O-M), estableciéndose la estructura primaria y las propiedades del gel. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

PRECURSOR



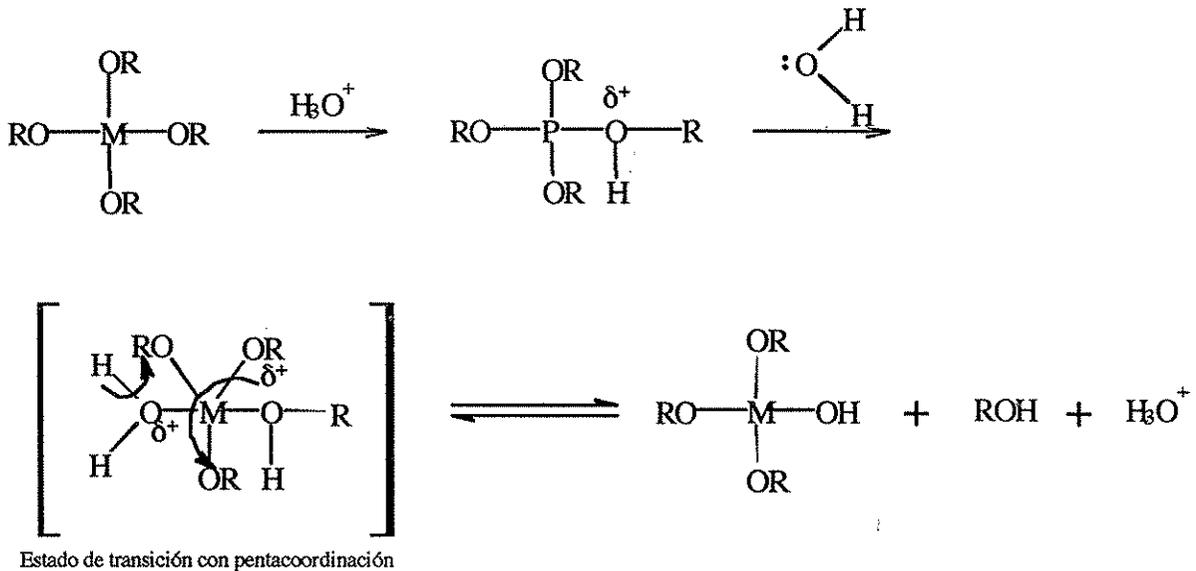
donde M: metal correspondiente al alcóxido

n: valencia

R: alquil (CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉ etc)

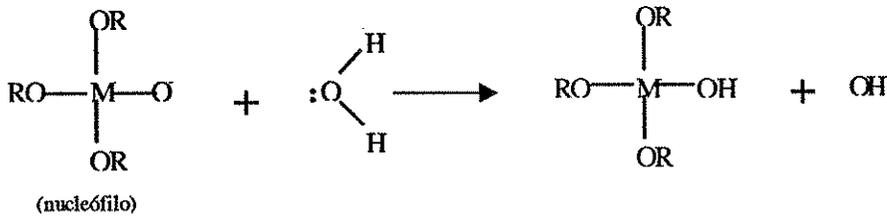
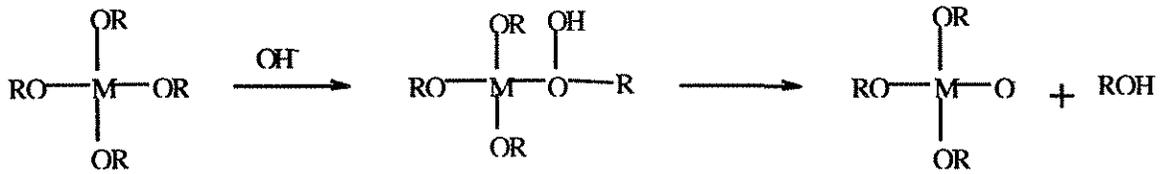
reacción de condensación son importantes en las propiedades del producto final, así como en las características del gel o del precipitado. Las reacciones de hidrólisis/condensación pueden realizarse por dos mecanismos diferentes, los cuales dependerán de la coordinación del átomo metálico central:

- b) En el esquema 1, el primer mecanismo ocurre cuando la coordinación preferida se satisface y, se presenta la reacción de hidrólisis por sustitución nucleofílica (Sn) [41].



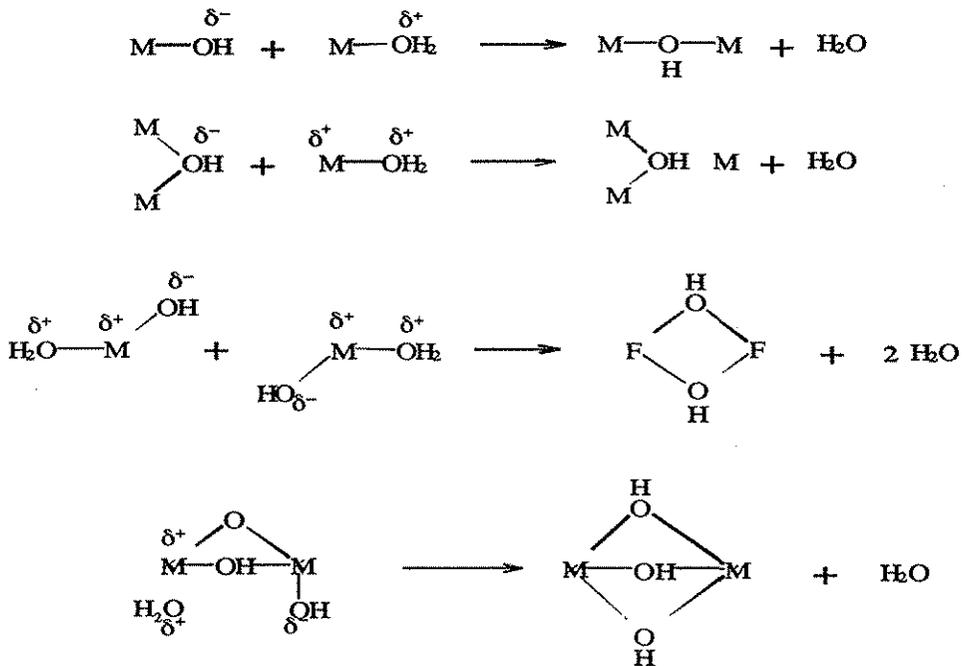
Esquema 1. Reacciones de hidrólisis por sustitución nucleofílica (Sn).

- b) En el esquema 2, cuando la coordinación preferente no se satisface, la reacción de hidrólisis puede realizarse por adición nucleofílica (An).



Esquema 2. Reacción de hidrólisis por adición nucleofílica (An).

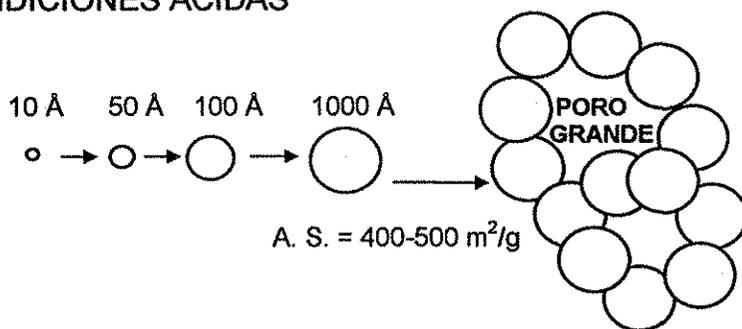
Durante la etapa de condensación se forma un gran número de grupos hidroxilo, estos pueden ser grupos enlazantes entre los centros metálicos o ser simples ligandos OH, esquema 3.



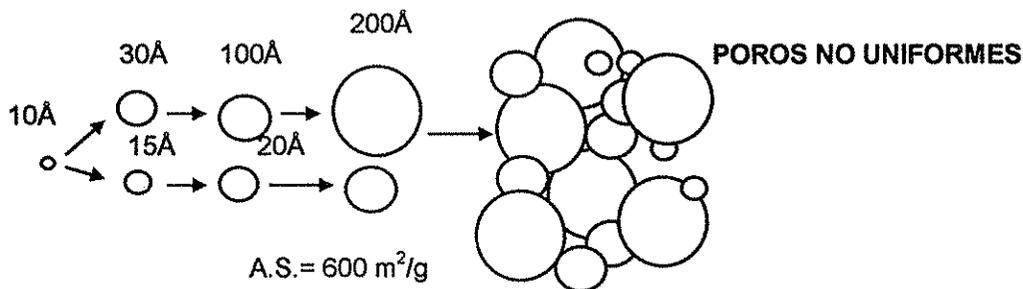
Esquema 3. Etapa de condensación del método sol-gel.

La figura 2.1 muestra el tipo de estructura y los valores de área superficial (A.S) así como tamaños de poros que se obtendrán a partir de las condiciones de reacción elegidas.

a) CONDICIONES ÁCIDAS



B) CONDICIONES NEUTRAS



c) CONDICIONES BÁSICAS

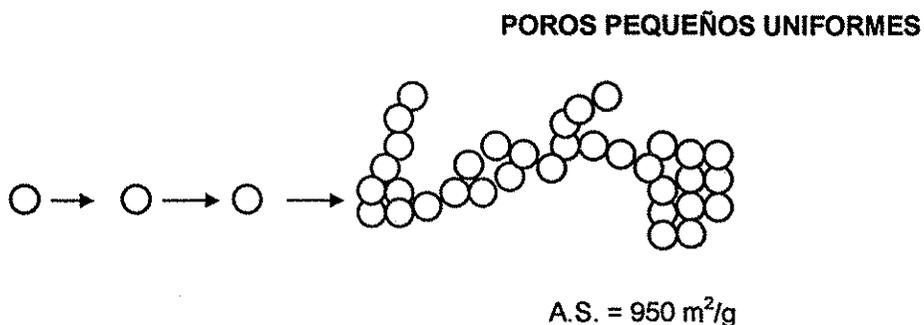


Figura 2.1 Formación del gel a partir de una solución coloidal; a) condiciones ácidas, b) condiciones neutras, c) condiciones básicas.

-Etapa de postgelación.

Esta etapa se inicia una vez que el producto alcanza el punto de gelificación. Incluye todos los fenómenos ocurridos durante el secado y la calcinación del gel; la evaporación del agua y del solvente, la desaparición de los residuos orgánicos, la deshidroxilación y los cambios estructurales. Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia que se transformará en un sólido (poroso o xerogel). La evaporación del solvente durante el secado conduce a la formación de fuerzas capilares, las cuales se originan por la diferencia de energía interfacial entre el sólido-vapor y entre el sólido-liquido [42]. La enorme área interfacial del gel ($300\text{-}1000\text{m}^2/\text{g}$) puede dar como resultado presiones capilares del orden de 100 Mpa. El secado se lleva a cabo a una temperatura inferior a 100°C , posteriormente el tratamiento térmico a temperaturas arriba de 200°C hasta 900°C . Durante este tratamiento el gel se hace más denso y finalmente forma un vidrio el cual ha perdido las impurezas y los residuos orgánicos que pudiera contener aún después del secado.

-Efectos sobre la preparación del gel.**- Efecto de la relación agua/alcóxido**

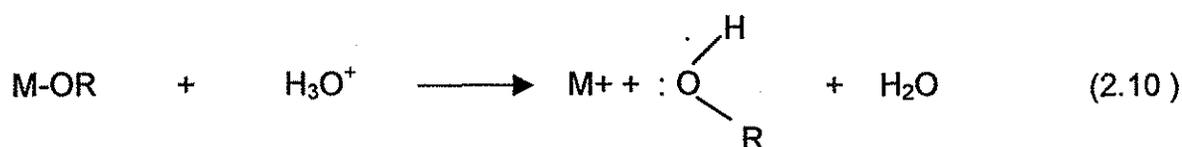
Se han realizado diversas investigaciones para estudiar y entender el efecto del agua sobre las propiedades del gel. La cantidad de agua adicionada es importante ya que, dependiendo de ésta, se obtienen polímeros lineales o ramificados. Konrad et. al. [43] estudiaron el papel del agua en presencia de tetrametilsilano (TMOS), el análisis de los productos de la reacción entre una cantidad de agua no estequiométrica y un alcóxido, mostraron que el grado de polimerización es dependiente de la cantidad de agua adicionada. En el caso de una reacción con una cantidad subestequiométrica de agua, se observó que la hidrólisis del alcóxido no es completa y, en consecuencia se obtuvieron oligómeros lineales en lugar de ramificados. Cuando la relación agua/alcóxido es mayor que la requerida por la estequiometría se observa que la hidrólisis se completa

totalmente. A mayor grado de hidrólisis se observó que se tienen productos poliméricos altamente ramificados.

- Efecto del pH

La síntesis de materiales por el método sol-gel puede realizarse en condiciones ácidas, básicas o neutras utilizando diferentes catalizadores durante la etapa de reacción de hidrólisis. En la obtención de materiales en condiciones ácidas pueden utilizarse ácidos fuertes como el HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, etc, como catalizadores. Los ácidos y las bases débiles también pueden ser utilizados, por ejemplo ácido acético, ácido oxálico y amoníaco.

Estos catalizadores tienen influencia en las velocidades de hidrólisis y condensación y en la estructura del producto condensado. El ácido sirve para protonar grupos alcóxidos cargados negativamente, incrementando la cinética de la reacción [38] de acuerdo al esquema de la ecuación 2.10.



Si la cantidad de agua adicionada es suficiente, la hidrólisis es completa.

II.2.1 CARACTERISTICAS PRINCIPALES EN EL PROCESO SOL-GEL.

-Precusores en el proceso sol-gel.

Los precusores en el proceso sol-gel son los compuestos llamados alcóxidos, que poseen un hidrocarburo unido a un oxígeno, el cual a su vez está enlazado con un elemento metálico. Dependiendo del tipo de enlace y del radical orgánico, las propiedades físicas y químicas de estos compuestos varían ya que están directamente relacionadas con:

- a) El enlace M-O en el alcóxido es 100% de carácter iónico debido a las diferencias de electronegatividad entre el oxígeno y el elemento metálico
- b) El efecto inductivo del grupo alquil unido al átomo de oxígeno, ya que esto puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O.

Algunas de las propiedades físicas (volatilidad de los precursores) y químicas (grado de oligomerización y viscosidad) de los precursores son de gran interés para el método sol-gel y serán discutidas a continuación.

- **Grado de oligomerización o polimerización.**

La formación de oligómeros es debida a la expansión de la esfera de coordinación del metal, por medio de enlaces intermoleculares con átomos donadores de grupos alcóxidos vecinos. La oligomerización de organometálicos, por poseer la tendencia de maximizar su número de coordinación, puede llevarse a cabo usando los orbitales metálicos vacíos que aceptan el par electrónico del oxígeno proveniente de los ligantes alcoxi [41].

El grado de asociación depende de la naturaleza del átomo metálico central y del grupo alquil. En algunos casos se ha demostrado que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución es función de la naturaleza del disolvente y de la concentración de soluto. En general se puede decir que la complejidad molecular aumenta con el tamaño del átomo central. La influencia del átomo metálico se muestra en la Tabla 2.1 para etóxidos del grupo IV [38].

Tabla 2.1. Grado de polimerización en función del metal.

COMPUESTO	Ti(OEt) ₄	Zr(OEt) ₄	Hf(OEt) ₄	Th(OEt) ₄
Radio (Å)	1.32	1.45	1.44	1.55
Grado de oligomerización	2.4	3.6	3.6	6.0

Desde el punto de vista estructural en 1978 Bradley et.al. [44], proponen una teoría que relaciona el grado de asociación de los alcóxidos con el número de coordinación del átomo central. De acuerdo con esta teoría, los alcóxidos optan por la unidad estructural más pequeña posible cuando los átomos centrales presentan su mayor número de coordinación (Tabla 2.2).

El grado de oligomerización de los alcóxidos de aluminio también depende del impedimento estérico del ligante del alcóxido.

Alcóxidos como el tri secbutóxido de aluminio [41] generan materiales con estructuras simétricas (figura 2.2.a) o también forman estructuras moleculares lineales menos restringidas como dímeros o trímeros (figura 2.2.b y c).

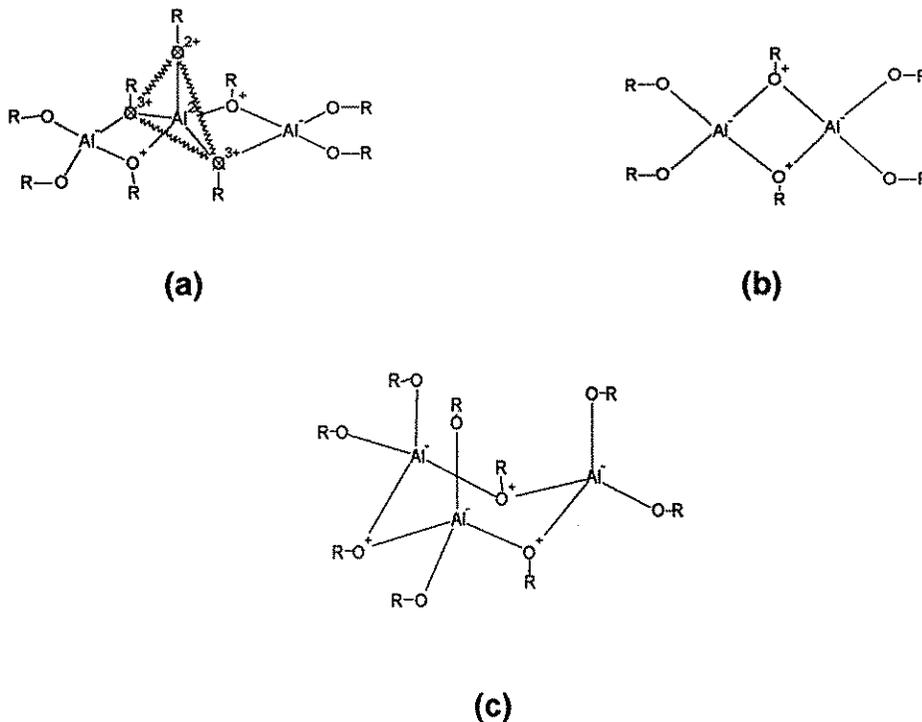


Figura 2.2 Estructuras moleculares que pueden ser generadas partiendo de alcóxidos de aluminio: (a) estructura simétrica, (b) dímero (c) trímero.

Tabla 2.2. Oligomerización de alcóxidos.

COMPUESTO	OLIGOMERO
Si(OEt) ₄	Monómero
Al(OBut) ₃	Dímero
Be(OEt) ₂	Varios polímeros
LiOBut	Hexámero

- **Volatilidad de los precursores.**

La volatilidad de los precursores se ve afectada por el tamaño molecular y la estructura del alcóxido (cuando la cadena del grupo alquil es mayor, la volatilidad es menor) así como por la naturaleza del átomo central, el grado de oligomerización y las fuerzas intermoleculares. Por otro lado, si se tiene un grado de polimerización alto la volatilidad será menor. En el proceso sol-gel es muy importante que los alcóxidos no presenten una presión de vapor alta para no perder material durante la reacción ya que, esto implicaría afectar la estequiometría del producto final.

- **Viscosidad.**

En el proceso sol-gel, los alcóxidos se disuelven generalmente en alcoholes y la viscosidad de la solución será función de la concentración, de la solubilidad del alcóxido en el solvente y de las posibles interacciones de las moléculas disueltas. Cuando existe una velocidad de polimerización alta, la viscosidad del medio se incrementa y, se presentan problemas de difusión de las especies para completar la reacción.

-Reacciones con alcoholes.

Cuando los alcóxidos se disuelven en alcohol durante el proceso sol-gel se considera que el disolvente es un medio inerte que no interviene en el proceso químico, sin embargo durante la reacción si se observan interacciones. Se presentan dos casos dependiendo del tipo de disolvente:

- a) Alcóxidos disueltos en sus alcoholes correspondientes.
- b) Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes grupos orgánicos.

En ambos casos el alcohol puede interaccionar con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical que el alcóxido, al final de la reacción, se obtiene el mismo alcohol como producto de las reacciones de hidrólisis y polimerización, por lo tanto el disolvente no es un medio inerte. Mientras que si el grupo alquilo del alcóxido difiere del alcohol usado como disolvente, la reacción se torna más compleja ya que, puede ocurrir un intercambio del grupo alquil, esto se conoce como reacción de alcóhólisis. Este proceso se representa de la siguiente manera:



Por la vía sol-gel, las reacciones de alcóhólisis son aprovechadas para lograr una mayor homogeneidad en la solución inicial así como, para variar las velocidades de hidrólisis y la reactividad de los precursores. La reacción sigue un mecanismo de sustitución nucleofílica (SN₂) y es afectada por factores estéricos.

-Asociación molecular.

La asociación molecular se considera como la primera etapa en la síntesis de óxidos multicomponentes. Dislich [45] propone que especies polinucleares pueden ser formadas en solución, a través de la reacción 2.12



-Reacción de hidrólisis.

La facilidad con que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua, tiene una aplicación directa en el método sol-gel. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma en óxido teniendo como intermediarios a los grupos hidróxido. Una vez formados estos hidróxidos, la reacción de condensación se lleva a cabo. Las dos reacciones ocurren casi simultáneamente por lo que es difícil describir el proceso por separado.

Como se mencionó anteriormente, el control de la concentración de agua es muy importante, ya que de esto depende el tipo de sólido que se obtenga.

-Aditivos Químicos.

- Tensoactivos

Los tensoactivos se adicionan a la reacción para reducir la energía interfacial y disminuir las fuerzas capilares. Se ha demostrado que las fracturas de geles derivados de alcóxidos durante el secado, pueden ser reducidas por el uso de tensoactivos [46].

• Aditivos químicos de control de secado (DCCA).

Ayudan a obtener geles con un tamaño de poro más grande y uniforme, así como a reducir las fracturas durante el secado ya que favorecen que éste proceso se lleve a cabo más rápido.

El uso de agentes quelantes no sólo controla las velocidades de hidrólisis y condensación sino también determina las propiedades finales de los materiales de alúmina (distribución de tamaño de poro, la presión de vapor del poro y los esfuerzos en el secado). Una característica de un DCCA efectivo es que debe poderse remover durante el secado sin producir residuos que sean sensibles a la humedad [46].

La formamida (NH_2CHO) reemplaza la mitad del disolvente y logra su cometido de reducir fracturas en el material. Sin embargo, es un aditivo que es difícil de remover con el calentamiento.

El ácido oxálico es otro DCCA que produce una distribución estrecha de tamaño de poro. Es posible remover este material mediante el calentamiento.

Un tipo distinto de DCCA es la glicerina. Algunos investigadores [38] han encontrado que su uso reduce las fracturas en geles de alúmina y compuestos con matrices de alúmina. La molécula tiene tres grupos hidroxilos, que se adsorben fuertemente a la superficie del gel y reducen la presión capilar de dos maneras:

- Formando una película sobre la superficie, reduciendo el ángulo de contacto

- Debido a su baja presión de vapor, no se evapora fácilmente así que será retenida en los poros más pequeños.
- La glicerina se elimina mediante el calentamiento.

II.3 EL SISTEMA ALUMINA

II.3.1 ALUMINAS AMORFAS

- **Gel alúminas o alúminas gelatinosas.**

El término gel alúmina cubre una variedad amplia de sistemas de dos fases, en los cuales el hidróxido u oxihidróxido de aluminio coloidal es la fase sólida predominante. La segunda fase puede ser agua, una mezcla de agua y 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 ordenamiento estructural varía ya que pueden obtenerse desde productos amorfos hasta productos con cristalinidad definida [47].

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.

- **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, llamado pseudoboehmita, boehmita gelatinosa o boehmita pobremente cristalizada. Estos términos 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 de distancia 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tettenhorst y Hoffmann [48] 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 entre las capas octaedrales. Hsu [49] consideró que la pseudoboehmita era una boehmita parcialmente deshidratada, mientras Pierre y Uhlmann [50] supusieron una intercalación de agua al azar. La divergencia en las interpretaciones es significativa si uno supone que se trata de una fase estructural, estequiométrica y termodinámicamente definida. En la actualidad el término pseudoboehmita se refiere a los compuestos de Al^{3+} pobremente cristalizados de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (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 [51].

- Fases cristalinas de la alúmina.

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.

Las variantes cristalinas de la alúmina son, generalmente, clasificadas como iónicas [47]. 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-} y $(\text{OH})^-$, 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.

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 2.3. En el otro empaquetamiento los átomos de la tercera capa se colocan ya no directamente encima de los de la primero sino en una tercera gama de posiciones como se ilustra en la figura 2.2, 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.

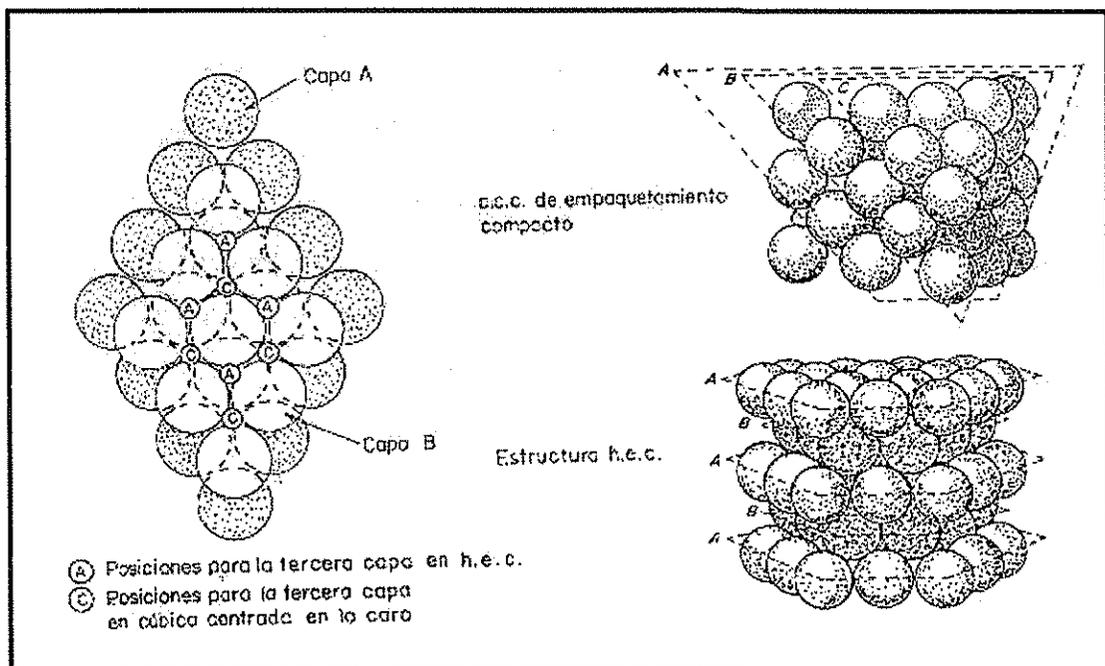


Figura 2.3 Arreglos de capas de empaquetamiento compacto en las redes cúbica centrada en la cara y hexagonal compacta.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las estructuras de la alúmina se pueden dividir en los siguientes grupos:

Trihidróxidos de aluminio. Estos compuestos se caracterizan por poseer en sus estructuras capas dobles de hidroxilos y aluminio en capas adyacentes. Los trihidróxidos más importantes son la gibbsita, la bayerita (que es un material que no forma monocristales bien definidos) y la nordstrandita.

Oxohidróxidos de aluminio. Los materiales representativos son la boehmita y la diáspora.

Oxidos de aluminio. Comprende las alúminas activadas o de transición que son una serie de formas no equilibradas de óxidos de aluminio parcialmente hidrolizados. La composición química puede ser representada por $\text{Al}_2\text{O}_{(3-x)}(\text{OH})_{2x}$ 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. Ejemplos de estas alúminas son la gamma alúmina, la alfa alúmina, delta alúmina, eta alúmina, theta alúmina, chi alúmina, kappa alúmina e iota alúmina. En la figura 2.4 se muestra la secuencia de descomposición de diversos hidratos precursores y se indican las temperaturas aproximadas a las cuales se obtienen las formas activadas [47]. El diagrama también muestra los intervalos generales en los cuales están presentes las formas de transición, pero no debe ser considerado un "diagrama de fases", puesto que dentro de una partícula de hidróxido descompuesto pueden estar presentes simultáneamente más de una fase.

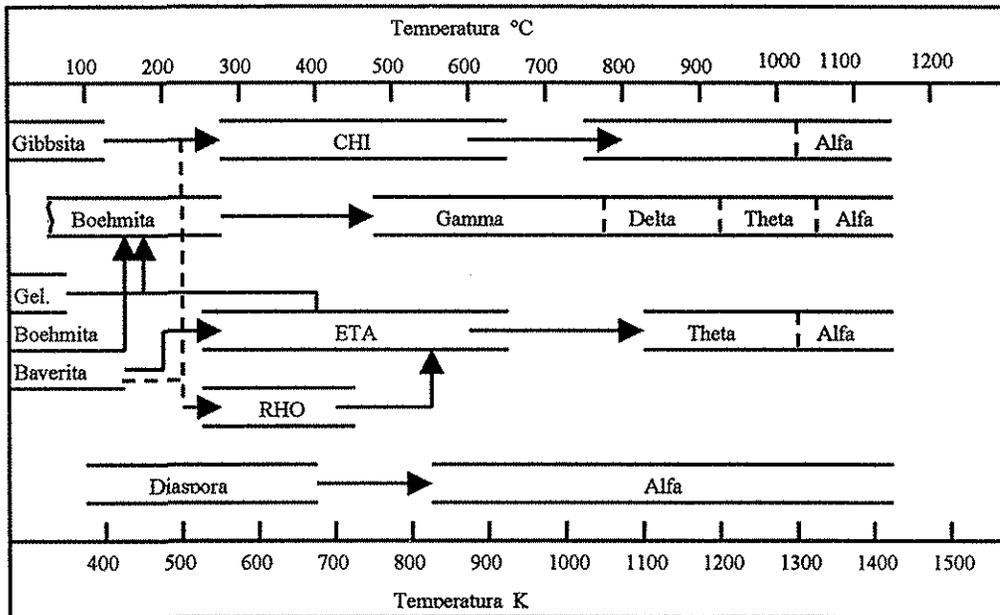


Figura 2.4 Secuencia de transformación de trihidróxidos de aluminio a óxidos de aluminio $Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3$.

-Características de síntesis.

La síntesis de materiales a base de alúmina por las rutas sol-gel ha sido muy estudiada en las últimas tres décadas debido a la importancia tecnológica de estos materiales y a la gran flexibilidad que ofrecen las técnicas de síntesis a bajas temperaturas [12-35]. La alúmina es uno de los óxidos con mayor número de aplicaciones ya que puede ser usada en la fabricación de cerámicas, refractarios, abrasivos, papel, productos medicinales, catalizadores, etc.

Este óxido puede ser obtenido en diferentes formas cristalinas en función de la temperatura. De todas las estructuras de transición encontradas en el proceso de estabilización térmica, las variedades gamma (γ) y eta (η) que tienen un ordenamiento semejante, son las que presentan las propiedades más convenientes para actuar como catalizadores. La actividad catalítica de la alúmina

varía drásticamente con la forma de preparación, por lo tanto un conocimiento más completo de las propiedades de los hidróxidos precursores es fundamental para obtener un soporte adecuado.

Por el método sol-gel se obtienen materiales con grupos OH que le dan un carácter ácido a la alúmina. Peri [52] propone que cuando la alúmina se deshidrata se forman pares de sitios ácidos-base con los iones de aluminio y oxígeno. Estos sitios pueden ser neutralizados con ácidos o bases.

Los alcóxidos de aluminio que se emplean como precursores en la síntesis de alúmina por el método sol-gel, se hidrolizan fácilmente con el agua. Generalmente se tiene como resultado monohidróxido de aluminio, $\text{AlO}(\text{OH})$ tipo boehmita y trihidróxidos tipo bayerita o gibsitita, estos últimos en menor cantidad.

En el proceso sol-gel, los alcóxidos de aluminio (v.g. isopropóxido y el sec-butóxido de aluminio) son muy usados para la preparación del precursor. A pesar de que los procesos de síntesis varían, los métodos pueden ser divididos en dos tipos. El primer tipo que fue desarrollado en los 70's, involucra la hidrólisis de alcóxidos de aluminio en un exceso de agua y una peptización/acidificación posterior en soluciones ácidas [12-15]. El segundo tipo de método, utiliza agentes quelantes y ayudas para el control de las velocidades de hidrólisis y condensación y muestra una gran flexibilidad para producir alúminas con las propiedades fisicoquímicas deseadas [37].

El uso de agentes quelantes no solo controla las velocidades de hidrólisis y condensación sino también determina las propiedades finales de porosidad de los materiales de alúmina. Durante los tratamientos térmicos posteriores a la síntesis ocurren reacciones químicas entre los cationes metálicos y los agentes de acomplejamiento.

CAPITULO III
**ESTUDIO
EXPERIMENTAL**

III. ESTUDIO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirán las técnicas de síntesis de los materiales ortofosfato de aluminio por el método de precipitación y precipitación forzada así como de la alúmina fosfatada por el método sol-gel vía alcóxidos con y sin el uso de un aditivo de control de secado (glicerina). Se plantean para cada material, las técnicas experimentales para su caracterización.

III.1 SINTESIS DEL ORTOFOSFATO DE ALUMINIO POR EL METODO DE PRECIPITACION.

Esta parte del estudio experimental está basado en el proceso de obtención del ortofosfato de aluminio reportado en la literatura [10-11], como un material con potencial para sustituir al dióxido de titanio. Los autores de los artículos sobre el ortofosfato de aluminio concluyeron que se obtienen partículas amorfas que pueden ser transformadas en materiales dispersores de luz mediante el tratamiento térmico o bien sin tratamiento térmico durante el proceso de secado en películas poliméricas. Ellos encontraron que el ortofosfato de aluminio sin tratamiento térmico puede llegar a substituir hasta un 80% en volumen al dióxido de titanio cuando lo emplean para formular pinturas con polímeros vinílicos y que el efecto más interesante en dispersión de luz lo obtienen cuando usan en la formulación un látex estirén-acrílico.

El objetivo de este trabajo fue estudiar las interrelaciones entre la estructura, las propiedades y el desempeño de estas partículas inorgánicas a manera de explicar los mecanismos a nivel fundamental de las variables, condiciones y fenómenos físicos que controlan las etapas de formación de poros de éste material. En todos los trabajos que se han reportado en la literatura [2-11], incluyendo el de esta tesis se pretende producir materiales con huecos de aire de un tamaño óptimo para maximizar la dispersión de luz de los mismos.

III.1.1 Materiales.

Los materiales usados, fueron los siguientes: agua destilada, alcohol etílico grado absoluto $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (Baker, 99.9%), nitrato de aluminio nonahidratado

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 97.4%), hidróxido de amonio NH_4OH (Baker, 30%), fosfato monobásico de sodio NaH_2PO_4 (Aldrich, 99.8%).

III.1.2 Procedimiento Experimental.

Se llevó a cabo la síntesis de ortofosfatos de aluminio, siguiendo los pasos señalados en la tesis y el artículo de Masumi Beppu M., Galembeck, F, et. al [10-11]. En nuestro caso se prepararon sólo dos experimentos: la muestra 3 y 7 del plan factorial propuesto por M. Beppu et.al. [10-11], por ser las muestras con mayor rendimiento.

Los materiales fueron sintetizados junto con sus duplicados. Se utilizó una cantidad mayor de hidróxido de amonio que el recomendado en la literatura porque no era suficiente para obtener el pH de reacción requerido.

Los fosfatos de aluminio fueron preparados de diferente forma y los niveles de concentración usados se reportan en la tabla 3.1

Para la muestra 3: se prepararon 100 ml de una solución acuosa 0.5 M de nitrato de aluminio nohidratado, 100 ml de fosfato monobásico de sodio 3 M y 100 ml de una solución de hidróxido de amonio 4 M.

Para la muestra 7: se prepararon las mismas concentraciones de las sales salvo la solución del hidróxido de amonio cuya concentración fue en este caso 6 M.

Tabla 3.1 Plan factorial para preparar el ortofosfato de aluminio. Datos reportados por Beppu M. et. al. [10-11]

Identificación de las muestras	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (M)	NaH_2PO_4 (M)	NH_4OH (M)
1	0.5	1.5	2
2	1	1.5	2
3	0.5	3	2
4	1.0	3	2
5	0.5	1.5	4
6	1.0	1.5	4
7	0.5	3	4
8	1.0	3	4

Los pasos que se siguieron para la preparación de los ortofosfatos de aluminio fueron:

- 1.- Se colocaron 30 ml de cada uno de los reactivos en los embudos de separación para iniciar dosificación.
 - 2.- Se colocaron 30 ml de agua dentro del reactor como nivel inicial, para que el agitador mecánico pudiera mover un mínimo de líquido y así ayudar a una mejor incorporación de los materiales.
 - 3.- Se inició la dosificación durante 15-17 mins, de los tres reactivos a una velocidad de adición fija de los reactivos, a temperatura ambiente, presión atmosférica y con una agitación de 120 rpm.
 - 4.- Al finalizar la adición se formó un precipitado de gel de fosfato de aluminio, al cual se le dió un tiempo de maduración dentro del reactor con agitación de 30 minutos.
 - 5.- Se centrifugó el precipitado a 2000 rpm por 5 minutos.
 - 6.- Se lavó con 50 ml de agua destilada y se volvió a centrifugar a 2000 rpm por 5 minutos.
 - 7.- Se lavó con 50 ml de una solución de agua-etanol (1:1 v/v) y se volvió a centrifugar a las mismas condiciones. Esto se repitió tres veces para remover los iones nitrato del producto.
 - 8.- Se transfirió el producto a cajas de petri para ser secado a 120° C por 5 horas
- Los materiales obtenidos fueron los que se presentan en la tabla 3.2

Tabla 3.2 Materiales obtenidos por el método de precipitación.

Muestra	Al(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O (moles/l)	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O (moles/l)	NH ₄ OH (moles/l)	PH	Temperatura (°C)	Cantidad producto (g)	Cantidad agua adicionada (ml)
ALFO-1	0.05	3	4	8	22	2.08	150
ALFO-1 (DUP)	0.05	3	4	8	22	2.07	150
ALFO-2	0.05	3	6	9	22	1.53	150
ALFO-2 (DUP)	0.05	3	6	9	22	1.62	150

III.2 SINTESIS DEL ORTOFOSFATO DE ALUMINIO POR EL METODO DE PRECIPITACION FORZADA (AGLOMERACION).

Una segunda parte del estudio del ortofosfato de aluminio fue llevada a cabo con el fin de forzar a las partículas a aglomerarse sin una orientación definida de tal forma que se lograra incrementar el tamaño de los huecos de aire entre las partículas.

El objetivo fue evaluar el efecto del pH sobre el tamaño de poro en estos materiales.

III.2. 1 Materiales.

Los materiales usados fueron los mismos que en III.1.1, excepto que para forzar la aglomeración de las partículas se usó ácido nítrico concentrado HNO_3 (Baker, 99%)

III.2.2 Procedimiento Experimental.

Para promover la aglomeración se partió siguiendo el mismo procedimiento que fue descrito anteriormente en III.1.2, salvo que antes de centrifugar se dividió el material en cuatro partes a las cuales se les agregó ácido nítrico concentrado hasta obtener productos con pH de 2, 4, 6 y 8, respectivamente. La adición repentina del ácido es para tratar de que las partículas se aglomeren rápidamente para formar huecos entre ellas de mayor tamaño (200 nanómetros).

Los materiales obtenidos y las condiciones de preparación son mostrados en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Materiales preparados por el método de precipitación forzada (aglomeración).

Muestra	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (moles/l)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (moles/l)	NH_4OH (moles/l)	pH	Cantidad agua adicionada (ml)
ALFO-5 pH2	0.05	3	4	2	20
ALFO-5 pH4	0.05	3	4	4	20
ALFO-5 pH6	0.05	3	4	6	20
ALFO-5 pH8	0.05	3	4	8	20
ALFO-6 pH2	0.05	3	4	2	20
ALFO-6 pH4	0.05	3	4	2	20
ALFO-6 pH6	0.05	3	4	2	20
ALFO-6 pH8	0.05	3	4	2	20
ALFO-7-PH2	0.05	3	4	2	20
ALFO-7 pH4	0.05	3	4	2	20
ALFO7 pH6	0.05	3	4	2	20
ALFO7 pH8	0.05	3	4	2	20

En la Figura 3.1, se presenta un diagrama de flujo general que describe los pasos de la síntesis de los ortofosfatos de aluminio por el método de precipitación, incluyendo el de precipitación forzada (aglomeración).

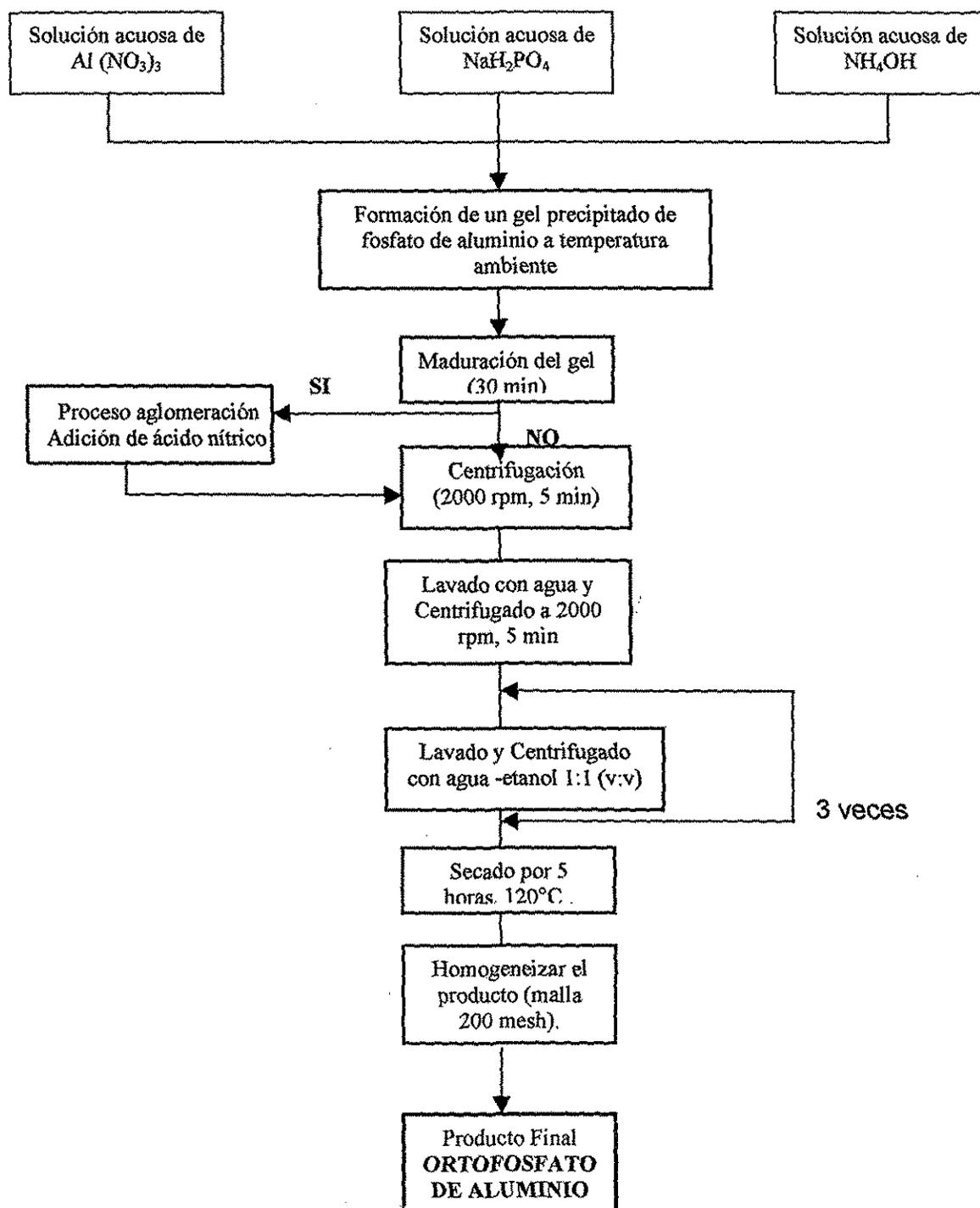


Figura 3.1 Esquema general de síntesis de los ortofosfatos de aluminio por el método de precipitación, incluyendo el método de precipitación forzada (aglomeración).

III.3 SINTESIS DE ALÚMINA FOSFATADA SIN ADITIVO POR EL METODO DE ALCÓXIDOS.

Esta es una ruta alternativa basada en el proceso sol-gel para obtener alúminas fosfatadas con tamaño de poro controlado. Nuestro interés es producir partículas con una fracción de volumen ocupada por huecos de aire muy grande, independientemente de que el tamaño de los huecos sea pequeño. En este caso aunque el tamaño de poro dispersa poco, el conjunto de ellos forman una partícula con un índice de refracción efectivo menor al del compuesto utilizado. Si la fracción de volumen es muy elevada, el índice de refracción efectivo de la partícula será cercano al del aire.

III.3.1 Materiales.

Los materiales usados, fueron los siguientes: ácido fosfórico, H_3PO_4 (Baker, 85-87%), agua destilada, alcohol etílico grado absoluto CH_3-CH_2-OH (Baker, 99.9%), trisecbutóxido de aluminio, TBA (Aldrich, 97%), hidróxido de amonio NH_4OH (Baker, 30%).

III. 3.2 Procedimiento experimental.

Las alúminas fosfatadas sin aditivos se prepararon como a continuación se describe: Se preparó 25 ml de una solución de ácido fosfórico, H_3PO_4 al 0.01M en agua destilada para adicionarse gota a gota al matraz de reacción (que contiene 70 ml de alcohol etílico grado absoluto y agua destilada en reflujo) junto con la dosificación de 15.76 ml de trisecbutóxido de aluminio, TSBA, durante una hora a 65°C. Durante y una vez concluída la adición del alcóxido, se ajusta el pH con ácido fosfórico y/o hidróxido de amonio NH_4OH , de acuerdo al pH que se requiere mantener durante las etapas de formación del gel. La hidrólisis y condensación se llevó a cabo a 65°C durante cuatro días. Los materiales obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 3.4 Materiales sintetizados por el método de alcóxidos, proceso sol-gel, sin aditivos de control de secado (DCCA).

Identificación de la muestra	Catalizador adicionado	pH final	Relación molar: TBA/glicerina	Relación molar: TBA/ETOH	Relación molar: TBA/H ₂ O
Al ₂ O ₃ -pH3- H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ (0.01 M)	3	-	1:20	1:30
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-I	H ₃ PO ₄ (0.01 M)	9	-	1:20	1:30
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-II	H ₃ PO ₄ (0.01 M)	9	-	1:20	1:30
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-III	H ₃ PO ₄ (0.01 M)	9	-	1:20	1:60
Al ₂ O ₃ -pH10- NH ₄ OH-II	H ₃ PO ₄ (0.01 M)	10	-	1:20	1:30

Nota: El término Al₂O₃ dentro de la identificación de las muestras es simplemente nomenclatura general que designa cualquier tipo de oxi-hidróxido de aluminio.

A continuación se presenta un diagrama de flujo general, que describe los pasos de la síntesis de las alúminas fosfatadas sin aditivo por el método sol-gel vía alcóxidos, en la Figura 3.2

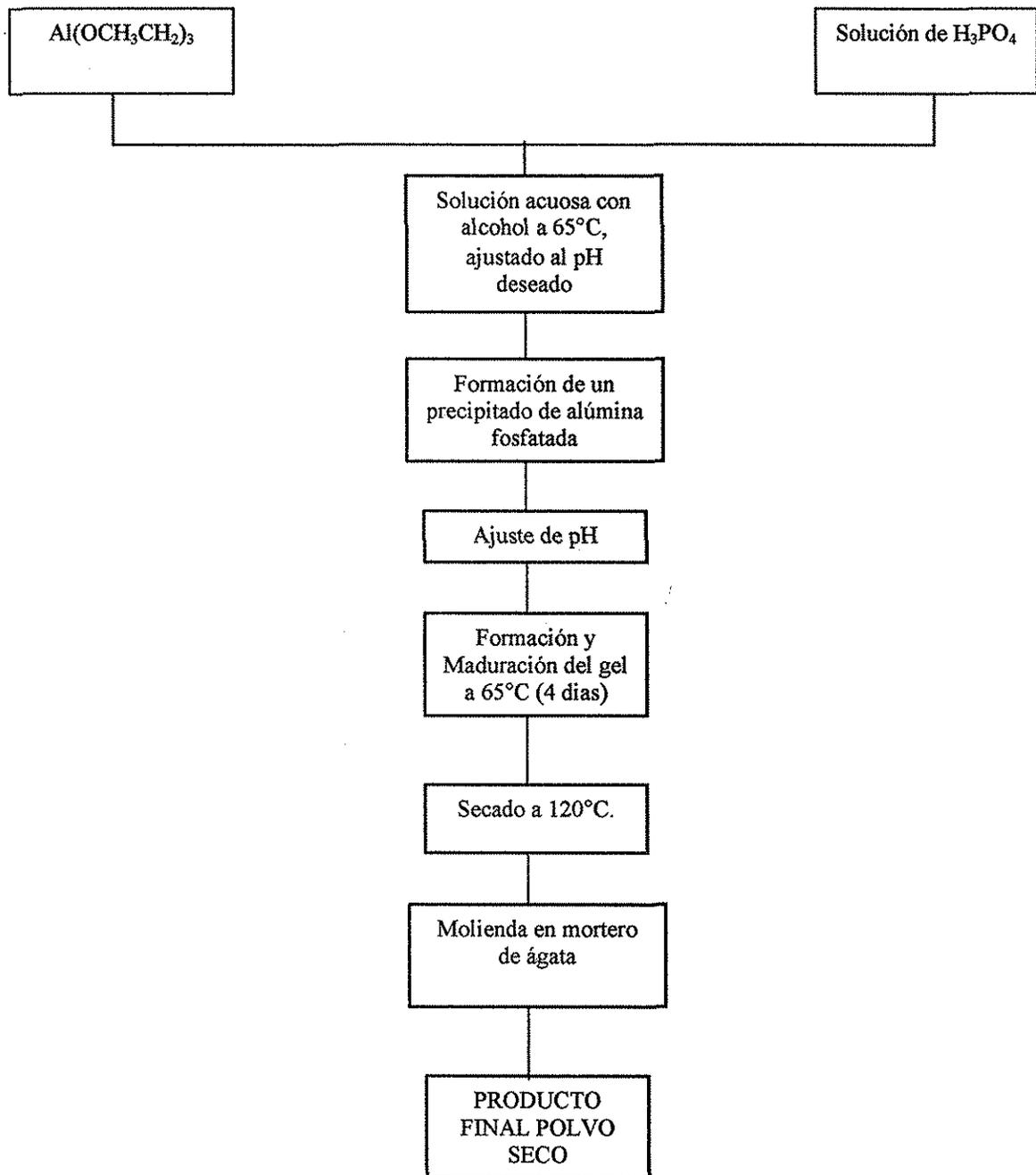


Figura 3.2 Esquema general de síntesis de alúminas fosfatada por el método de alcóxidos sol-gel.

III.4 SINTESIS DE ALÚMINA FOSFATADA POR EL METODO DE ALCOXIDOS, USANDO ADITIVO DE CONTROL DE SECADO (DCCA).

Esta segunda parte del estudio de alúminas fosfatadas fue llevada a cabo para obtener distribuciones de tamaño de poro estrechas, incrementando al mismo tiempo la cantidad de poros dentro de la partícula.

El objetivo fue estudiar el efecto de una aditivo de control de secado sobre el tamaño de poro en estos materiales.

III.4.1 Materiales.

Los materiales usados fueron los mismos que en III.3.1, excepto que el ácido fosfórico se sustituyó por fosfato monobásico de sodio NaH_2PO_4 (Aldrich, 99.8%). Adicionalmente se usó glicerina (Aldrich, 99.5%), como aditivo de control de secado y terbutanol (CH_3)₃COH (Baker, 99.6%).

III.4.2 Procedimiento Experimental.

Muestras de alúmina con glicerina se prepararon usando 4.4 ml de glicerina (1:1 mol) respecto al alcóxido (15.76 ml) como un agente de impregnación para intentar modificar el tamaño de poro. Se sustituyó el ácido fosfórico por 50 ml del fosfato monobásico de sodio NaH_2PO_4 al 0.045M y en dos de los experimentos se sustituyeron 70.07 ml de etanol por 88.95 g de alcohol terbutílico.

Las muestras fueron etiquetadas de la siguiente forma:

Tabla 3.5 Alúmina fosfatada con aditivo de control de secado (DCCA) obtenida vía sol-gel.

Identificación de la muestra	Catalizador adicionado	pH final	Relación molar: TBA/glicerina	Relación molar: TBA/Alcohol	Relación molar: TBA/H ₂ O
Al ₂ O ₃ -pH10-Glicerina-NaH ₂ PO ₄	NaH ₂ PO ₄ 0.045M	10	1:1	1:20 Etanol	1:50
Al ₂ O ₃ -pH10-Glicerina-NaH ₂ PO ₄ -terbutanol	NaH ₂ PO ₄ 0.045M	10	1:1	1:20 Terbutanol	1:50

En la Figura 3.3, se presenta un diagrama de flujo general, de la síntesis de las alúminas fosfatadas con DCCA vía alcóxidos sol-gel.

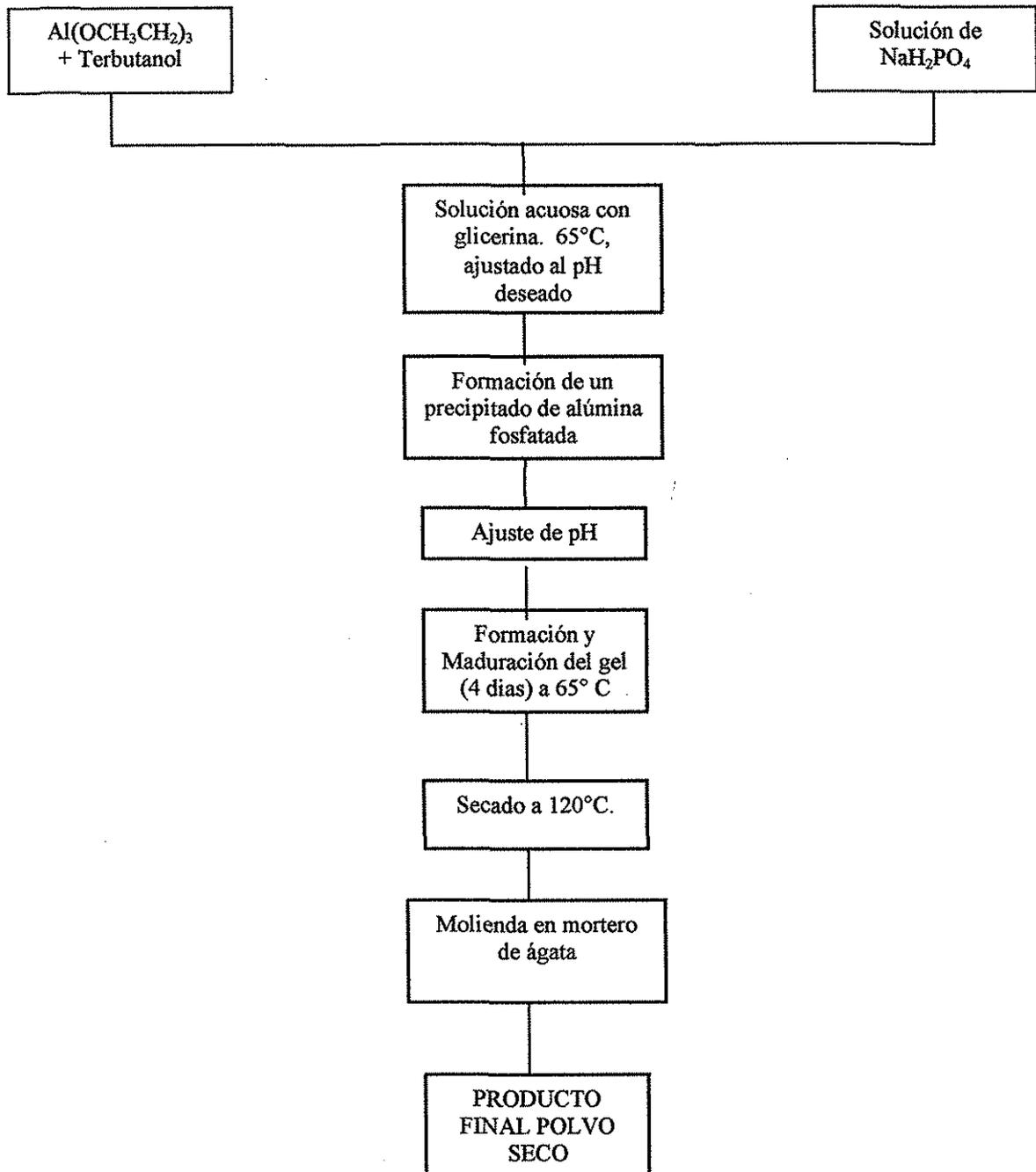


Figura 3.3 Esquema general de síntesis de alúminas fosfatadas con aditivo por el método de alcóxidos vía sol-gel.

III.5 CARACTERIZACION DE MATERIALES.

En esta sección se describen los métodos de caracterización empleados para cada una de las rutas trabajadas descritas anteriormente en este capítulo. En la caracterización de los materiales se utilizaron los siguientes métodos: análisis químico de los elementos (Al, P y Na), espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Sólo en el caso de las alúminas fosfatadas fueron usadas técnicas adicionales como adsorción física de nitrógeno (BET) y resonancia magnética de ^{27}Al (RMN).

III.5.1 Análisis químico de los elementos. La determinación del contenido de fósforo se realizó mediante la técnica de cuantificación de pentóxidos. El sodio y el fósforo fueron cuantificados por el método de espectrofotometría de emisión atómica de plasma por inducción acoplada (ICP-AES).

- **Método cuantificación de pentóxidos (P_2O_5).** Se basa en la precipitación del fosfato como fosfomolibdato de quinolina, el cual se separa y se filtra. El precipitado es secado y determinado gravimétricamente. El rango de determinación es de 5 a 25 mg de P_2O_5 . Con éste método se obtiene la cantidad de P_2O_5 en la muestra, el cálculo incluye la prueba de un blanco de reactivos y un material estándar (roca fosfórica) [53].

El cálculo para obtener el porcentaje de P_2O_5 en base húmeda es:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{(\text{Peso}_{\text{precipitado}} - \text{Peso}_{\text{precipitado del blanco}}) \times \text{meq} \times V_{\text{solución}} \times 100}{\text{Peso}_{\text{muestra}} \times V_{\text{alícuota}}} \quad (3.1)$$

Donde meq son los miliequivalentes de P_2O_5 , $V_{\text{solución}}$ es el volumen de la solución preparada y $V_{\text{alícuota}}$ es el volumen de alícuota por ser titulada.

- **Método de plasma inductivamente acoplado** para la determinación de sodio y aluminio. En éste método, se prepara una curva de calibración con un estándar multielementos, conteniendo los elementos que nos interesa cuantificar, éste se disuelve en una solución de 3 mililitros (3 ml) de ácido clorhídrico y 1 ml de ácido nítrico concentrado y se afora hasta 50 ml. Se nebuliza la solución dentro del equipo y se excitan los átomos dando lugar a la liberación de energía al pasar los electrones del elemento del estado excitado al estado basal. La determinación de la muestra sigue los pasos anteriormente explicados para el estándar y se reporta la concentración en partes por millón. El equipo utilizado fue un Varian modelo Vista 2000. Se usó flama de argón altamente ionizado y la temperatura de proceso fue 6000 °C [53].

III.5.2 Adsorción de nitrógeno.

- **Cálculo del área superficial BET.**

De acuerdo con la teoría de Brunauer, Emmet y Teller (BET) [54], el volumen adsorbido de un gas V a la presión P está dado por:

$$\frac{1}{V((P_0/P)-1)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} (P/P_0) \quad (3.2)$$

donde V_m es el volumen de gas necesario para formar una monocapa adsorbida, P_0 es la presión de vapor y C es la constante BET que relaciona la energía de adsorción en la primera capa adsorbida.

Si se grafica $1/V((P_0/P)-1)$ versus P/P_0 la ecuación 3.2 indica que es una recta con pendiente $B = (C-1)/V_m C$, y ordenada al origen $A = 1/V_m C$. De éstas últimas podemos calcular el valor de C y de V_m .

Para obtener el área superficial de la muestra en unidades de m^2/g , ésta se calcula de acuerdo con la siguiente expresión:

$$A_{ST} = \frac{V_m N_A A_{CS}}{M} \quad (3.3)$$



donde: N_A es el número de Avogadro 6.023×10^{23} , M es el peso molecular del gas empleado, A_{CS} es la sección transversal de las moléculas de gas. Para el nitrógeno $A_{CS} = 16.2 \text{ \AA}^2$, a una temperatura de 77 K para una monocapa de N_2 con empacamiento hexagonal compacto.

- **Cálculo del volumen total de poro.**

El valor del volumen del gas adsorbido, V se convierte a volumen de gas líquido a condiciones STP. Este volumen de gas adsorbido se toma de la isoterma de adsorción en la región de saturación, y se relaciona con el volumen que ocupa una monocapa del gas, mediante la siguiente expresión:

$$V_{N_2 \text{ liquido}} = \frac{P V V_m}{RT} \quad (3.4)$$

Donde P es la presión atmosférica, R es la constante de los gases en unidades $8.314 \times 10^7 \text{ erg/mol K}$, T es la temperatura de 273 K.

- **Cálculo de la distribución de tamaños de poro (método BJH)**

Para aplicar este método, los cálculos involucran tomar en cuenta los resultados obtenidos para la curva de desorción en la isoterma de adsorción. Se considera que se inicia cuando todos los poros están llenos, esto sucede alrededor del 99.5% de la presión relativa ($P/P_0 = 0.995$). Conforme se baja por la curva de desorción el volumen de gas convertido a volumen de líquido, es menor, representando el volumen que ocupan de los poros vacíos en cada etapa. Este volumen de poros vacíos en cada etapa presenta dependencia con la suma de dos radios, el radio de kelvin r_k y el radio t , que representa el espesor de la capa adsorbida que permanece en las paredes del poro.

Usando la ecuación de Kelvin, se calcula el radio de Kelvin en el cual la condensación ocurre

$$r_k = \frac{-2 \gamma v}{RT \ln(P/P_0)} \quad (3.5)$$

donde γ es la tensión superficial del gas usado, v es su volumen molar, R es la constante universal de los gases que en este caso, tiene un valor de 8.314×10^7 erg/mol K y T es la temperatura a la cual el gas se encuentra en estado líquido. Para el caso del gas N_2 el valor de γ es 8.85 ergs/cm² a una temperatura de 77 K, el volumen molar es 34.7 cm³/mol. Substituyendo estos valores, la ecuación 3.5 toma la siguiente forma:

$$r_K = \frac{4.15}{\log(P/P_0)} \quad (3.6)$$

Mientras que el radio de espesor t , se calcula mediante la ecuación de Harkins-Jura:

$$t = [13.99 / (0.034 \log_{10}(P/P_0))]^{1/2} \quad (3.7)$$

Una vez que se tienen los radios de kelvin y el espesor, se puede obtener el radio final en cada etapa de la desorción, graficando la derivada de presión con respecto a la derivada del radio versus el radio obtenemos la distribución de tamaños de poros.

-Preparación de las muestras y caracterización.

Antes de la determinación del área superficial, las muestras se sometieron a condiciones de vacío para eliminar el agua fisisorbida, aire o cualquier otro material dentro de los poros, durante 12 horas a una temperatura de 350°C .

La medición del área superficial específica se realizó siguiendo el método de BET. Se llevó a cabo una adsorción física de nitrógeno a -196°C a presiones relativas (P/P_0) entre 0.02 y 0.998 con un equipo Autosorb-3B de Quanta Chrome a 350°C . Las áreas superficiales fueron obtenidas de cinco puntos de los datos de adsorción en el rango de presiones relativas 0.02 a 0.30. Para la determinación del diámetro de poro promedio, se analizaron las isothermas de adsorción y desorción por el método BJH.

III.5.2 Espectroscopía infrarroja FTIR.

Es una técnica no destructiva, que indica la estructura molecular de un compuesto. El espectro infrarrojo de un compuesto es básicamente el conjunto de bandas de absorción de grupos funcionales específicos en esa región del espectro electromagnético [55].

La región de infrarrojo medio o fundamental está comprendido en la región de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} que es la región más importante porque es donde aparecen las bandas de absorción debidas a los modos vibracionales de las moléculas. La frecuencia del modo asociado a un grupo, se mantiene casi constante para distintos compuestos, debido a que las constantes de fuerza de ciertos enlaces se mantienen prácticamente iguales al pasar de unas moléculas a otras. Es así como podemos obtener información sobre los enlaces metal-oxígeno, compuestos orgánicos y otros grupos funcionales.

-Preparación de las muestras y caracterización.

Los sólidos secos y frescos fueron caracterizados de forma cualitativa, en un espectrofotómetro Paragon 1000 de Perkin Elmer. El sólido se mezcló con KBr anhidro en una proporción 90/10 por ciento en peso y se le aplicó presión de 1100 lb/pulg^2 hasta formar una pastilla transparente. La región de medición fue en el intervalo de número de onda de 4400 - 400 cm^{-1} . Los resultados se muestran en el capítulo IV y V.

III.5.4 Dispersión de rayos-X a ángulo grande (WAXS).

Se sabe que de acuerdo a las disposiciones de planos de los átomos se tiene lugar a las estructuras de la materia, las cuales dependiendo del grado de orden (periodicidad de las distancias relativas) pueden ser completamente cristalinas, de baja cristalinidad o no cristalinas. A pesar de que tales estructuras no corresponden al ordenamiento y la periodicidad puntual de una definición matemática, existe toda una teoría para el procesamiento de los datos obtenidos con WAXS y la interpretación de tales estructuras [56]. En general, la relación

entre las dimensiones del ordenamiento de la materia y el ángulo de la intensidad dispersada, está dada por la Ley de Bragg:

$$n \lambda = 2D \text{ sen } \theta \quad (3.8)$$

n es el orden de difracción (generalmente 1), λ es la longitud de onda de la radiación X, y D es la distancia entre los planos cristalinos. La reciprocidad entre D y el ángulo de dispersion θ , ($D = n \lambda / 2 \text{ sen } \theta$) da como consecuencia que para la mayoría de los materiales cristalinos, la intensidad dispersada se obtiene en un intervalo de 2θ de 1° a 120° . D es del orden de 1 a 50 Å.

En el caso de materiales cristalinos, los rayos X son difractados por planos ordenados de átomos. La forma del patrón de difracción es la base para calcular los espaciamentos de la red y el tamaño de la celda unitaria del cristal.

La cristalinidad (X_c) se mide a partir de la expresión:

$$X_c = \frac{\text{Area de picos}}{\text{Area de picos} + \text{Area del halo difuso}} \quad (3.9)$$

-Preparación de las muestras y caracterización.

Los difractogramas fueron realizados a temperatura ambiente, usando el método de polvos (Debye-Scherrer) soportados en una lámina de vidrio, con un difractómetro Siemens D500, equipado con un monocromador de grafito, radiación K_α de cobre usando un filtro de níquel, generada a 30 kV y 20 mA, con una velocidad de barrido de 2° por minuto.

III.5.5 Microscopía óptica.

Se observaron las partículas usando un microscopio Olympus CBA-K, con luz transmitida y el objetivo 5x. Las muestras se dispersaron en agua y se homogeneizaron durante 5 minutos, utilizando un baño ultrasónico.

III.5.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para determinar la morfología de los materiales se empleó un microscopio electrónico de barrido marca Zeiss, Modelo DSM 940 (30 kV). Se prepararon las muestras dispersándolas en alcohol isopropílico, se colocó una porción líquida y se dejó secar a temperatura ambiente hasta formar una capa fina de polvo del material sobre un porta muestra y se recubrió posteriormente con una capa de oro.

III.5.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Este equipo permite observar la forma de la partícula, las estructuras superficiales e internas de los materiales, el tamaño de la partícula, la estructura cristalina. Como se trata de observaciones a través de electrones transmitidos por la muestra, este tipo de microscopía permite hacer observaciones sobre estructuras pequeñas (con una resolución en nanómetros) y también sobre el interior de las partículas.

-Preparación de las muestras.

Para el análisis se usó un microscopio Leo EM-910 operado a 120 kV, con una densidad de corriente del haz de $0.5-5 \text{ A/cm}^2$. Se usaron dos métodos de preparación de muestras:

En el primero, se dispersaron los polvos en alcohol isopropílico y se homogeneizaron durante 5 minutos en un baño ultrasónico. Posteriormente se colocaron gotas de la dispersión sobre rejillas de cobre cubiertas con película de colodión y se recubrieron con carbono.

En el segundo método, aplicado sólo para las alúminas fosfatadas, se embebieron las partículas de alúminas fosfatadas en resina epoxi (Epon 12), y se

secaron a 60°C durante 24 horas para endurecer la resina. Posteriormente la resina se colocó en un microtomo en condiciones criogénicas (-120°C en nitrógeno líquido) para realizar los cortes. El espesor de los cortes microtomados fueron de 60 y 80 nm. Estos cortes fueron colocados sobre una rejilla de cobre y posteriormente recubiertas con carbón en un equipo evaporador.

III.5.8 Dispersión de Luz a bajo ángulo.

Si se hace incidir un haz de luz sobre una partícula cuyo diámetro es comparable al de la longitud de onda de la luz incidente, ésta esparcirá la luz de manera tal de producir, a bajo ángulo, un patrón de difracción de anillos concéntricos cuya posición e intensidad están dados por la teoría de Mie.

Si ahora incidimos un haz sobre un conjunto de partículas esféricas de diferentes diámetros. El patrón de difracción observado será la superposición de los patrones individuales.

La distribución de tamaños se obtiene deconvolucionando el patrón observado. Todos los aparatos comerciales que usan ésta técnica suponen que las partículas son esféricas y, en consecuencia usan como kernel a la intensidad de la luz dispersada dada por la teoría de Mie para una esfera.

-Preparación de las muestras y caracterización.

Las muestras fueron caracterizadas en un equipo de dispersión de luz marca Horiba LA-910 con lámpara de He-Ne. Se usaron cinco minutos de sonicación y agitación en el equipo, la muestra se midió en una celda de vidrio.

III.5.9 Análisis térmico.

Es un grupo de técnicas que permite la detección y medición de los cambios en las propiedades físicas o químicas de una sustancia con respecto a la temperatura. En este trabajo se utilizaron dos técnicas:

(a) **Análisis termogravimétrico (TGA).** Es una técnica que permite medir cuantitativamente cualquier cambio de peso, esto es, puede relacionar datos de pérdida de peso con la temperatura debido a evaporación o descomposición de la

muestra [57, 58]. El análisis termogravimétrico presenta dos formas principales de operación: la termogravimetría estática o isotérmica, en la cual la masa de la muestra se registra como una función del tiempo a temperatura constante; y la termogravimetría dinámica, en la que la muestra se calienta en una forma programada.

La derivada de la curva de pérdida o ganancia de peso ayuda en la asignación más precisa de los cambios o transiciones que se llevan a cabo durante el análisis.

(b) Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los métodos calorimétricos pueden determinar directamente calores de transformación y calores específicos. El método de calorimetría diferencial de barrido determina la entalpía de los procesos, midiendo la diferencia de flujo de calor que se necesita para mantener a la misma temperatura la muestra y la referencia [58,59]. En esta técnica la muestra y el material de referencia son sometidos a un programa de calentamiento a temperatura controlada.

En este caso, la energía suministrada es equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición particular, un recuento de este balance de energía produce una medida calorimétrica directa de la energía de transición.

De los cambios de energía que ocurren en la muestra durante el calentamiento así como de los datos del área de los picos obtenemos la energía involucrada, en los capítulos IV y V se muestran los gráficos obtenidos.

Si la relación entre el aumento de temperatura y el incremento de calor es lineal, podemos hablar de que no ocurre una reacción, es decir, la muestra se calienta a la misma velocidad que el material de referencia. Si se presenta un pico en la dirección negativa de la curva base, estamos observando la presencia de una reacción endotérmica dado que el calor suministrado por la fuente es adsorbido en la reacción y parte de él es empleado para calentar la muestra (o en mantener la temperatura constante). Por lo que el calor total de adsorción de la muestra es mayor que el calor de adsorción del material de referencia.

Si el pico ahora se presenta en la dirección positiva de la curva base tenemos que la cantidad de calor suministrado por la fuente se suma a una cantidad de calor generada (reacción exotérmica) durante el proceso de reacción. El calor suministrado a la muestra es menor que el suministrado al material de referencia.

-Preparación de las muestras.

Para entender el comportamiento térmico de los geles, se realizaron mediciones de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

- La determinación de TGA fueron llevados a cabo en un equipo Dupont 2000 análisis térmico-TGA, se colocaron 6-13 mg de muestra de polvo en una charola de aluminio y fue calentada a una velocidad de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de flujo del gas de 100 ml/min. El programa de calentamiento se llevó a cabo desde 20°C hasta 900°C.

- La determinación de DSC se realizó en un equipo Dupont 2000 serie 910 calorímetro diferencial de barrido, se colocaron 6 mg de muestra de polvo en pastillas de aluminio selladas herméticamente. La muestra fue sometida a calentamiento desde una temperatura de equilibrio 30°C hasta 580°C. Con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de flujo del gas de 50 ml/min. El material de referencia fue α -alúmina.

3.5.10 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ^{27}Al

La resonancia magnética nuclear es una técnica espectroscópica que nos ayuda a obtener información acerca del ambiente químico de los elementos contenidos en un material [38,60]. El fundamento físico recae en las propiedades magnéticas del núcleo atómico ya que la interacción del momento magnético de un núcleo con un campo magnético externo produce un desdoblamiento del diagrama de nivel de energía nuclear. Esta separación de niveles de energía es proporcional a la fuerza del campo magnético de esta forma es posible obtener las señales de resonancia del núcleo magnético y cada tipo de núcleo está bien

caracterizado por su frecuencia de resonancia individual. La posición de resonancia de un núcleo en el espectro de RMN depende de su ambiente electrónico. En distintos ambientes químicos, las variaciones en la frecuencia de resonancia provienen del apantallamiento parcial del núcleo debido a la nube electrónica que los rodea. La densidad de esta nube varía con el número y la naturaleza de los átomos vecinos. Cada grupo de núcleos químicamente equivalentes están apantallados de diferentes maneras. La magnitud del campo efectivo H_{eff} que siente el núcleo puede ser expresado como sigue:

$$H_{\text{eff}} = H_0 (1 - \sigma) \quad (3.10)$$

Donde H_0 es el campo magnético aplicado, σ es una constante de apantallamiento adimensional y puede ser un número negativo o positivo.

De aquí que los átomos en varios sitios de la molécula son expandidos dentro de un espectro de acuerdo a los valores de sus parámetros de apantallamiento. Un campo o frecuencia de barrido provocará que los átomos en cada sitio particular entren en resonancia uno después del otro. Entre mayor sea el campo inducido por la pantalla (o escudo) de electrones circulando en el núcleo y se oponen al campo aplicado, mayor debe ser el campo aplicado para conseguir resonancia si el campo es variable o deberá ser menor la frecuencia de resonancia si la frecuencia es variada. Localizaciones específicas de las frecuencias de resonancia derivadas pueden ser usadas para caracterizar los vecinos de un núcleo dado. El valor de la constante de apantallamiento depende de varios factores entre ellos la hibridación y la electronegatividad de los grupos unidos al átomo que contiene el núcleo en estudio.

Debido a que los espectrómetros emplean diferentes fuerzas de campo, es deseable expresar la posición de resonancia en unidades de independientes del campo y con respecto a la resonancia de un compuesto de referencia. Para espectros de protones en medios no acuosos, el material de referencia es tetrametil silano, TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ cuya posición es asignada como 0.0 en la escala δ (deriva o desplazamiento químico). El TMS contiene 12 protones pero todos son químicamente equivalentes y dan una respuesta de pico sencillo.

La magnitud de la deriva o desplazamiento químico (δ) está expresado en partes por millón:

$$\delta = \frac{H_{\text{muestra}} - H_{\text{TMS}}}{\nu} \times 10^6 \quad (3.11)$$

donde H_{muestra} y H_{TMS} son la magnitud del campo efectivo que siente el núcleo en la muestra y el material de referencia respectivamente, ν es la frecuencia.

La técnica de RMN para el estado sólido de ángulo mágico de espín (MASNMR) se usa para obtener espectros con alta resolución de moléculas sólidas reduciendo los anchos de líneas de las señales.

En nuestras muestras nos interesó seguir la Resonancia Magnética Nuclear ^{27}Al . El equipo usado fue para evaluar sólidos, de la marca Bruker modelo ASX300. Los espectros de RMN para el estado sólido de ángulo mágico de espín del ^{27}Al fueron obtenidos a temperatura ambiente con una frecuencia de 9 KHz con un barrido -112 a 261 grados

III.6 EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE DISPERSION DE LUZ DE LAS PARTICULAS DE ORTOFOSFATO DE ALUMINIO EN UNA PINTURA.

En general una pintura está constituida principalmente por los siguientes componentes:

- Una matriz acuosa de partículas de polímero, llamada **látex**, que proporciona propiedades mecánicas a la película de pintura y sirve de soporte,
- a los **pigmentos** que son los materiales dispersores de la luz y los que dan el color a una formulación de pintura.
- Las **cargas inorgánicas** ayudan a mantener propiedades como poder cubriente y resistencia al lavado de la película de pintura.
- Los **aditivos** como agentes humectantes, agentes dispersantes, antiespumantes y espesantes que ayudan a una buena dispersión de los pigmentos y cargas.
- Los **cosolventes y agentes de coalescencia** que ayudan a que las partículas de polímero y las inorgánicas se acomoden durante el secado, de manera uniforme y plana sobre una superficie delgada.

Para obtener una pintura cuyos componentes estén distribuidos o dispersados adecuadamente, se necesitan realizar las siguientes etapas:

- **Etapas de empastado.** Esta etapa tiene como objetivo reducir el tamaño de los aglomerados de pigmentos y distribuirlos uniformemente en el medio de dispersión. En este paso se dispersan y se muelen los pigmentos y cargas en agua, con ayuda del agente humectante y una agitación mecánica adecuada. Para impedir que las partículas dispersadas se reaglomeren, se usan los agentes dispersantes que estabilizan las partículas
- **Etapas de ampliado.** El resto de los componentes es adicionado bajo una agitación no agresiva para evitar que el látex se desestabilice y se incorporan los pigmentos y cargas dispersados anteriormente.

III.6.1 Preparación y estudio de las propiedades ópticas de películas de pintura.

En una formulación de pintura un parámetro importante para caracterizar las películas de pintura seca es la concentración volumétrica de pigmento llamado PVC [61,62].

El PVC se calcula de la siguiente manera:

$$\text{PVC} = \frac{V_{\text{TP}} \times 100}{V_{\text{TP}} + V_{\text{vehículo}}} \quad (3.12)$$

donde V_{TP} es el volumen total de pigmentos y $V_{\text{vehículo}}$ es el volumen de vehículo, este volumen está constituido por el látex.

Para evaluar el desempeño de los ortofosfatos de aluminio en una pintura, se realizaron pruebas tomando como base la referencia de los artículos de Beppu [10-11, 63], donde se preparan pinturas con una concentración volumétrica de pigmento (PVC) del 20% y fijando éste, el volumen total de pigmentos se sustituye por las relaciones 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 y 0:100% en volumen de dióxido de titanio (rutilo) : ortofosfato de aluminio.

En esta tesis, se dividió la preparación de las películas de pintura en dos maneras:

-En la primera se quería tener una **curva base de dióxido de titanio**, así que en las relaciones donde se sustituye parte del dióxido de titanio por ortofosfato de aluminio, únicamente colocamos la cantidad de dióxido de titanio. El procedimiento se describe en la sección A.

-En la segunda preparación de películas de pintura, se sustituye la parte correspondiente al ortofosfato de aluminio y se compara con la curva base de dióxido de titanio, ver sección B.

Sección A. Preparación de las películas de látex de acetato de polivinilo conteniendo sólo dióxido de titanio (curva base).

Se determinaron la cantidad de sólidos del látex así como su densidad, teniéndose estos datos y fijando el PVC en 20%, despejamos de la ecuación (3.12) el volumen total de pigmentos (V_{TP}).

$$V_{TP} = \frac{V_{vehículo}}{4} \quad (3.13)$$

$V_{vehículo}$ puede ser conocida mediante la siguiente ecuación:

$$V_{vehículo} = \frac{\text{masa del vehículo}}{\text{densidad del vehículo}} \quad (3.14)$$

como volumen total de pigmentos es la suma del volumen de dióxido de titanio y el volumen de ortofosfato de aluminio, la cantidad de cada uno de ellos, corresponde al porcentaje de sustitución que se requiere y se multiplica por la densidad del pigmento para conocer la cantidad en gramos que se requiere sustituir de pigmento.

Considerando sólo dióxido de titanio como pigmento, se prepararon películas de pintura usando cuatro distintas formas de preparar el empastado ya que las cantidades de material manejados eran demasiado pequeñas y se requería saber cual era el mejor procedimiento para dispersar el pigmento:

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PELICULAS:

1. **Pesado.** Se pesaron las cantidades necesarias de pigmento (dióxido de titanio) para lograr un PVC de 20%. También fueron pesadas las cantidades de aditivos (humectante, dispersante y antiespumante), para asegurar una mejor dispersión. El látex utilizado fue poliacetato de vinilo.
2. **Empastado y ampliado.** El pigmento fue dispersado de las cuatro siguientes maneras:
 - Usando un volumen pequeño de material, el pigmento es adicionado a una disolución acuosa que contiene los aditivos para realizar la etapa de empastado. Se usó una propela de alto corte para la agitación. En la etapa de ampliado se agrega el látex y la cantidad de agua necesaria para mantener fijos los sólidos. Finalmente, a fin de homogeneizar los componentes de la pintura, se agitó la muestra en un baño de ultrasonido durante 5 minutos.
 - Usando volúmenes grandes de material, se preparó una pasta de un kilo, para asegurar la mejor dispersión del titanio. Se pesó la cantidad de pasta correspondiente al porcentaje de titanio para la sustitución y se adicionó el látex y agua, usando propela de alto corte. Las muestras fueron sometidas a agitación en un baño de ultrasonido por 5 minutos.
 - Se preparó una pasta de un kilo usando un agente espesante para asegurar la mejor dispersión del titanio. Se pesó la cantidad de pasta correspondiente al porcentaje de titanio para la sustitución y se adicionó el látex y agua, usando un agitador mecánico y una propela marina de bajo corte. Las muestras fueron homogeneizadas por 5 minutos en un baño de ultrasonido.
 - Usando un volumen pequeño de material nuevamente y utilizando una propela marina de bajo corte, el pigmento es adicionado a una disolución acuosa de los aditivos para realizar la etapa de empastado. Para la etapa de ampliado se agrega el látex y la cantidad de agua necesaria para

mantener fijos los sólidos. Finalmente se sonicó la pintura durante 5 minutos.

3. Aplicación. La pintura fue aplicada sobre películas de papel llamadas lenetas con fondo blanco y negro, adecuadas para medir el porcentaje de reflectancia. Se usaron aplicadores de película para obtener espesores de 3, 7 y 10 milésimas de micra.

4. Secado previo a la evaluación. Las películas aplicadas se secaron en una cámara de secado controlado a 25°C, durante 48 horas.

Sección B. Preparación de las películas de látex de acetato de polivinilo y de látex estirén-acrílico, substituyendo una parte de dióxido de titanio por el ortofosfato de aluminio.

Seguimos el procedimiento descrito anteriormente, excepto que la etapa de dispersión se escogió el primer sistema que es: usando un volumen pequeño de material, el pigmento es adicionado a una disolución acuosa que contiene los aditivos para realizar la etapa de empastado. Se usó una propela de alto corte para la agitación. En la etapa de ampliado se agrega el látex y la cantidad de agua necesaria para mantener fijos los sólidos. Finalmente, se sonicó la pintura durante 5 minutos.

- **Medición de espesores de película.**

Se midieron los espesores de las películas secas, usando un medidor electromagnético llamado elcómetro, de acuerdo al procedimiento de la norma ASTM D1005-84.

- **Caracterización óptica de las películas de pintura.**

La reflectancia de una película de pintura, es el cociente de la potencia por unidad de área que emite la superficie iluminada entre la potencia incidente por

unidad de área. A mayor valor de reflectancia, mayor poder de dispersión de luz tendrán los pigmentos usados en la pintura.

Para medir el porcentaje de reflectancia de las películas se usó un espectrofotómetro Minolta S3700, MacBeth, con lámpara de luz D-65, que tiene un rango espectral de longitud de onda entre 400 a 700 nm. Este tiene una esfera integradora que hace incidir la luz de manera difusa y el ángulo del detector es de 3 grados, respecto al haz de luz incidente. Las mediciones están automatizadas, de manera que el operador coloca la muestra y el equipo hace incidir tres pulsos de luz y promedia las mediciones. El software indica entonces la Reflectancia en términos de la longitud de onda, así como muchos otros índices que pueden ser medidos (blancura, poder cubriente, absorción, etc). Los índices son calculados usando la teoría de Kubelka-Munk.

III.7 EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LAS PARTICULAS DE ALUMINA FOSFATADA COMO DISPERSORES DE LUZ.

III.7.1 Estimación de la porosidad e índice de refracción en las partículas de alúmina fosfatada.

Para estimar el efecto de la porosidad en el índice de refracción efectivo (η_{ef}) usamos la regla de suma:

$$\eta_{ef} = \phi_{poros} \eta_{poros} + (1 - \phi_{poros}) \eta_{alúmina} \quad (3.15)$$

donde ϕ_{poros} es la fracción de volumen de poros en la partícula y η_{poros} y $\eta_{alúmina}$ son el índice de refracción de los poros y de la alúmina, respectivamente.

$$\eta_{poros} = 1 \text{ y } \eta_{alúmina} = 1.77$$

Ahora bien, la densidad efectiva del material es:

$$\rho_{ef} = \phi_{poros} \rho_{poros} + (1 - \phi_{poros}) \rho_{alúmina} \quad (3.16)$$

donde ρ_{poros} y $\rho_{\text{alúmina}}$ son las densidades de los poros y la alúmina respectivamente. Como $\rho_{\text{poros}} \ll \rho_{\text{alúmina}}$, $\rho_{\text{alúmina}} = 4$, la ecuación 3.16 puede aproximarse como:

$$\frac{m_{\text{total}}}{V_{\text{total}}} = \rho_{\text{ef}} = (1 - \phi_{\text{poros}}) \rho_{\text{alúmina}} \quad (3.17)$$

Por lo tanto, el volumen de poros por unidad de masa que se determina por el método de BET, lo podemos escribir en función de la fracción de volumen de poros como:

$$\frac{1}{\rho_{\text{BET}}} = \frac{V_{\text{poro}}}{m_{\text{total}}} = \frac{\phi_{\text{poros}}}{(1 - \phi_{\text{poros}}) \rho_{\text{alúmina}}} \quad (3.18)$$

Despejando ϕ_{poros} de la ecuación 3.18, tenemos que:

$$\phi_{\text{poros}} = \frac{\rho_{\text{alúmina}}}{\rho_{\text{alúmina}} + \rho_{\text{BET}}} \quad (3.19)$$

substituyendo la ecuación 3.19 en la ecuación 3.15 tenemos finalmente que:

$$\eta_{\text{ef}} = \frac{\rho_{\text{alúmina}}}{\rho_{\text{alúmina}} + \rho_{\text{BET}}} + \frac{\rho_{\text{BET}} \eta_{\text{alúmina}}}{\rho_{\text{alúmina}} + \rho_{\text{BET}}} \quad (3.20)$$

Otras dos reglas que utilizamos para estimar el índice de refracción efectivo fueron:

- Teoría de medio efectivo de Bruggeman [64] simétrica que depende del factor de llenado (se calcula el dipolo inducido, con un medio efectivo que no nota el efecto de más dipolos).
- Teoría de medio efectivo de Maxwell-Garnett [64] (se proponen esferas y se les induce un dipolo mediante la aplicación de un campo eléctrico

“dipolos separados”). Se considera que se tiene un medio bicontinuo donde cualquiera puede ser la matriz (poros o partícula).

Bruggeman simétrico:

$$\epsilon_{av \text{ Bruggeman}} \approx 1/4 [(3 \phi_{\text{poros}} - 1) \epsilon_{\text{poros}} - (3 \phi_{\text{poros}} - 2) \epsilon_{\text{alúmina}}] + 1/2 [1/4 \{ (3 \phi_{\text{poros}} - 1) \epsilon_{\text{poros}} (3 \phi_{\text{poros}} - 2) \epsilon_{\text{alúmina}} \}^{0.5} \epsilon_{\text{poros}} \epsilon_{\text{alúmina}}]^{0.5} \quad (3.21)$$

Entonces el índice de refracción efectivo se obtiene aplicando raíz cuadrada a la ecuación 3.21.

$$\eta_{ef \text{ Bruggeman}} = [\epsilon_{av \text{ Bruggeman}}]^{0.5} \quad (3.22)$$

Maxwell-Garnett:

$$\epsilon_{av \text{ Maxwell-Garnett}} \approx \epsilon_{\text{alúmina}} [1 + (3 \phi_{\text{poros}} \{ [\epsilon_{\text{poros}} - \epsilon_{\text{alúmina}}] / [\epsilon_{\text{poros}} + 2 \epsilon_{\text{alúmina}}] \} / \{ 1 - \phi_{\text{poros}} [\epsilon_{\text{poros}} - \epsilon_{\text{alúmina}}] / [\epsilon_{\text{poros}} + 2 \epsilon_{\text{alúmina}}] \}] \quad (3.23)$$

El índice de refracción efectivo se obtiene aplicando raíz cuadrada a la ecuación 3.23.

$$\eta_{ef \text{ Maxwell-Garnett}} = [\epsilon_{av \text{ Maxwell-Garnett}}]^{0.5} \quad (3.24)$$

CAPITULO IV

FOSFATOS DE ALUMINIO

**CONTROL DE LA POROSIDAD VÍA EL MÉTODO DE
PRECIPITACIÓN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1 NATURALEZA DE LOS PRODUCTOS.

En éste capítulo se presentan los resultados de dos productos de ortofosfato de aluminio, obtenidos vía dos métodos de síntesis y fueron caracterizados por infrarrojo, rayos X a ángulo grande y análisis térmico.

IV.1.1 FOSFATOS DE ALUMINIO (METODO PRECIPITACION)

Los resultados para las reacciones estudiadas 3 y 7 (para consultar condiciones de síntesis ver la tabla 3.1) , con sus réplicas se pueden observar en la tabla 4.1, en estas reacciones se tuvo que usar un exceso de hidróxido de amonio para obtener el pH deseado de reacción. El ALFO-1 corresponde a la reacción 3 y el ALFO-2 a la reacción 7.

Tabla 4.1. Resultados de la síntesis.

Identificación	Muestra	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (moles/l)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (moles/l)	NH_4OH (moles/l)	pH solución	Temperatura (°C)	Cantidad producto (g)	Cantidad agua adicionada (ml)
ALFO-1	1	0.05	3	4	8	25	2.08	150
ALFO-1 (DUP)	2	0.05	3	4	8	25	2.07	150
ALFO-2	3	0.05	3	6	9	25	1.53	150
ALFO-2 (DUP)	4	0.05	3	6	9	25	1.62	150

Los sólidos obtenidos por precipitación y secado son fosfatos de aluminio sódico, la composición de los mismos se muestra en la tabla 4.2

Los resultados del análisis químico elemental indican que los sólidos no son estequiométricos y no se mantienen las relaciones P/Al y P/Na suministradas en las concentraciones de las soluciones de reactivos con el producto final. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Beppu et.al. [10-11].

Tabla 4.2 Resultados del análisis de composición.

Muestra	Contenido de P como pentóxidos (ppm)	Contenido de Al (ppm)	Contenido de Na (ppm)
ALFO-1	465,200	138,448	77,943
ALFO-1 (DUP)	466,500	146,390	58,026
ALFO-2	390,100	162,210	51,764
ALFO-2 (DUP)	412,700	161,537	60,674

INFRARROJO

La figura 4.1 muestra el espectro de infrarrojo de la muestra Alfo-1 tratada térmicamente a 300°C, comparativo con el Alfo-1 fresco y con el Alfo-2 a 300°C. Todas las muestras presentan bandas de agua (3300 y 1650 cm^{-1}), amonio (1410 cm^{-1}), grupos PO_4 con enlace de alargamiento P-O (1090 cm^{-1}) y de deformación (800-900 cm^{-1}). También se observan bandas que se pueden asignar a alargamiento P-H (2365 cm^{-1}). La banda amplia en 3500-3300 cm^{-1} puede ser asignada al alargamiento de los grupos OH del agua mientras que la banda más estrecha a 3700 correspondería al alargamiento asociado al P de los grupos POH y el hombro que se observa en aproximadamente en 845 cm^{-1} a la deformación de POH [55].

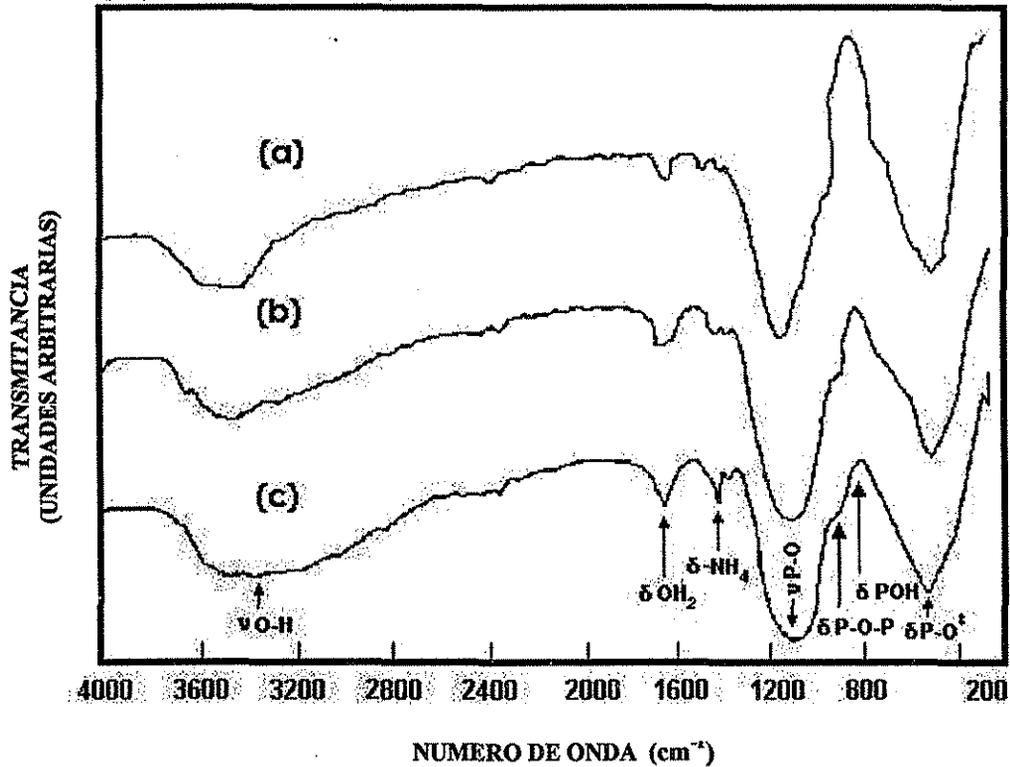


Figura 4.1 Espectro de Infrarrojo de ortofosfato de aluminio: (a)ALFO-1 300°C,(b) ALFO-2 300°C, (c) ALFO-1 FRESCO.

DIFRACCION DE RAYOS X

Los difractogramas de rayos X muestran que los materiales no son cristalinos y presentan una banda de difracción muy amplia alrededor de $28 \pm 6^\circ$ (Figura 4.2), que corresponde a ortofosfato de aluminio.

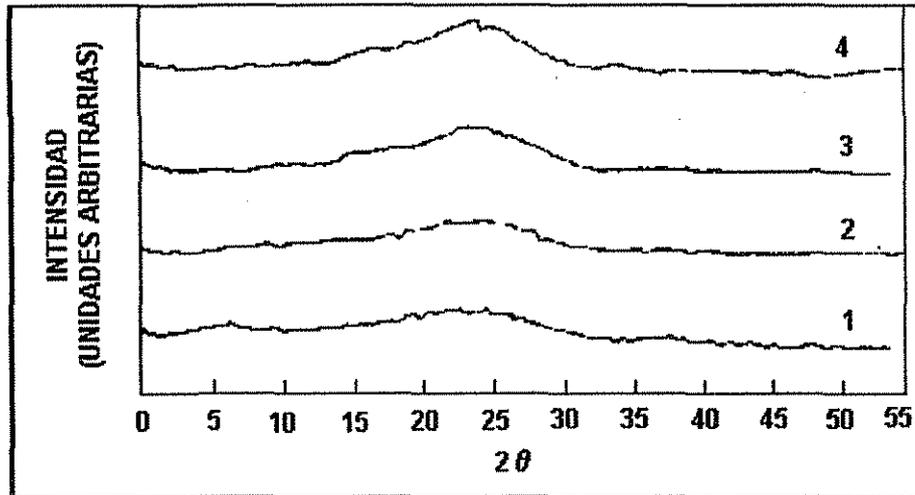


Figura 4.2 Diffractograma de Rayos X de ortofosfato de aluminio: (1)ALFO-1 300°C, (2) ALFO-1 300°C DUPLICADO (3) ALFO-2 300°C, (4) ALFO-2 300°C duplicado.

ANALISIS TERMICO

El análisis térmico se realizó de acuerdo a lo descrito en el capítulo III. Las curvas de TGA se pueden observar en la Figura 4.3. Los cambios máximos de pendiente en donde se observan grandes pérdidas de peso (de agua y de componentes volátiles como alcohol ó alcóxido sin reaccionar) ocurren casi en la misma región para ambas muestras (de temperatura ambiente a 200°C). Las pérdidas de peso son del orden de 32%, se tienen también algunas pérdidas de peso casi en 400°C (ver tabla 4.3). El análisis termogravimétrico nos revela que los fosfatos de aluminio pierden material que podría asociarse a deshidroxilación a temperaturas tan altas como 500°C. Las muestras pierden del orden de una tercera parte de su peso cuando son sometidas a esta temperatura.

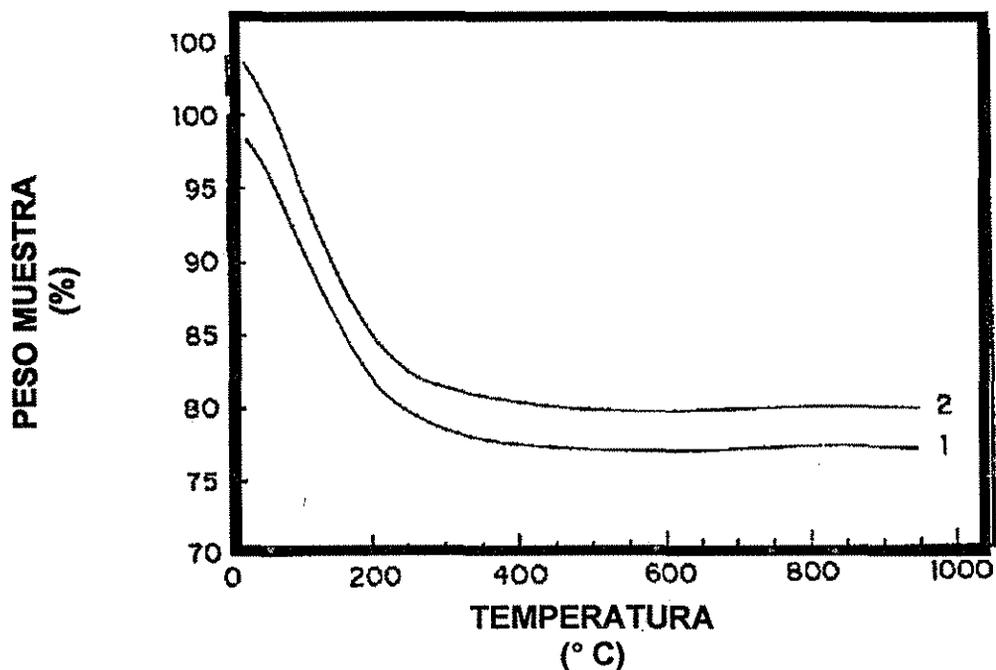


Figura 4.3 Termograma (TGA) de ortofosfato de aluminio: (1)ALFO-1 300°C, (2) ALFO-2 300°C.

Tabla 4.3 Datos de pérdida de peso de los ortofosfatos de aluminio.

MUESTRA	PERDIDA DE PESO (% PESO)				
	18-124C REGION	124-250C I	250-450C REGION II	450-800°C REGION II	% PERDIDA TOTAL
ALFO-1	14.5	9.60	6.00	1.5	31.60
ALFO-2	14.2	9.55	5.30	1.8	30.85

Estos materiales se evaluaron directamente como pigmento para pintura vinílica y estirén-acrítica (ver sección IV.2).

IV.1.2 FOSFATOS DE ALUMINIO (METODO AGLOMERACION)

Estos materiales se prepararon de acuerdo a lo descrito en la sección III.2. Sin embargo, anexamos la tabla que resume las condiciones del proceso. Estos materiales fueron caracterizados por infrarrojo, rayos X a ángulo grande, análisis térmico y microscopía electrónica de transmisión.

Tabla 4.4 Materiales sintetizados por el método de precipitación forzada o aglomeración.

Muestra	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (moles/l)	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O (moles/l)	NH ₄ OH (moles/l)	pH	Cantidad agua adicionada (ml)
ALFO-5 pH2	0.05	3	4	2	20
ALFO-5 pH4	0.05	3	4	4	20
ALFO-5 pH6	0.05	3	4	6	20
ALFO-5 pH8	0.05	3	4	8	20
ALFO-6 pH2	0.05	3	4	2	20
ALFO-6 pH4	0.05	3	4	2	20
ALFO-6 pH6	0.05	3	4	2	20
ALFO-6 pH8	0.05	3	4	2	20
ALFO-7 pH2	0.05	3	4	2	20
ALFO-7 pH4	0.05	3	4	2	20
ALFO7 pH6	0.05	3	4	2	20
ALFO7 pH8	0.05	3	4	2	20

La caracterización de área superficial y tamaño de poro en estas muestras no es adecuada. Como se demuestra con las micrográficas de TEM, estos materiales son macroporosos y BET no es adecuado para determinarlos. En este caso no fue posible realizar estudios con el método de porosimetría de mercurio. Por lo tanto no se reportan datos de área superficial ni distribución de tamaños de poros.

INFRARROJO

Los espectros de infrarrojo presentan las mismas características que lo descrito para los fosfatos de aluminio por el método Galembeck en la figura 4.4.

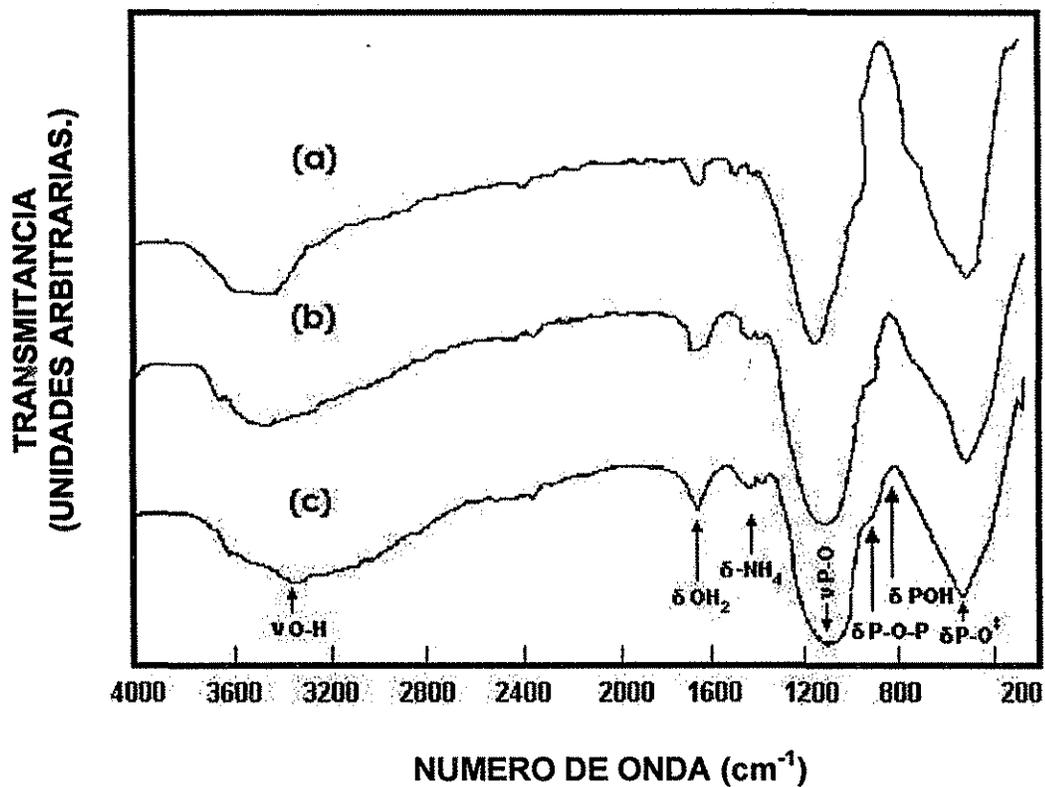


Figura 4.4 Espectro de Infrarrojo de ortofosfato de aluminio: (a) ALFO-5 pH2, (b) ALFO-6 pH4, (c) ALFO7 pH6

DIFRACCION DE RAYOS X

Los difractogramas de rayos X muestran también que los materiales son no cristalinos. Corresponden a fosfato de aluminio de baja cristalinidad. Figura 4.5.

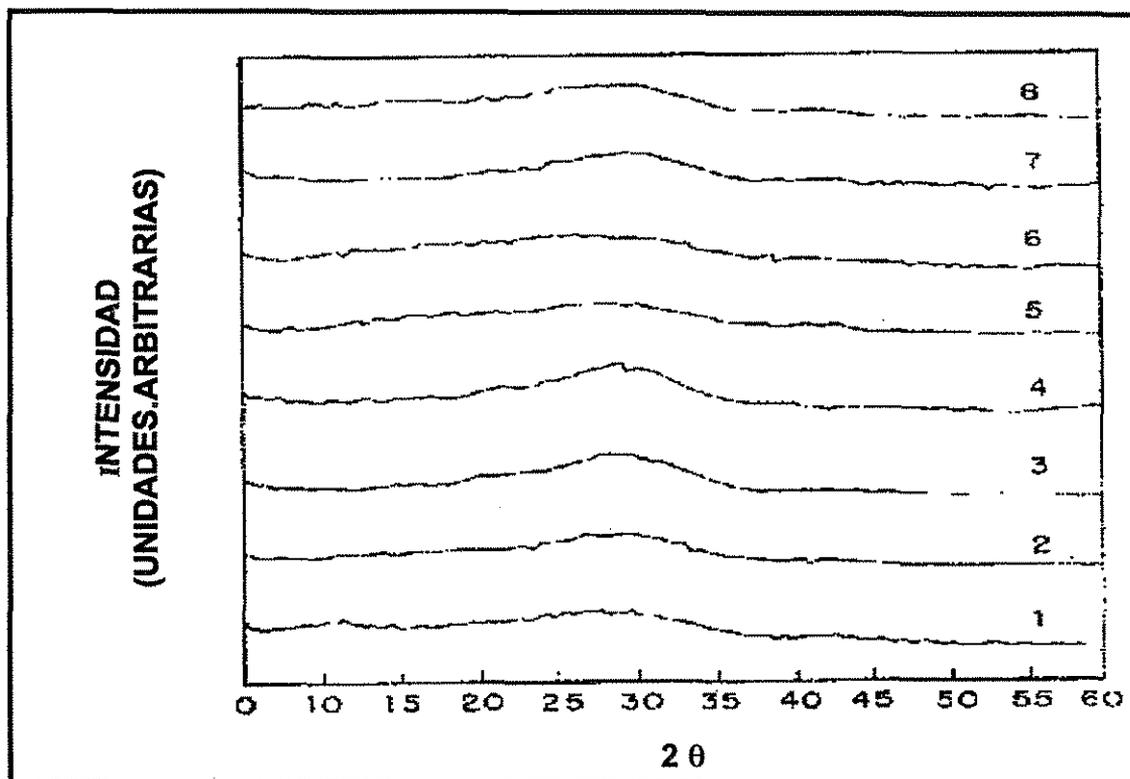


Figura 4.5 Difractograma de rayos X de ortofosfato de aluminio: (1)ALFO-5 pH2, (2) ALFO-5 pH 4 (3) ALFO-5 pH 6, (4) ALFO-6 pH 2, (5) ALFO-6 pH 4 , (6) ALFO-6 pH 6, (7) ALFO-7 pH 2, (8) ALFO-7 pH 4

ANALISIS TERMICO

En la figura 4.6 se muestra el termograma obtenido en DSC para la muestra Alfo-5 pH2. Este fue el único material que fue analizado por esta técnica. El termograma muestra dos endotermas asociadas a la evaporación del agua fisisorbida y quimisorbida en la muestra.

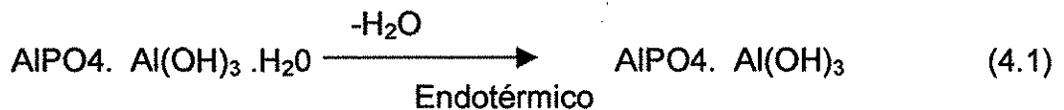
La figura 4.7 muestra el análisis termogravimétrico practicado sobre las muestras Alfo-5 pH2 y Alfo-5 pH8. Los resultados principales de este se resumen en la tabla 4.5.

De la figura 4.6 y 4.7 conjuntando los datos de calorimetría diferencial con el análisis termogravimétrico, se pueden observar tres regiones que se describen a continuación:

Región I.

De acuerdo a los resultados que muestra el DSC (figura 4.6), esta región corresponde a una endoterma atribuida a la desorción de agua fisisorbida o disolvente residual del lavado (alcohol).

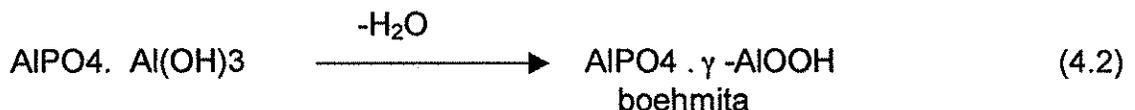
Un pico endotérmico se observa entre 50 y 180° C, y corresponde también a los cambios observados en TGA para esta muestra. Se pierde agua adsorbida en el sólido. Puede ser el agua de la deshidratación del Al(OH)₃ que cohabita con el fosfato de aluminio. La reacción que representa el pico endotérmico es:



Región II.

Un segundo pico endotérmico se observa entre 250-500°C, y podría corresponder a la hipótesis de que se trata de la deshidroxilación del hidróxido de aluminio para formar boehmita. No se observan los picos característicos de la alúmina (figura 4.4) porque se pierden en las bandas por el PO₄⁻. La reacción que representa este pico endotérmico es:

El material pasa de un hidróxido a boehmita:



De acuerdo a la literatura arriba de los 500°C se transforma la boehmita en gamma alúmina [47].

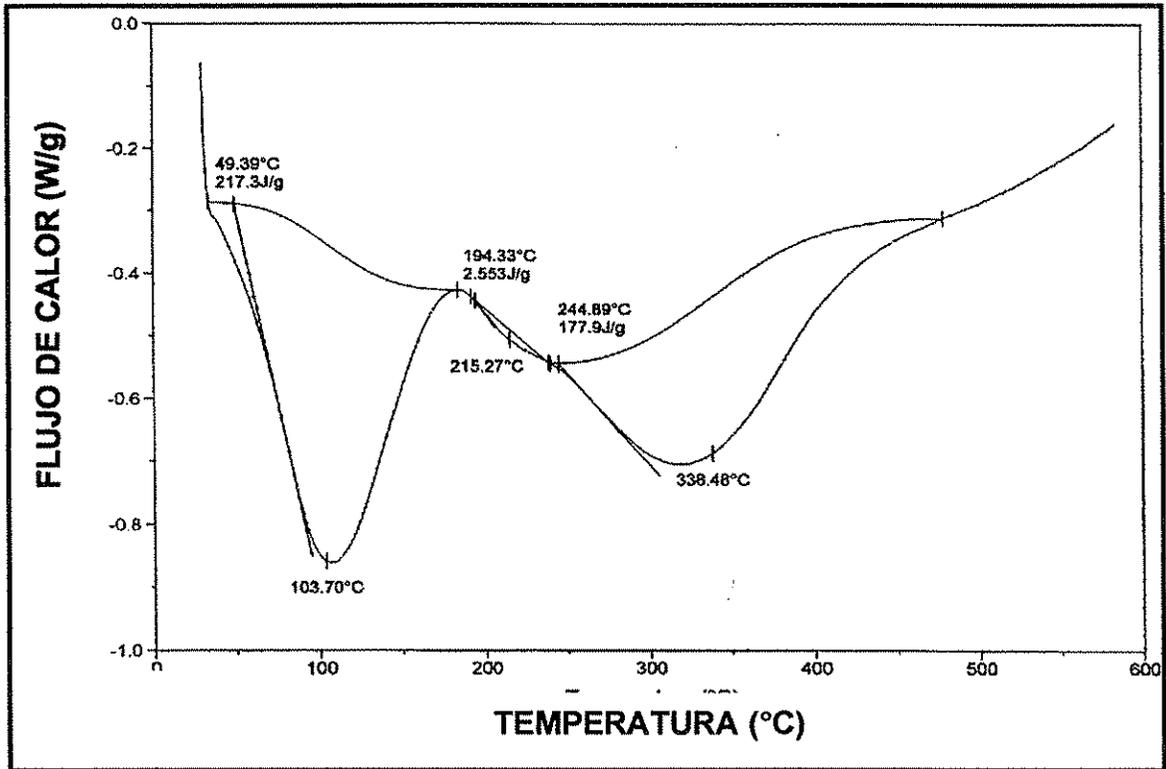


Figura 4.6 DSC de ortofosfato de aluminio: ALFO-5 pH2

Las curvas de TGA se pueden observar en la Figura 4.7. Los máximos cambios de pendiente en donde se observan grandes pérdidas de peso (de agua y de componentes volátiles) ocurren casi en la misma región para todas muestras (de temperatura ambiente a 200°C). Las pérdidas de peso son del orden de 21%, se tienen también pérdidas de peso alrededor de 400°C (ver tabla 4.5).

Tabla 4.5 Datos de pérdida de peso de ortofosfatos de aluminio.

MUESTRA	PERDIDA DE PESO (% PESO)			
	22-200°C REGION I	200-600°C REGION II	600-900°C REGION III	% PERDIDA TOTAL
ALFO-5 pH2	8.71	9.61	0.08	18.50
ALFO-5 pH8	7.79	13	0.17	20.96

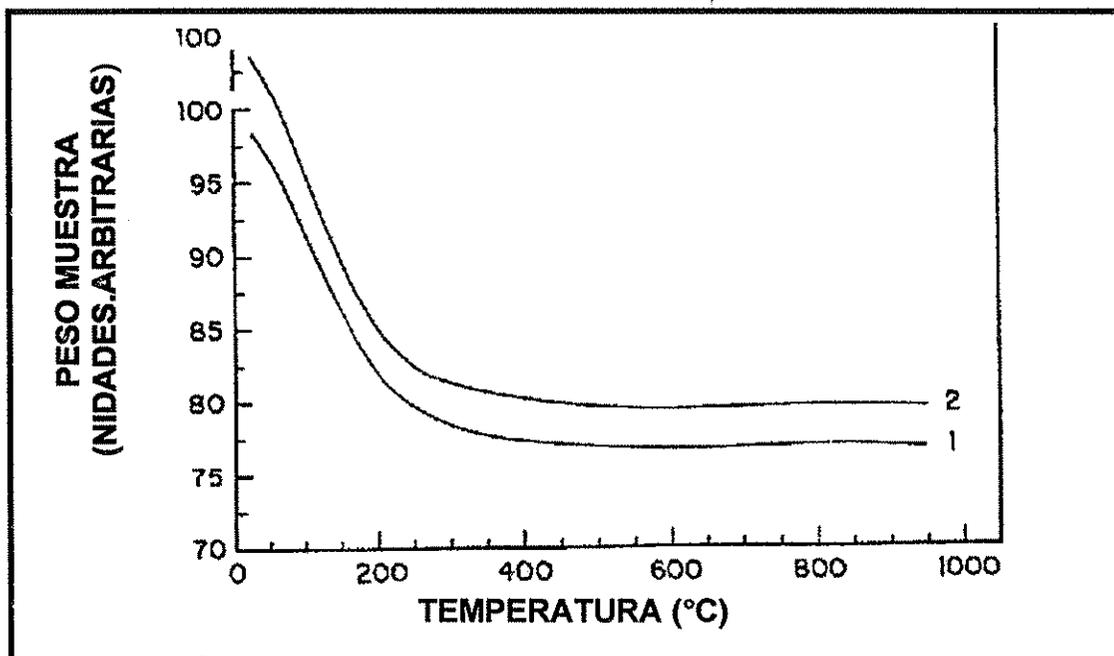


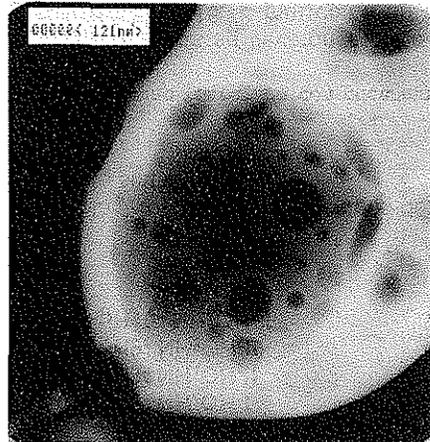
Figura 4.7 Termograma (TGA) de ortofosfato de aluminio: (1)ALFO-5 pH2, (2) ALFO-5 pH8.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

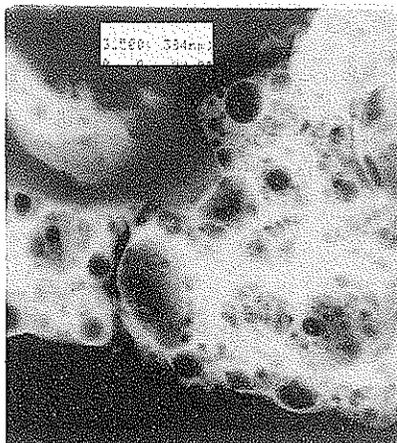
Por último las muestras Alfo-5 a pH2 y pH4 fueron analizadas por la técnica de TEM. Las micrografías se muestran en las figuras 4.8 y 4.9 Se demuestra que al aglomerar un material de manera que no se permita el lento acomodo de las partículas , se logra obtener poros que son menores a 250 nm y por lo mismo no deben ser buenos difusores de luz.



(a) ALFO-5 pH 2 63000 X



(b) ALFO-5 pH 2 10000 X



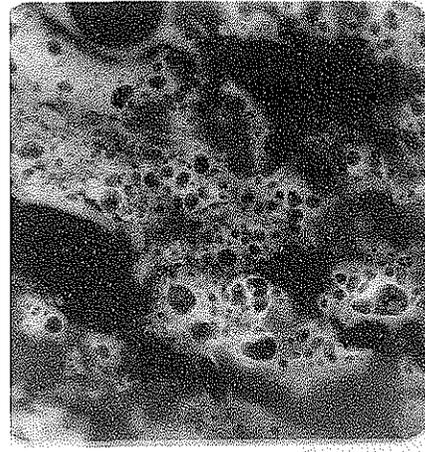
(c) ALFO-5 pH 2 31500 X

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

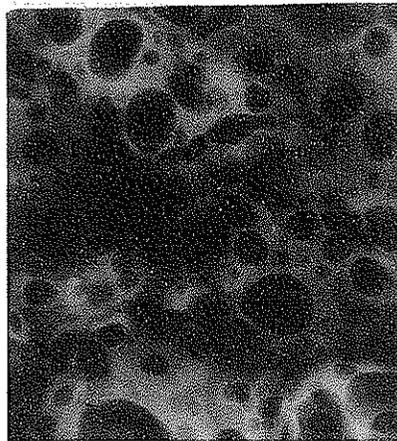
Figura 4.8 Fotografías de TEM para el fosfato de aluminio: Alfo-5 pH2 observadas a diferentes ampliaciones.



(a) ALFO-5 pH 4 63000 X



(b) ALFO-5 pH 4 31500 X



(c) ALFO-5 pH 4 100000 X

Figura 4.9 Fotografías de TEM para el fosfato de aluminio: Alfo-5 pH4 observadas a diferentes ampliaciones.

IV.2 Pruebas de desempeño en película de acetato de polivinilo (PVA) y estirén-acrítica con partículas de fosfato de aluminio y dióxido de titanio.

IV.2.1 Resultados para la curva base de dióxido de titanio con látex PVA y estirén-acrílico.

Los espectros de reflectancia difusa obtenidos se reportan de acuerdo a la forma de dispersión usada y al tipo de látex usado (ver capítulo III), asimismo se reportan a diferentes espesores de aplicación.

El espectro de la figura 4.10, donde se muestra el dióxido de titanio como pigmento único en la formulación, permite observar como decrece el valor de la reflectancia al disminuir la cantidad de pigmento en la formulación, como era esperado.

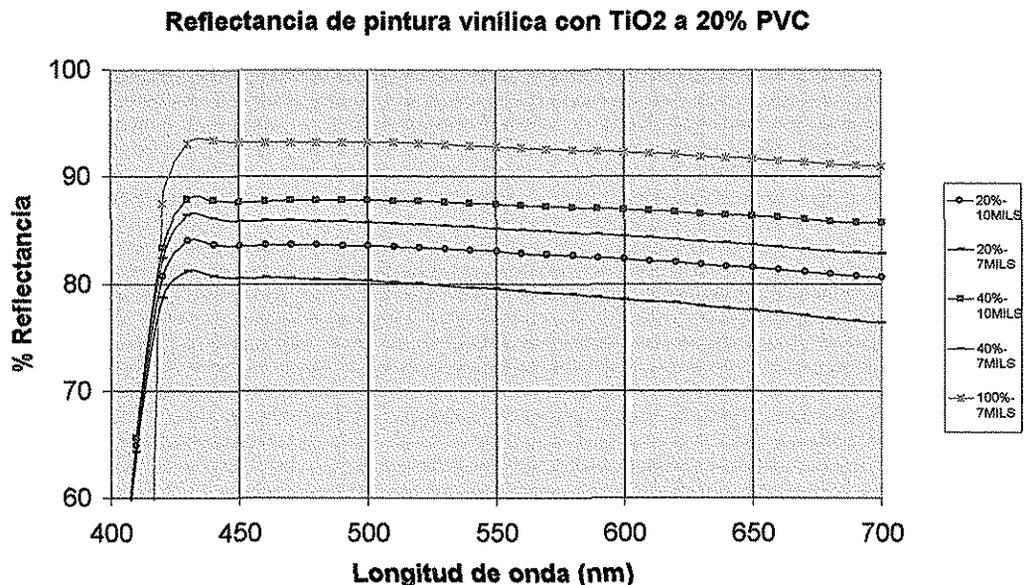


Fig 4.10. Espectro de reflectancia de pintura vinílica preparada por la forma de dispersión 1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para la figura 4.11 vemos que la reflectancia sigue el mismo patrón observado en el caso anterior, pero con la diferencia de que el valor de la reflectancia es mayor. Esto puede tener origen en la preparación de la muestra para su análisis (método de homogeneización), ya que se utilizó una pasta que permitió trabajar con los equipos usados en la industria de la pintura para dispersarla de una manera más eficiente y en un tamaño de lote adecuado, lo que no ocurre por el método de dispersión 1 y 4.

TESIS UCR
FALLA DE ORIGEN

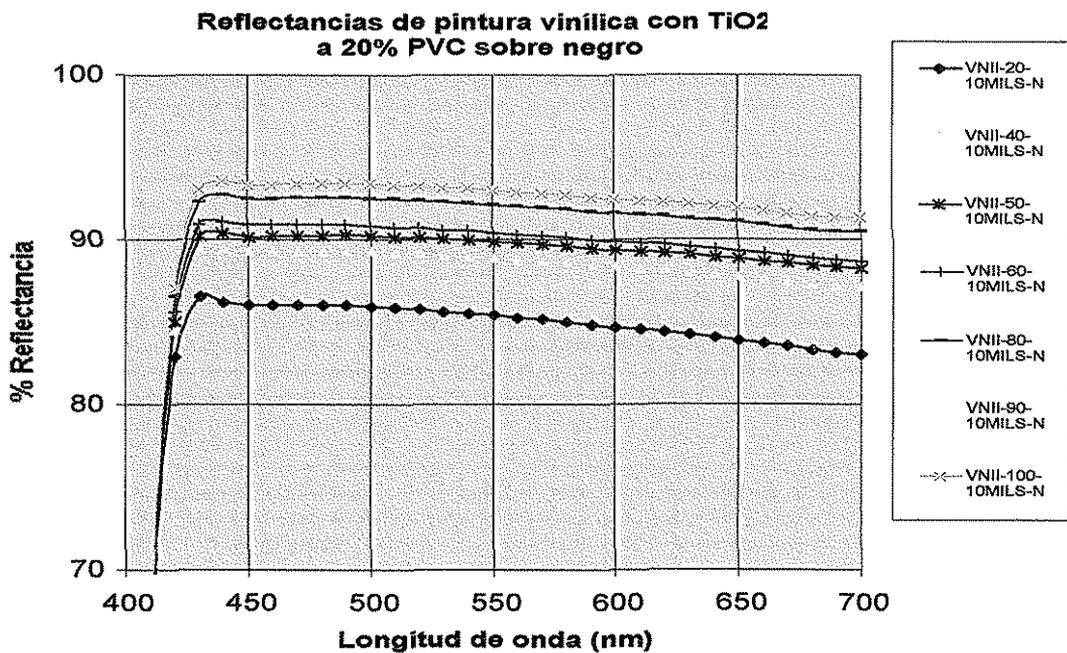


Fig 4.11. Espectro de reflectancia de pintura vinílica preparada por la forma de dispersión 2. Aplicada a 10 mils.

Los casos que se muestran en las figuras de la 4.12 a la 4.14, se tiene que el valor de reflectancia es similar a lo observado en la figura 4.10, en los cuales se tiene al dióxido de titanio como pigmento único, que corresponde al modo de dispersión 1. En todos los casos, la ganancia en dispersión de luz de las películas varía y es menor a diferencia de lo que se observó con el método 2.

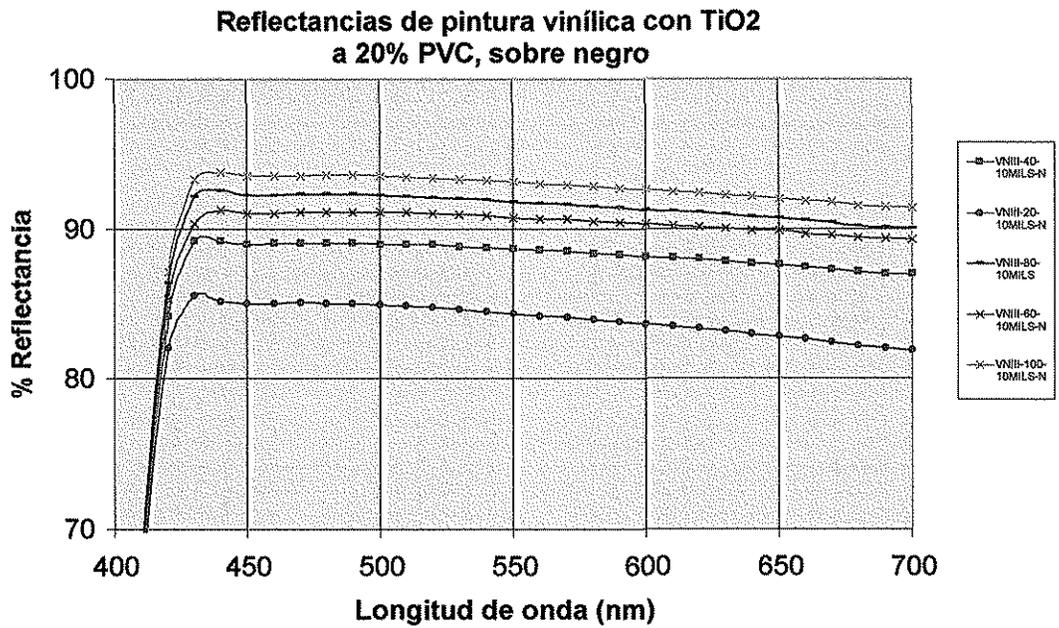


Figura 4.12 Espectro de reflectancia de pintura vinílica preparada por la forma de dispersión 3. Aplicada a 10 mils.

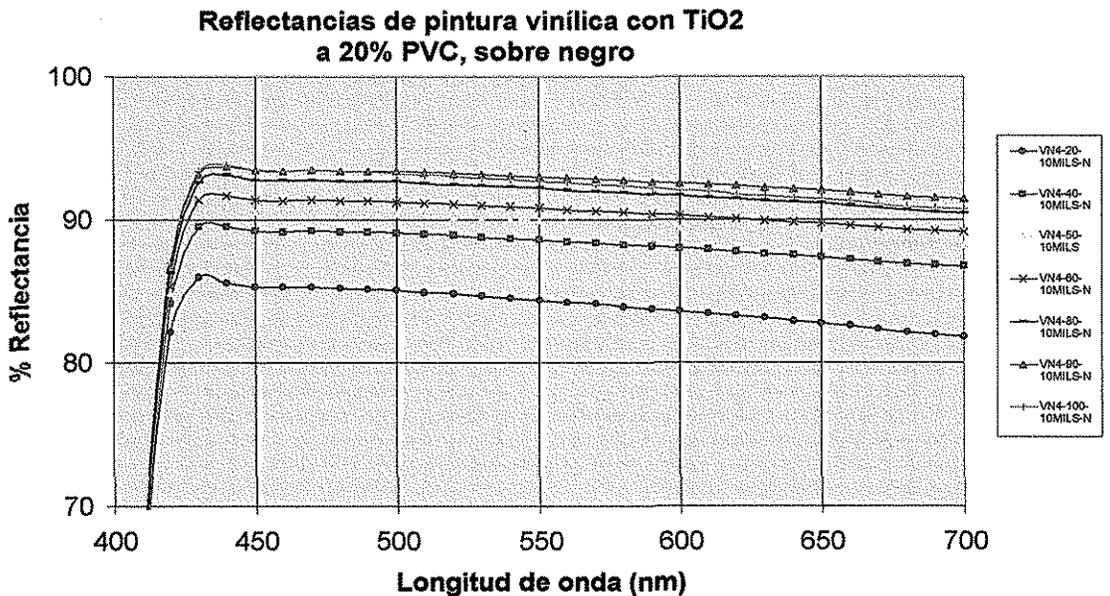


Figura 4.13. Espectro de reflectancia de pintura vinílica preparada por la forma de dispersión 4. Aplicada a 10 mils.

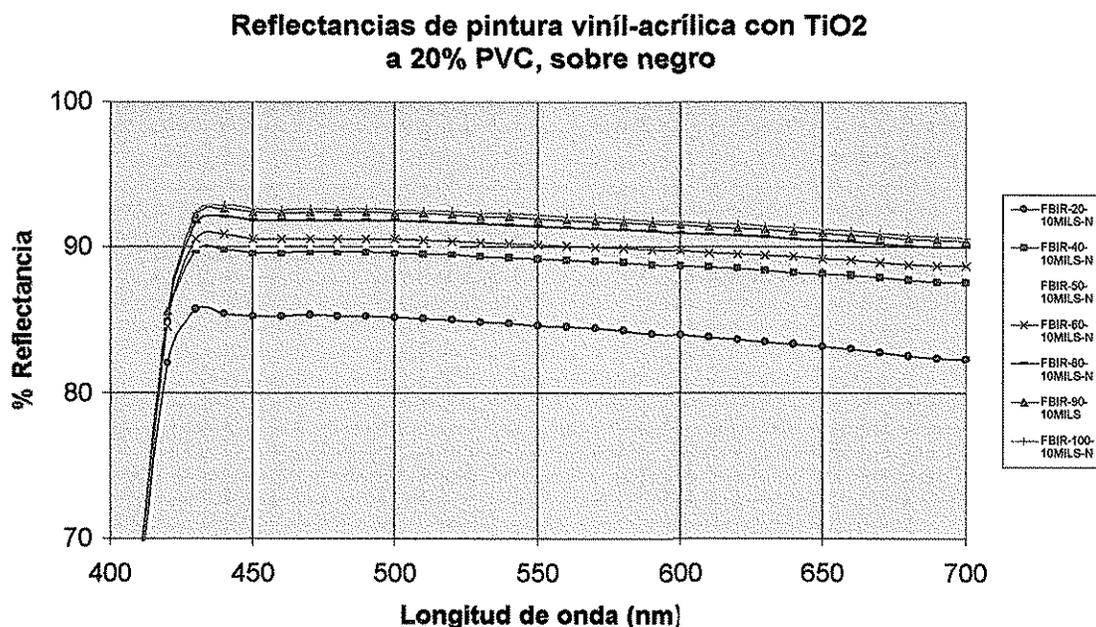


Figura 4.14. Espectro de reflectancia de pintura vinil-acrítica preparada por la forma de dispersión 4. Aplicada a 10 mils.

De los resultados anteriores se observó que la reflectancia no se ve afectada por el tipo de emulsión vinílica (figuras 4.10-4.13) o emulsión estirén-acrítica (figuras 4.14), pero si se tiene el efecto del método de dispersión del dióxido de titanio, en este caso el método 2 parece que es el que garantiza una buena dispersión del pigmento en las películas de pintura.

Con los resultados anteriores se tiene una forma de preparación de películas de pintura que garantiza que los componentes están bien dispersados y no se tiene problemas de segregación de materiales que pudieran afectar los resultados de reflectancia en las muestras que contienen una sustitución parcial de dióxido de titanio por ortofosfato de aluminio. A continuación se discuten los resultados de las evaluaciones.

IV.2.2 Resultados de la preparación de películas (con PVC 20%) variando la proporción en volumen de rutilo:fosfato de aluminio, en la forma siguiente: 80:20, 60:40, 20:80 % en volumen .

A continuación se muestran los resultados obtenidos al sustituir titanio por el ortofosfato de aluminio. No se pudo lograr tener la prueba del 100 % de sustitución porque se formó una pintura apelmazada y la cantidad de ortofosfato con la que se contaba era limitada. El espesor de estas películas fue más bajo dado que los sólidos se tuvieron que disminuir en comparación con los productos anteriormente probados, debido a que el ortofosfato requiere mayor cantidad de agua para dispersarse. El método de dispersión de pigmento fue el correspondiente al procedimiento de dispersión 2, porque los resultados de la curva base indicaban que era el mejor método para dispersar los pigmentos.

La figura 4.15 muestra la comparación entre los espectros de reflectancia obtenidos por sustitución de dióxido de titanio por ortofosfato de aluminio (40 y 60% de sustitución en peso), de acuerdo a la forma de dispersión 2, usando látex vinílico frente a una curva base (dióxido de titanio) aplicados al mismo espesor de película, 3 milésimas de micra.

Se muestra con mayor claridad, que el ortofosfato no está ayudando a la dispersión de luz en la película .

En el resto de las figuras 4.16 a la 4.23, incluso aquellas donde se utiliza el látex estirén-acrílico, vemos el mismo efecto al comparar cada una de las curvas de reflectancia donde se tiene el ortofosfato de aluminio con la curva base de dióxido de titanio a la mismas condiciones de espesor aplicado.

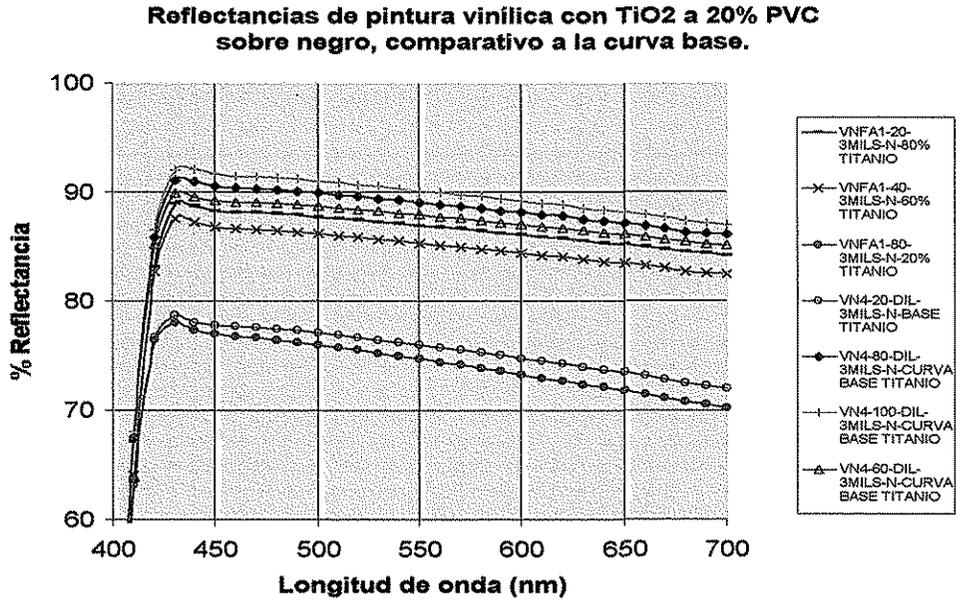


Figura 4.15. Espectro de reflectancia de pintura vinilica preparada por la forma de dispersión 2. Aplicada a 3 mils. Curva base de titanio comparativa con las curvas del ortofosfato de aluminio.

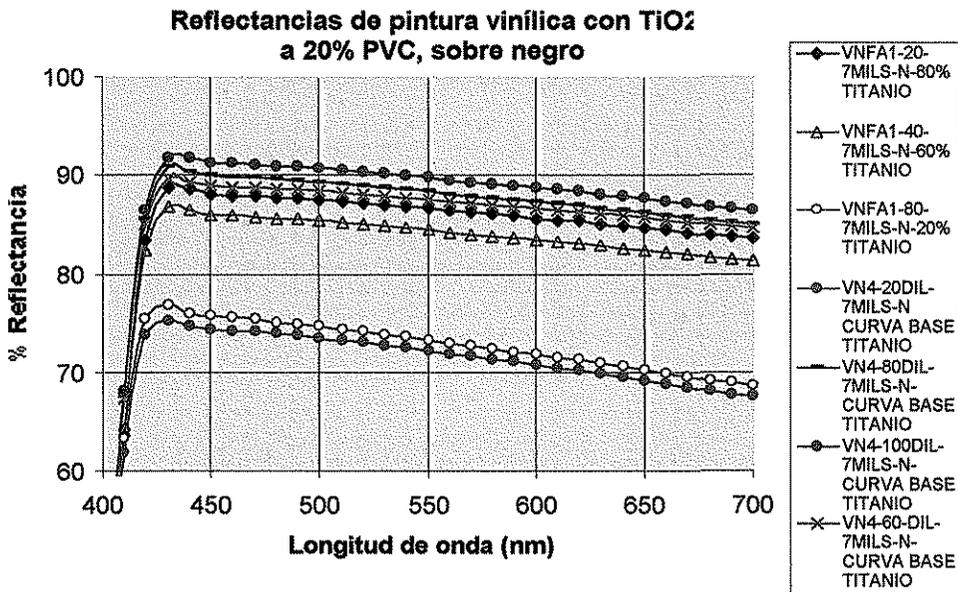


Figura 4.16. Espectro de reflectancia de pintura vinilica preparada por la forma de dispersión 2. Aplicada a 7 mils. Curva base de titanio comparativa con las curvas del ortofosfato de aluminio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

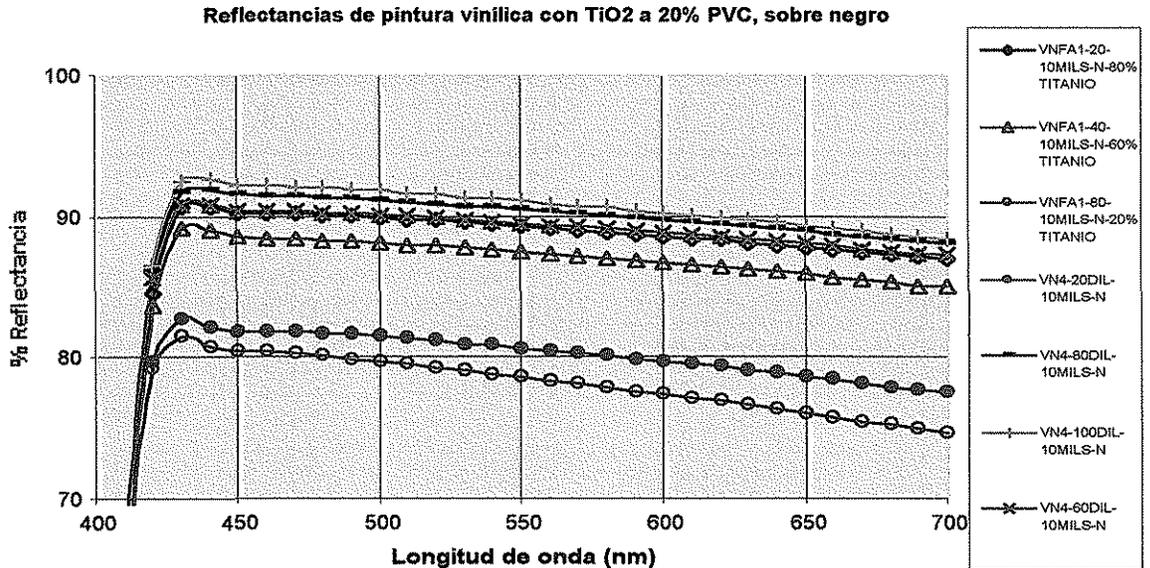


Figura 17. Espectro de reflectancia de pintura vinilica preparada por la forma de dispersión 2. Aplicada a 10 mils. Curva base de dióxido de titanio comparativa con las curvas del ortofosfato de aluminio

Es importante agregar que las diferencias cuando observamos películas con diferentes espesores de aplicación (3, 7 y 10 milésimas de micra) son debidas a que a mayor espesor de la película un aumento de reflectancia casi no se percibe.

Los resultados del anterior estudio de reflectancia muestran discrepancias con el comportamiento de reflectancia que reporta Beppu [10] tanto en sus artículos como en el material de su tesis. El comportamiento encontrado por nuestros experimentos, es que el adicionar el ortofosfato no ayuda a mejorar la dispersión del titanio y a medida que se sustituye éste por el ortofosfato de aluminio, se disminuye el valor de la reflectancia, situación contraria a la reportada en la literatura de Beppu [10], en donde incluso se menciona que se obtienen muy buenos valores de reflectancias sustituyendo el 80% de dióxido de titanio en las

pinturas vinílicas (figura 4.18), mientras que para las estirén-acrílicas se asevera lograr muy buenos resultados sustituyendo el 60% de dióxido de titanio (figura 4.19). Estos resultados no concuerdan debido a que la forma como los autores preparan las películas de pintura, no es por el método tradicional ya que no adicionan agentes humectantes, dispersantes ni espesantes asimismo el mezclado es muy pobre porque no usan propelas de alto corte.

La siguiente gráfica son los resultados de reflectancia para pinturas a base de látex de PVA (poliacetato de vinilo) y estirén-acrílico reportados en la literatura [10], sin cargas, PVC 20% (volumen), sustitución de dióxido de titanio: relación volumétrica ($\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4$): 0/100, 20/80, 40/60, 100/0, y en condiciones sin tratamiento térmico.

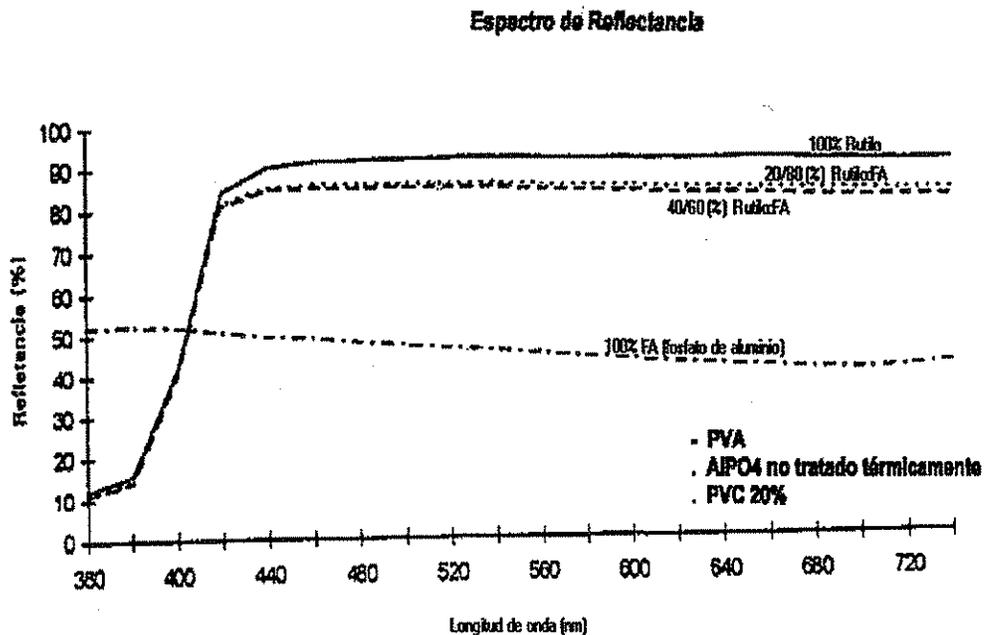


Figura 4.18. Espectro de reflectancia de pintura vinílica preparada de acuerdo a la literatura [10-11]. Curva base de dióxido de titanio comparativa con las curvas del ortofosfato de aluminio.

Espectro de reflectancia

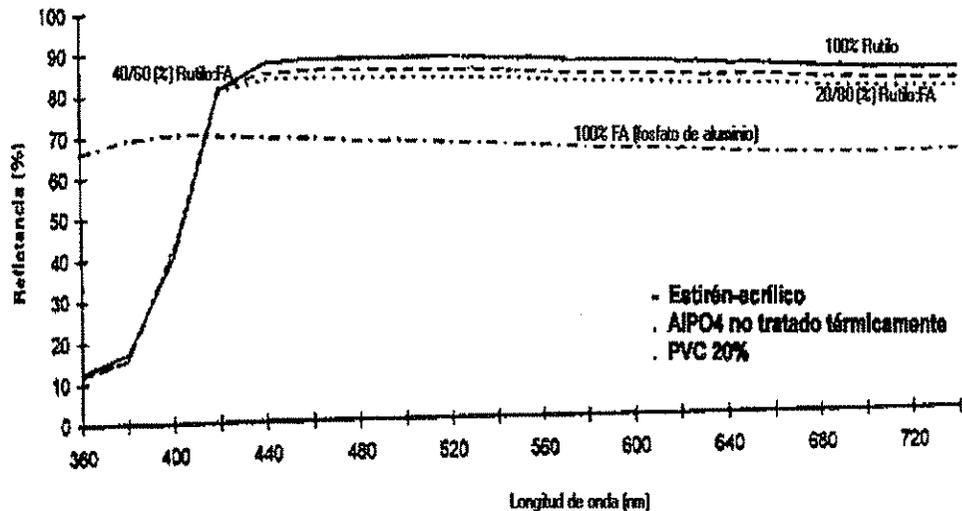


Figura 4.19. Espectro de reflectancia de pintura vinil-acrílica preparada de acuerdo a la literatura [10-11]. Curva base de titanio comparativa con las curvas del ortofosfato de aluminio.

CONCLUSIONES

Los materiales que se obtienen por la ruta de precipitación son materiales de fosfato de aluminio sódico amorfos, no estequiométricos. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura por Beppu [10]. En cuanto a su desempeño como materiales dispersores de luz, los resultados de reflectancia nos indican que los ortofosfatos de aluminio no están sustituyendo al dióxido de titanio, al contrario están provocando que al mezclarse con el titanio, se pierda poder de dispersión de luz. Aún cuando se logró por la ruta de precipitación forzada obtener un material con tamaños de poro del orden de 200 nm, vemos que la cantidad de estos es muy baja, así que la posibilidad de obtener un índice de refracción más bajo se ve comprometida en estos materiales.

Por éste motivo se probó una ruta alternativa como es la de la alúmina fosfatada mesoporosa, en donde se quiere cambiar el índice de refracción efectivo de las partículas haciéndolas altamente porosas en vez de usar a los poros como elementos dispersores, como era la idea del trabajo que se presentó en este capítulo.

CAPITULO V
ALUMINAS FOSFATADAS
CONTROL DE LA POROSIDAD VÍA EL
MÉTODO SOL-GEL

V. ALUMINAS FOSFATADAS

En este capítulo se discutirán los resultados de la síntesis de las alúminas fosfatadas con y sin aditivo de control de secado (glicerina) vía alcóxidos por el método sol-gel

V.1 Efecto del pH y la relación alcóxido /agua.

-Adsorción Física de Nitrógeno

Los resultados del análisis por adsorción física de nitrógeno se muestran en la Tabla 5.1. Como puede verse, al consultar también la tabla 5.2, a igual relación molar de TBA/H₂O y TBA/EtOH, los materiales preparados a pH3 y pH9 muestran un área superficial BET menor que aquellos sintetizados a pH 10 con glicerina.

TABLA 5.1. Resultados del análisis por adsorción de N₂ para las alúminas fosfatadas con y sin aditivo.

Muestra	Area Superficial (BET) (m ² /g)	Diámetro de poro promedio	
		Rango	Promedio (Å)
Al ₂ O ₃ -pH3- H ₃ PO ₄ .	310	15-1000	51
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-I	320	15-1000	63
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-II	308	15-400	40
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-III	388	15-400	35
Al ₂ O ₃ -pH10- NH ₄ OH-II	337	15-400	38
Al ₂ O ₃ -pH10-Glicerina-NaH ₂ PO ₄	433	20-200	58
Al ₂ O ₃ -pH10- Glicerina-NaH ₂ PO ₄ -terbutanol	428	25-100	48

Tabla 5.2 Materiales sintetizados por el método de alcóxidos, proceso sol-gel, con y sin aditivos de control de secado (DCCA).

Identificación de la muestra	Catalizador adicionado	pH final	Relación molar: TBA/glicerina	Relación molar: TBA/ETOH	Relación molar: TBA/H2O
Al ₂ O ₃ -pH3- H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ (0.01 M)	3	-	1:20	1:30
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-I	H ₃ PO ₄ (0.01 M)	9	-	1:20	1:30
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-II	H ₃ PO ₄ (0.01 M)	9	-	1:20	1:30
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-III	H ₃ PO ₄ (0.01 M)	9	-	1:20	1:60
Al ₂ O ₃ -pH10- NH ₄ OH-II	H ₃ PO ₄ (0.01 M)	10	-	1:20	1:30
Al ₂ O ₃ -pH10-Glicerina-NaH ₂ PO ₄	NaH ₂ PO ₄ 0.045M	10	1:1	1:20 Etanol	1:50
Al ₂ O ₃ -pH10-Glicerina-NaH ₂ PO ₄ -terbutanol	NaH ₂ PO ₄ 0.045M	10	1:1	1:20 Terbutanol	1:50

Nota: El término Al₂O₃ dentro de la identificación de las muestras es simplemente nomenclatura general que designa cualquier tipo de oxi-hidróxido de aluminio.

También se observa en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 que todas las isoterms son del tipo IV, de acuerdo a la clasificación IUPAC figura 5.4, además presentan un lazo de histéresis (figura 5.5) debido a condensación capilar indicando que se trata de materiales mesoporosos, es decir con poros en el intervalo de 2 nm hasta 50 nm. Los mesoporos son el resultado del empacamiento de glóbulos como se podrá observar más tarde en las fotografías por SEM y TEM. Salvo por los materiales sintetizados a pH3, todos los demás muestran una combinación de isoterms del tipo H2 y H3 correspondientes a materiales con poros entrelazados y tipo placas respectivamente, de acuerdo con la clasificación de Deböer [54] mostrada en la figura 5.5. Aquellos sintetizados a pH3 corresponden a isoterms del tipo H3. La adsorción a presiones relativas bajas incrementa rápidamente, sugiriendo muy pequeñas cantidades de microporos.

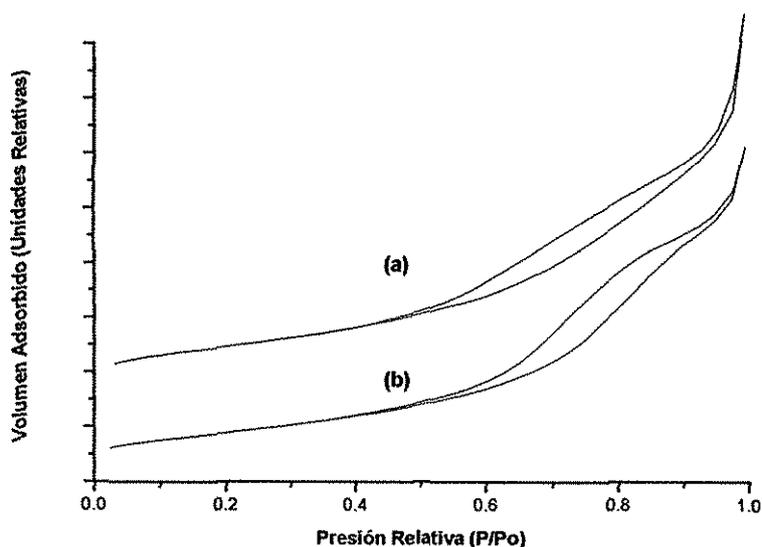


Figura 5.1 Isothermas de adsorción-desorción para alúminas fosfatadas sin aditivo, preparadas a condiciones ácidas: (a) Al_2O_3 -pH3- H_3PO_4 y (b) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-I}$.

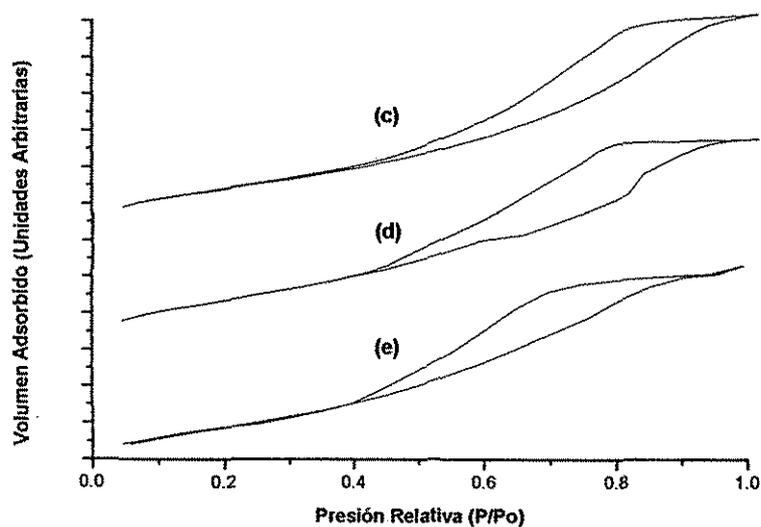


Figura 5.2 Isothermas de adsorción-desorción para para alúminas fosfatadas sin aditivo, sintetizadas a condiciones alcalinas: (c) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-II}$, (d) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-III}$ y (e) Al_2O_3 -pH10- $\text{NH}_4\text{OH-II}$.

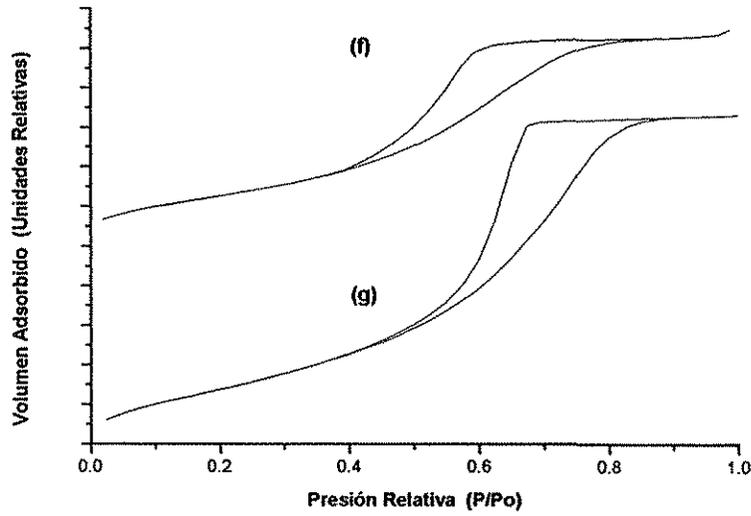


Figura 5.3 Isothermas de adsorción-desorción para alúminas fosfatadas con aditivo, sintetizadas a condiciones alcalinas (f) Al_2O_3 -pH10- Glicerina- NaH_2PO_4 , (g) Al_2O_3 -pH10- Glicerina- NaH_2PO_4 -terbutanol

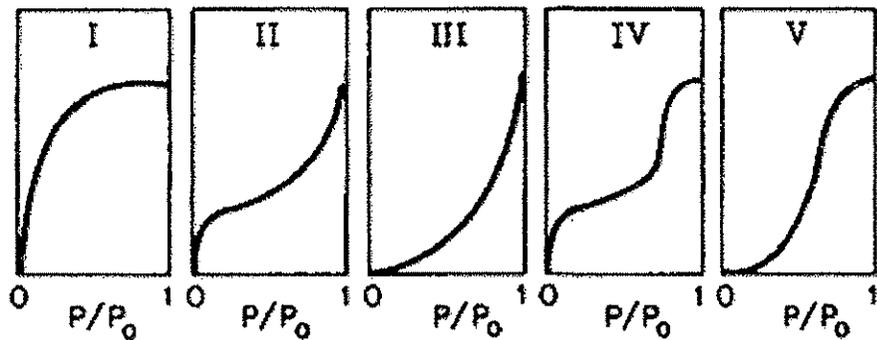


Figura 5.4 Clasificación de las isothermas de adsorción-desorción.

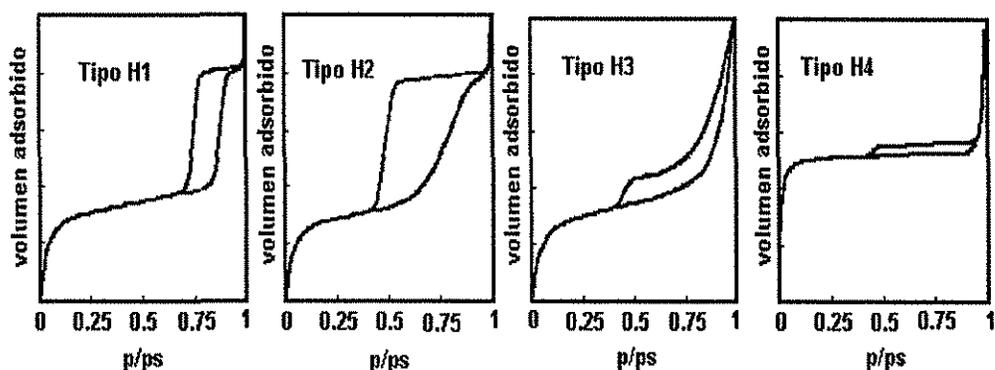


Figura 5.5 Clasificación de los lazos de histéresis de acuerdo a la clasificación de Deböer.

Las isothermas de las dos primeras alúminas fosfatadas a pH3, no presentan saturación a presiones relativas cercanas a 1. Probablemente esto se debe a que el material no tiene una estructura rígida y al introducir el nitrógeno a presiones relativamente altas, éste tiende a expandirse.

Las figuras 5.6 y 5.7 muestran la distribución de tamaños de poro calculadas por el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) [54], en donde se toman en cuenta los datos obtenidos en la rama de desorción de las isothermas de nitrógeno. Todas las muestras presentan una distribución de poros de tipo monomodal. Las primeras dos, a pH 3 y pH 9, tienen una distribución de poros más amplia que las demás. Las muestras con glicerina a pH 10 tienen la distribución de tamaño de poro más estrecha que el resto de las muestras sintetizadas (figura 5.7). Asimismo, éstas últimas tienen el área superficial más grande.

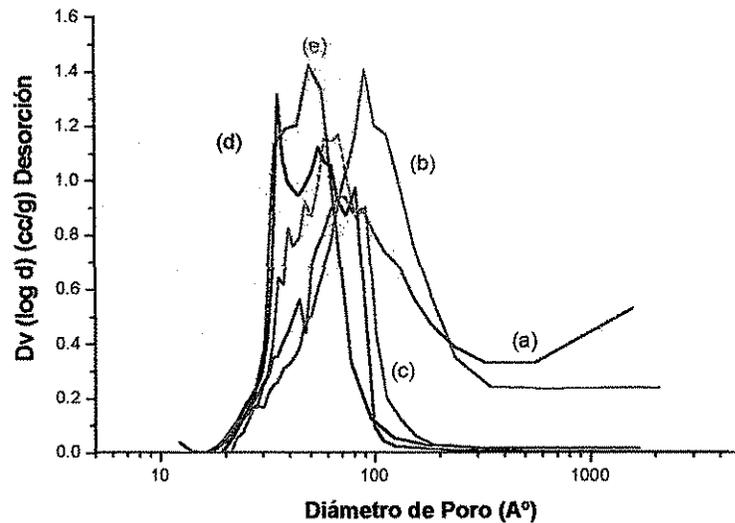


Figura 5.6 Distribución de tamaño de poro (BJH) para alúminas fosfatadas sin aditivo sintetizadas a condiciones ácidas: (a) Al_2O_3 -pH3- H_3PO_4 , (b) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -I, y a condiciones básicas: (c) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -II, (d) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -III y (e) Al_2O_3 -pH10- NH_4OH -II

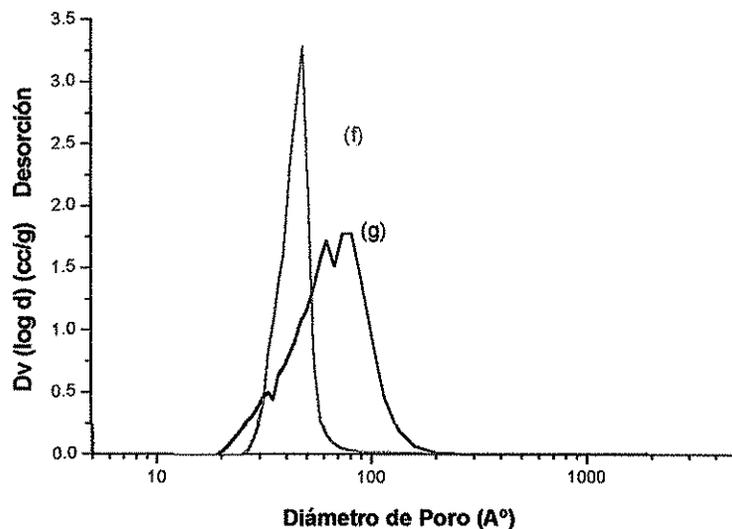


Figura 5.7 Distribución de tamaño de poro (BJH) para alúminas fosfatadas sin aditivo sintetizadas a condiciones alcalinas: (f) Al_2O_3 -pH10- Glicerina NaH_2PO_4 -terbutanol, (g) Al_2O_3 -pH10- Glicerina- NaH_2PO_4

- **Dispersión de luz a bajo ángulo.**

Las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas por dispersión de luz se muestran en las figuras 5.8 y 5.9. Como puede verse, éstas distribuciones son anchas y en todos los casos son mayores a 1 micra. El promedio para las muestras sin aditivo (glicerina) cae en 8-10 micras mientras para los materiales que contienen glicerina la media es de aproximadamente 40 micras. Se tienen distribuciones monomodales en las figuras 5.8.a y 5.9.b, mientras que en las figuras 5.8.a y 5.9 podemos ver distribuciones bimodales. Sólo se presentó un caso de distribución con tres picos en la figura 5.8.c. No se puede observar tendencia alguna con las variables de reacción como relaciones de reactivos, presencia de aditivo, pH.

La razón por la cual se obtienen tamaños de partícula tan grandes es que las partículas no están estabilizadas y tienden a agregarse durante la medición. Esto es, las distribuciones mencionadas se refieren a distribuciones de agregados más que de partículas primarias.

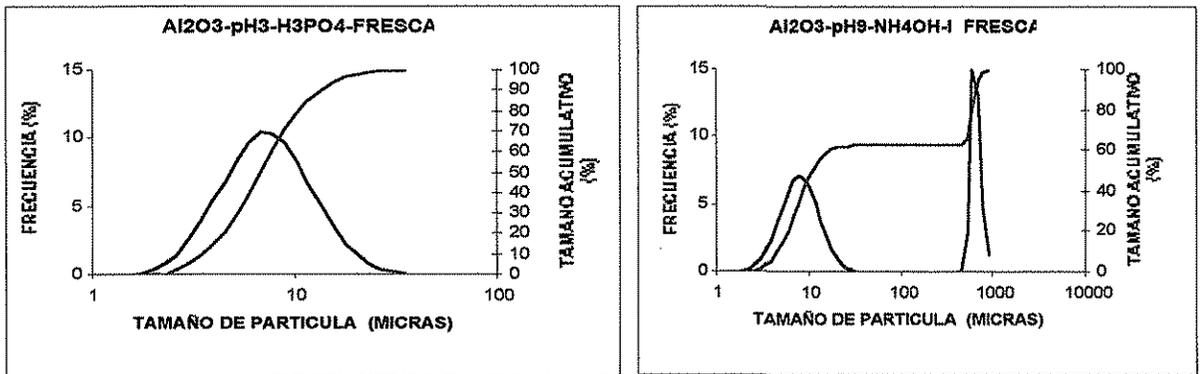


Figura 5.8.a Distribución de tamaño de partícula por dispersión de luz para muestras de alúmina fosfatada sin aditivo, sintetizada a condiciones ácidas: (1) Al_2O_3 -pH3- H_3PO_4 Fresca, (2) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -I Fresca.

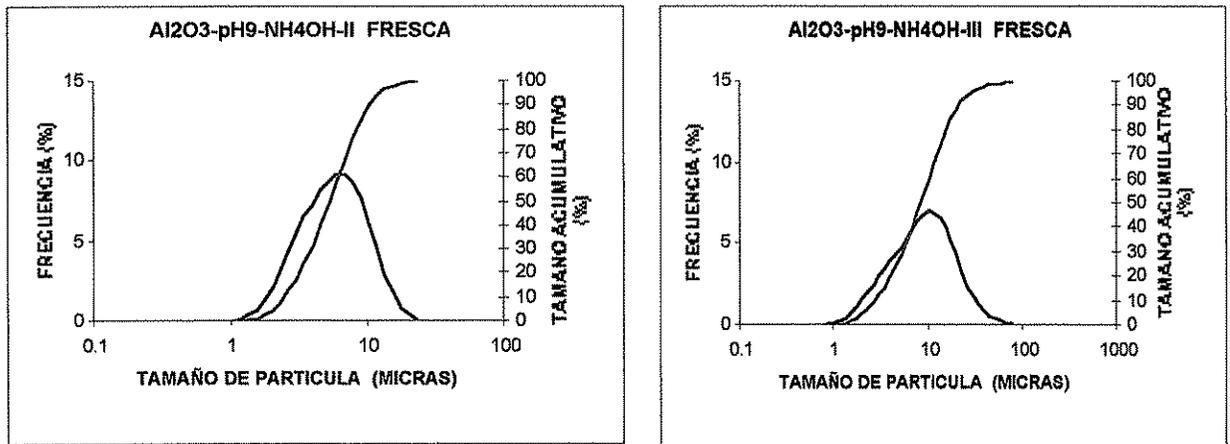


Figura 5.8.b Distribución de tamaño de partícula por dispersión de luz para muestras de alúmina fosfatada sin aditivo, sintetizada a condiciones alcalinas: (1) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -II Fresca (2) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -III Fresca

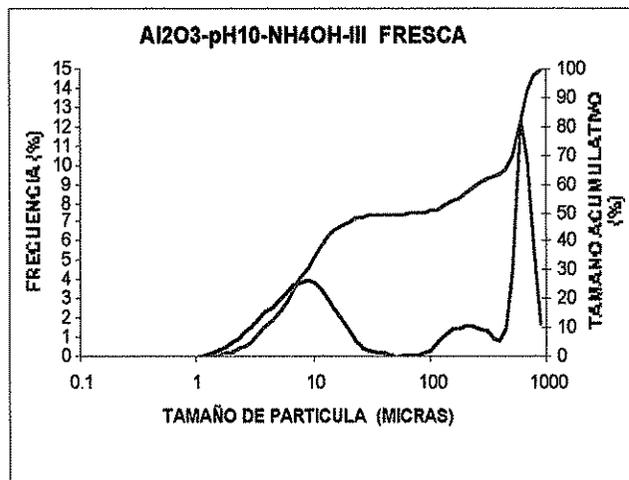


Figura 5.8.c Distribución de tamaño de partícula por dispersión de luz para muestras de alúmina fosfatada sin aditivo, sintetizada a condiciones alcalinas: (1) Al_2O_3 -pH10- NH_4OH -II Fresca.

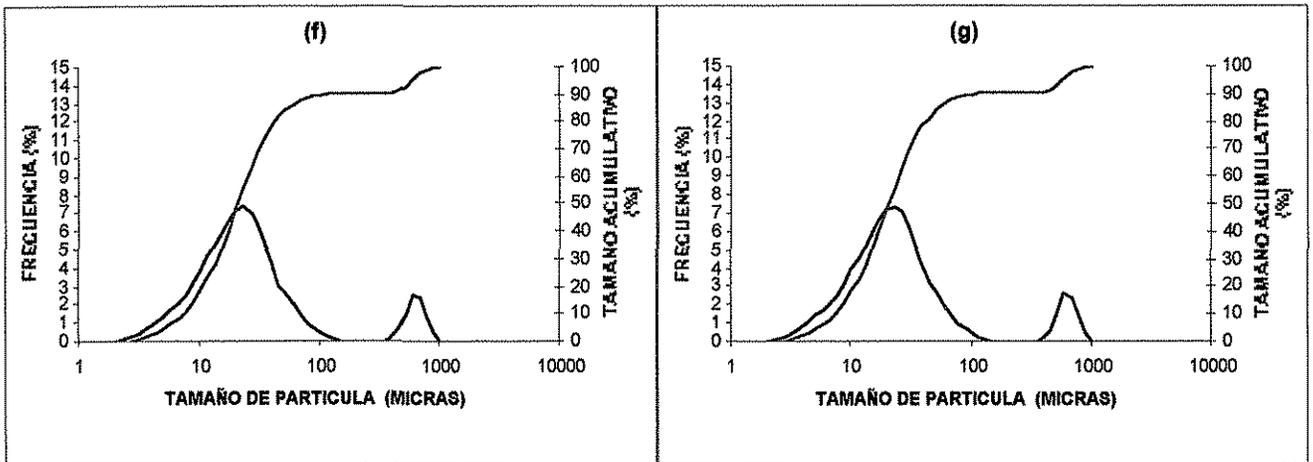
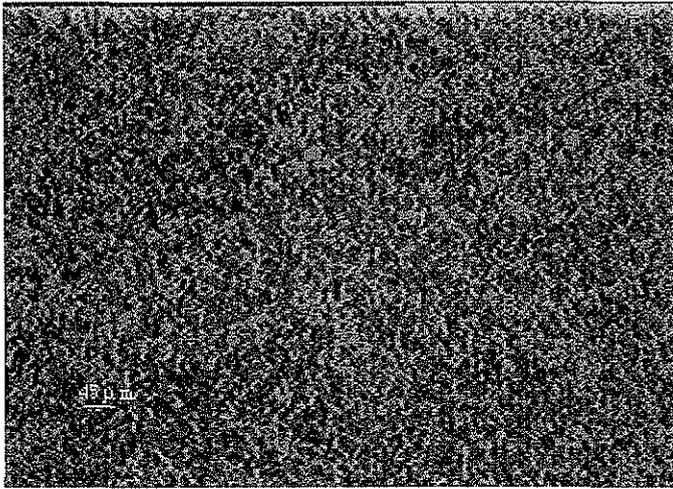


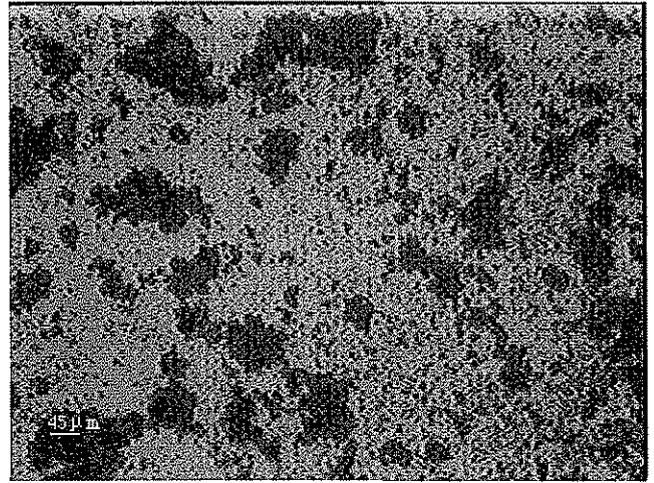
Figura 5.9.a Distribución de tamaño de partícula por dispersión de luz para muestras de alúmina fosfatada con aditivo, sintetizada a condiciones alcalinas: (f) Al_2O_3 -pH10- Glicerina NaH_2PO_4 - terbutanol, (g) Al_2O_3 -pH10- Glicerina- NaH_2PO_4

-Microscopía Óptica .

En la figura 5.10.a, se muestran las imágenes obtenidas por microscopía óptica de las alúminas fosfatadas sin aditivo sintetizadas a pH ácido, las cuales presentan una forma de aglomerados entrelazados, no es posible distinguir en éstas imágenes los tamaños de una partícula. Mientras que las muestras con y sin aditivo a pH alcalinos, figuras 5.10.b y 5.10.c, presentan partículas definidas con formas irregulares con tamaños diversos, dado que tenemos una distribución amplia de partículas porque se tienen tamaños por abajo y por arriba de 45 micras.

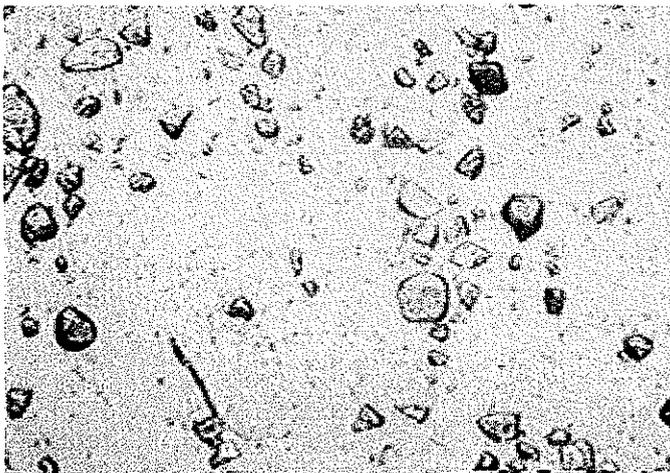


1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH3- H}_3\text{PO}_4$

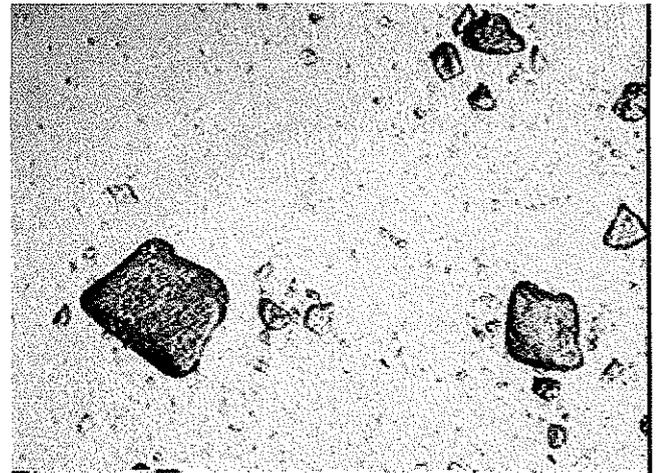


2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-I}$

Figura 5.10.a Imágenes de Microscopía Óptica de muestras de alúmina fosfatada sin aditivo, sintetizada a condiciones ácidas, objetivo del microscopio: 5x, luz transmitida: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH3- H}_3\text{PO}_4$, 2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-I}$

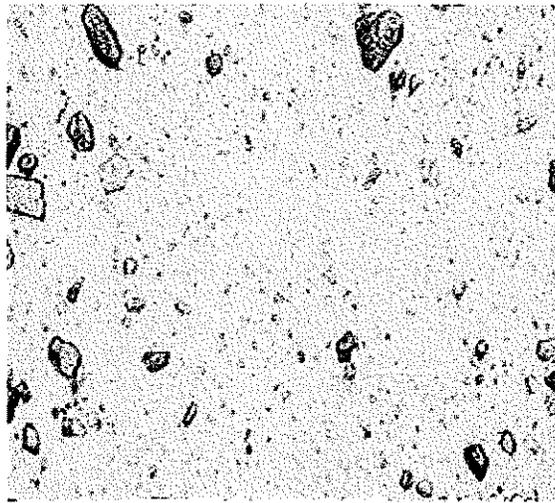


1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-II}$



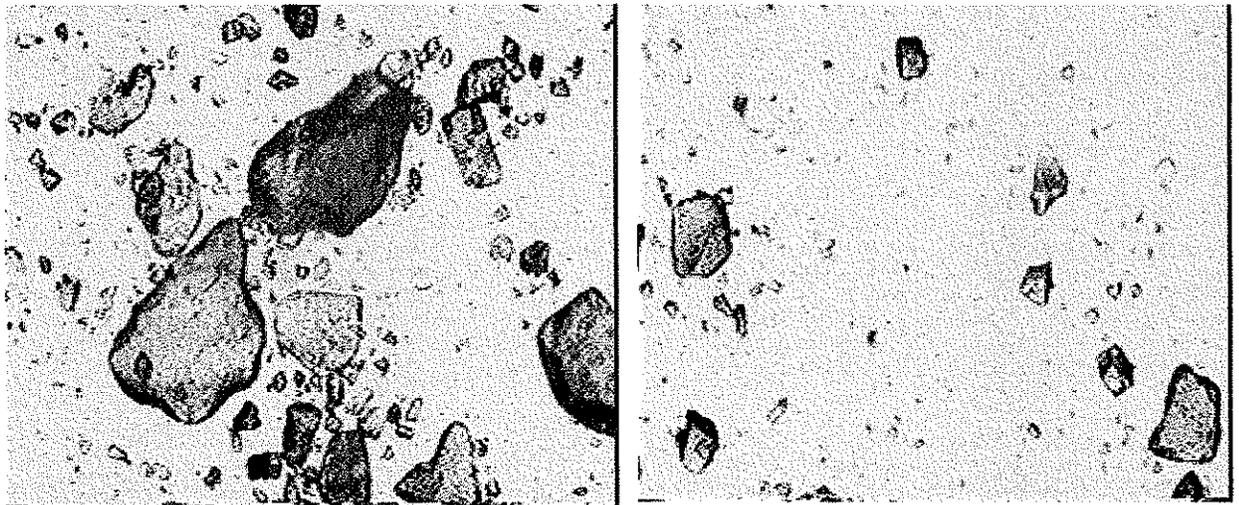
2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-III}$

Figura 5.10.b Imágenes de Microscopía Óptica de muestras de alúmina fosfatada sin aditivo, sintetizada a condiciones alcalinas, objetivo del microscopio: 5x, luz transmitida: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-II}$, 2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-III}$



3) Al_2O_3 -pH10- NH_4OH -II

Figura 5.10.b Imágenes de Microscopía Óptica de muestras de alúmina fosfatada sin aditivo, sintetizada a condiciones alcalinas, objetivo del microscopio: 5x, luz transmitida: 3) Al_2O_3 -pH10- NH_4OH -II



(1) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4

(2) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 -terbutanol.

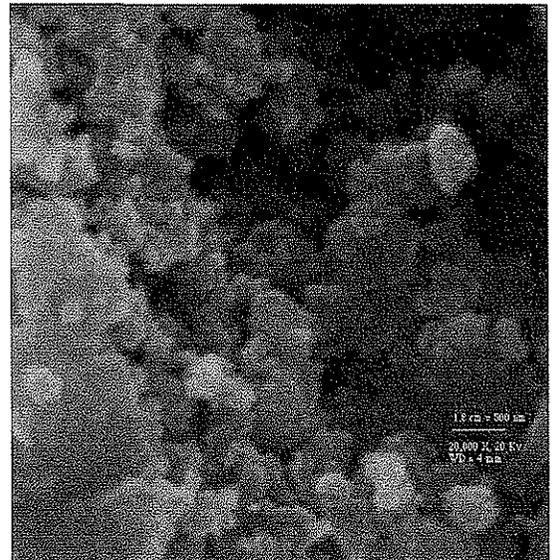
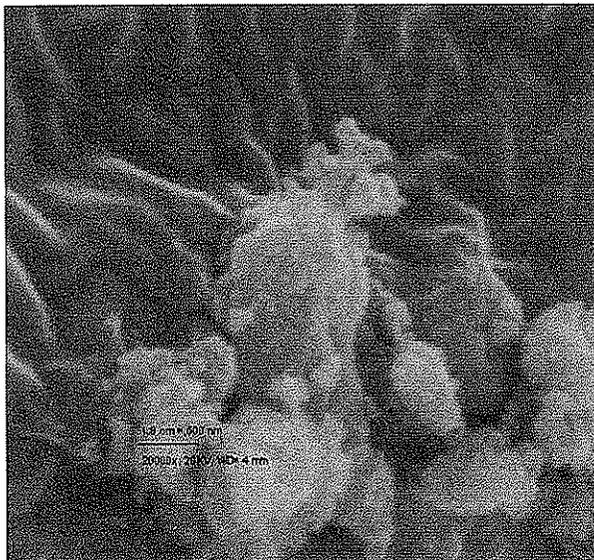
Figura 5.10.c Imágenes de Microscopía Óptica de muestras de alúmina fosfatada con aditivo, sintetizada a condiciones alcalinas, objetivo del microscopio: 5x, luz transmitida: (1) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 (2) Al_2O_3 -pH10- Glicerina NaH_2PO_4 -terbutanol.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

-Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

En las imágenes de las figuras obtenidas por microscopía electrónica de barrido se puede observar que la textura, forma y tamaño de los agregados varían dependiendo del pH al cual se sintetizaron. En las figuras 5.11.a a la 5.11.c, vemos que independientemente de que el proceso de síntesis de los materiales sea llevado a cabo a diferentes valores de pH (ácido y alcalino), el resultado es un sólido aglomerado con apariencia porosa y superficie irregular. En ambos casos la distribución es amplia con tamaños de agregados mayores a 500 nm, pero ésto se acentúa en el caso de las muestras preparadas en condiciones alcalinas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

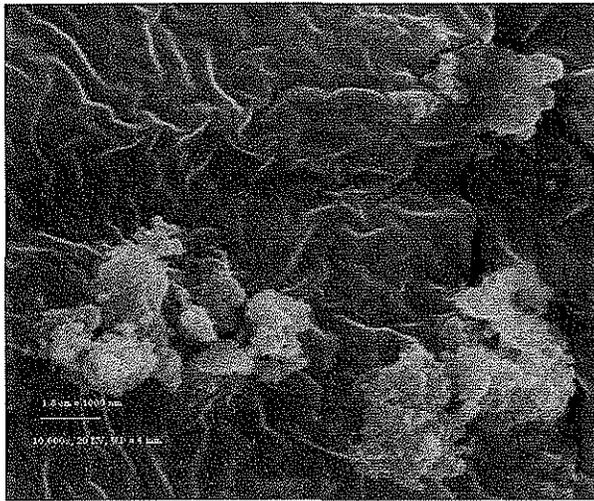


(1) Al_2O_3 -pH3- H_3PO_4 , 20,000 x

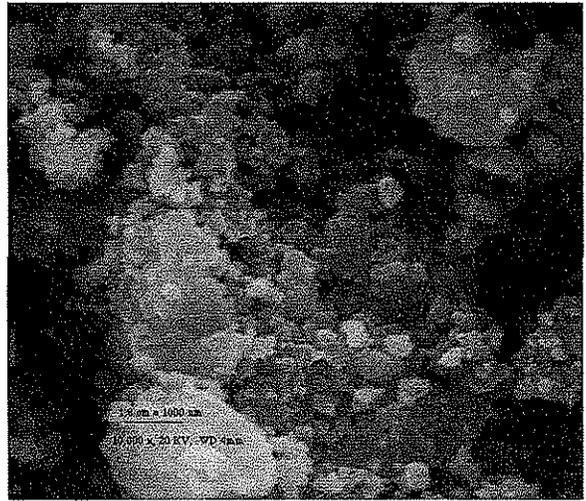
(2) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-I}$ 20,000 x,

Figura 5.11.a Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), de alúminas fosfatadas sin aditivo a pH ácido, aumentos 20,000 x, distancia de trabajo 4 mm y voltaje de trabajo 20 kV en todos los casos: (1) Al_2O_3 -pH3- H_3PO_4 , 20,000 x, 20 KV, 1.8 cm=500 nm (2) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-I}$ 20,000 x, 20 KV, 1.8 cm=500 nm

RECIBIDO EN VITUA
100 SINEL

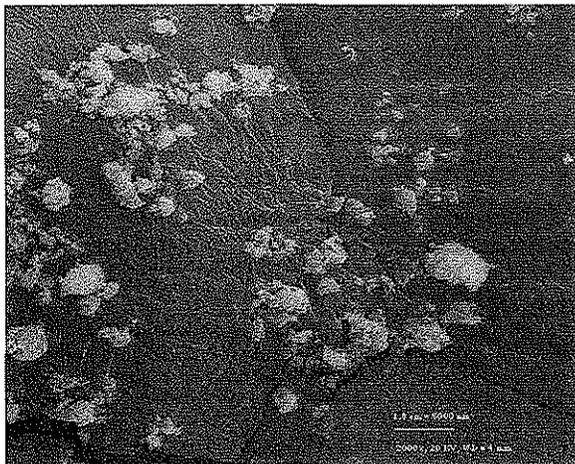


(1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH3- H}_3\text{PO}_4$, 10,000 x

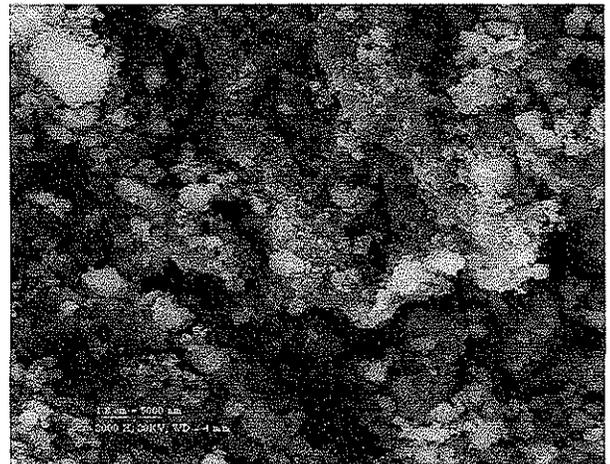


(2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-I}$, 10,000 x

Figura 5.11.b Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), de alúminas fosfatadas sin aditivo a pH ácido, aumento 10,000 x, distancia de trabajo 4 mm y voltaje de trabajo 20 kV en todos los casos: (1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH3- H}_3\text{PO}_4$, 10,000 x, 20 KV, 1.8 cm=1000 nm (2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-I}$ 10,000 x, 20 KV, 1.8 cm=1000 nm

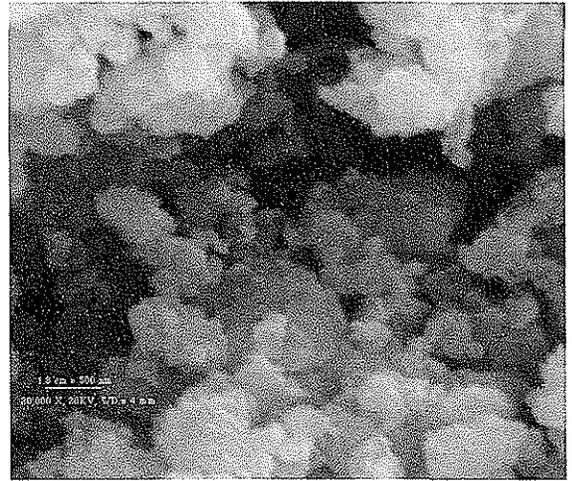
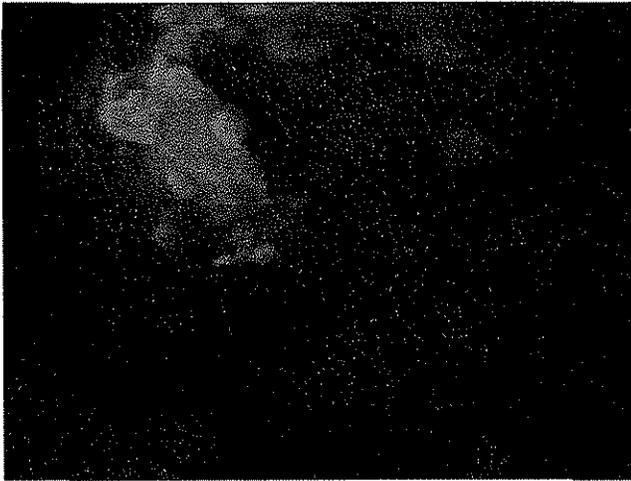


(1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH3- H}_3\text{PO}_4$, 2,000 x



(2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-I}$ 2,000 x

Figura 5.11.c Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), de alúminas fosfatadas sin aditivo a pH ácido, aumento 2,000 x, distancia de trabajo 4 mm y voltaje de trabajo 20 kV en todos los casos: (1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH3- H}_3\text{PO}_4$, 2,000 x, 20 KV, 1.8 cm=5000 nm, (2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-I}$ 2,000 x, 20 KV, 1.8 cm=5000 nm



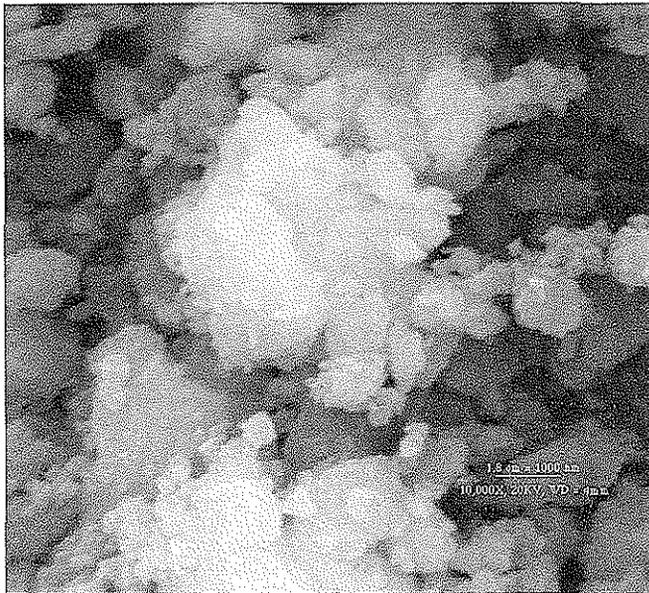
(3) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-II}$ 20,000 x,

(4) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-III}$ 20,000 x,

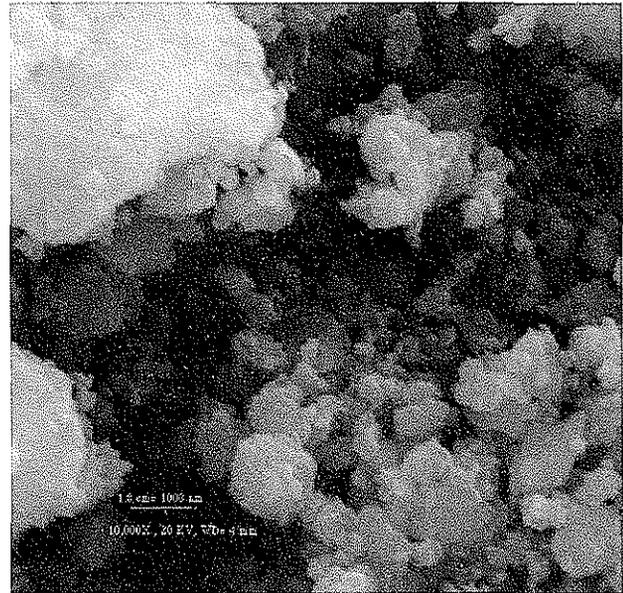


(5) Al_2O_3 -pH10- $\text{NH}_4\text{OH-II}$ 20,000 x, 20 KV ,1.8 cm=500 nm

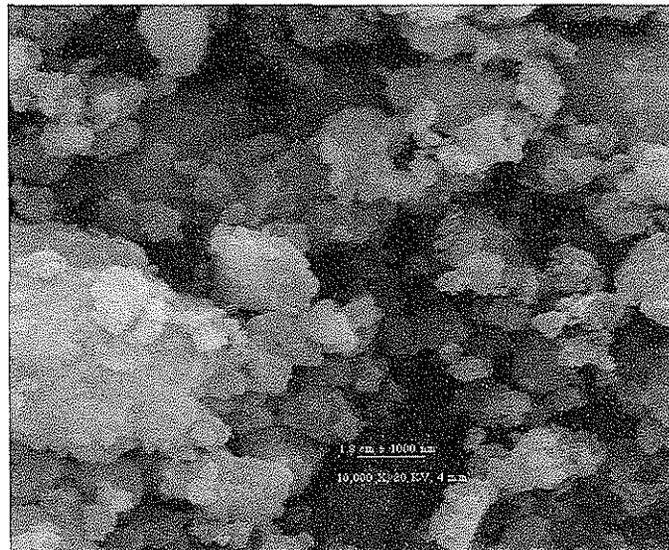
Figura 5.11.a Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), de alúminas fosfatadas sin aditivo a pH alcalino, aumentos 20,000 x, distancia de trabajo 4 mm y voltaje de trabajo 20 kV en todos los casos: (3) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-II}$ 20,000 x, 20 KV, 1.8 cm=500 nm, (4) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-III}$ 20,000 x, 20 KV, 1.8 cm=500 nm,(5) Al_2O_3 -pH10- $\text{NH}_4\text{OH-II}$ 20,000 x, 20 KV, 1.8 cm=500 nm



(3) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-II}$ 10,000 x,
20 KV , 1.8 cm=1000 nm



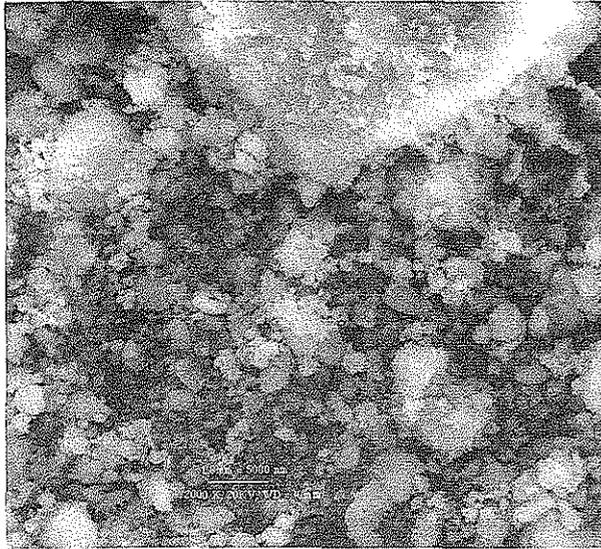
(4) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-III}$ 10,000 x,
20 KV, 1.8 cm=1000 nm



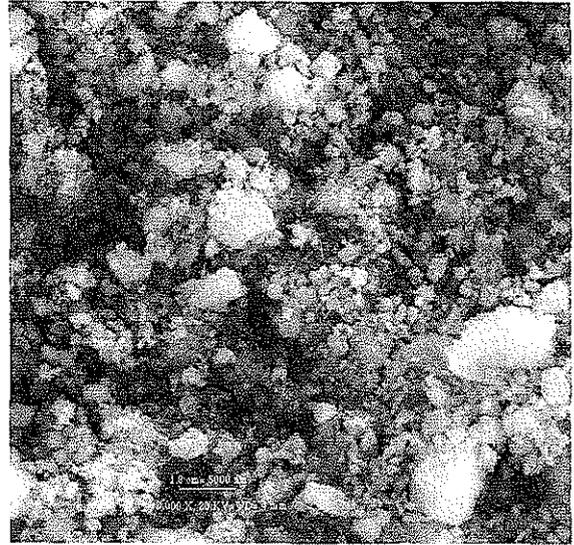
(5) Al_2O_3 -pH10- $\text{NH}_4\text{OH-II}$ 10,000 x, 20 KV , 1.8 cm=1000 nm

TEMAS CON
FALLA DE ORIGEN

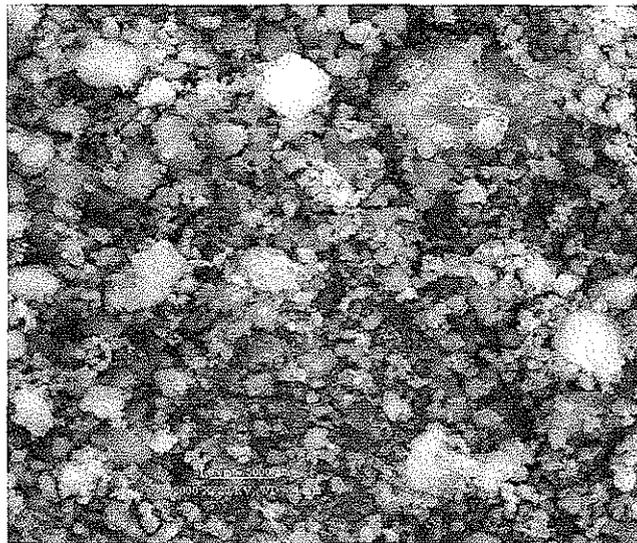
Figura 5.11.b Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), de alúminas fosfatadas sin aditivo a pH alcalino, aumentos 10,000 x, distancia de trabajo 4 mm y voltaje de trabajo 20 kV en todos los casos: (3) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-II}$ 10,000 x, 20 KV, 1.8 cm=1000 nm, (4) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-III}$ 10,000 x, 20 KV, 1.8 cm=1000 nm, (5) Al_2O_3 -pH10- $\text{NH}_4\text{OH-II}$ 10,000 x, 20 KV , 1.8 cm=1000 nm



(3) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-II}$ 2,000 x,
20 KV ,1.8 cm=5000 nm



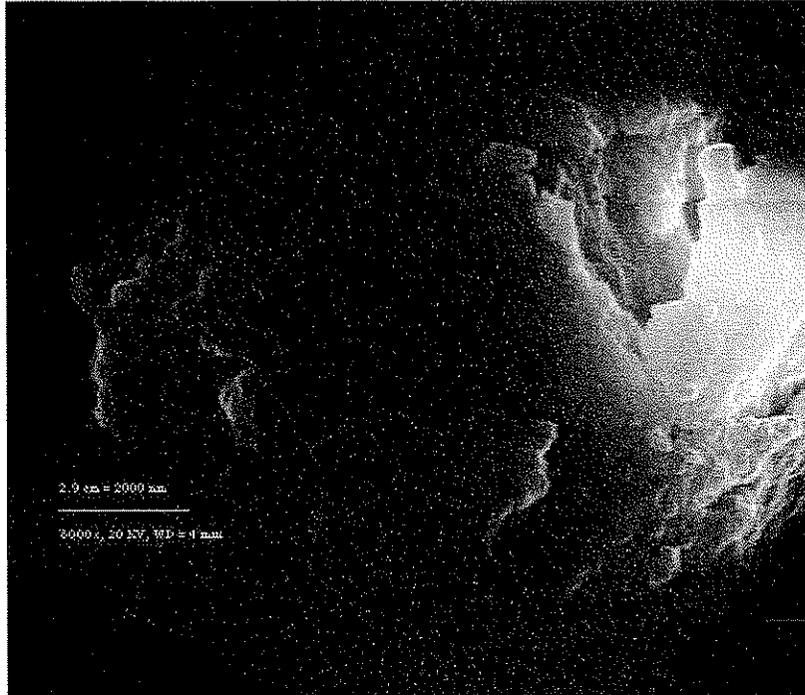
(4) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-III}$ 2,000 x,
20 KV,1.8 cm=5000 nm



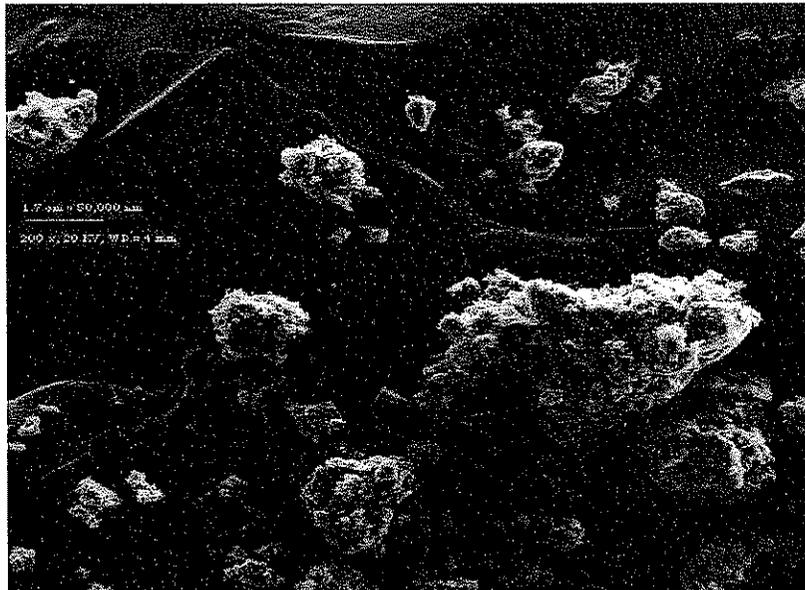
(5) Al_2O_3 -pH10- $\text{NH}_4\text{OH-II}$ 2,000 x, 20 KV ,1.8 cm=5000 nm

Figura 5.11.c Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), de alúminas fosfatadas sin aditivo a pH alcalino, aumentos 2,000 x, distancia de trabajo 4 mm y voltaje de trabajo 20 kV en todos los casos: (3) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-II}$ 2,000 x, 20 KV, 1.8 cm=5000 nm, (4) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-III}$ 2,000 x, 20 KV, 1.8 cm=5000 nm, (5) Al_2O_3 -pH10- $\text{NH}_4\text{OH-II}$ 10,000 x, 20 KV ,1.8 cm=1000 nm

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN



(1) Al₂O₃-pH10- Glicerina NaH₂PO₄-terbutanol 6000 x



(2) Al₂O₃-pH10- Glicerina NaH₂PO₄-terbutanol 200 x,

Figura 5.11 d. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), de alúmina fosfatada con aditivo a pH alcalino, aumentos 6,000 x y 200 x, distancia de trabajo 4 mm y voltaje de trabajo 20 kV en todos los casos: (1) Al₂O₃-pH10- Glicerina NaH₂PO₄-terbutanol 6000 x, 20 KV, 2.9 cm=2,000 nm, (2) Al₂O₃-pH10- Glicerina NaH₂PO₄-terbutanol 200 x, 20 KV, 1.7 cm=50,000 nm.

TESIS CON
VALIA DE ORIGEN

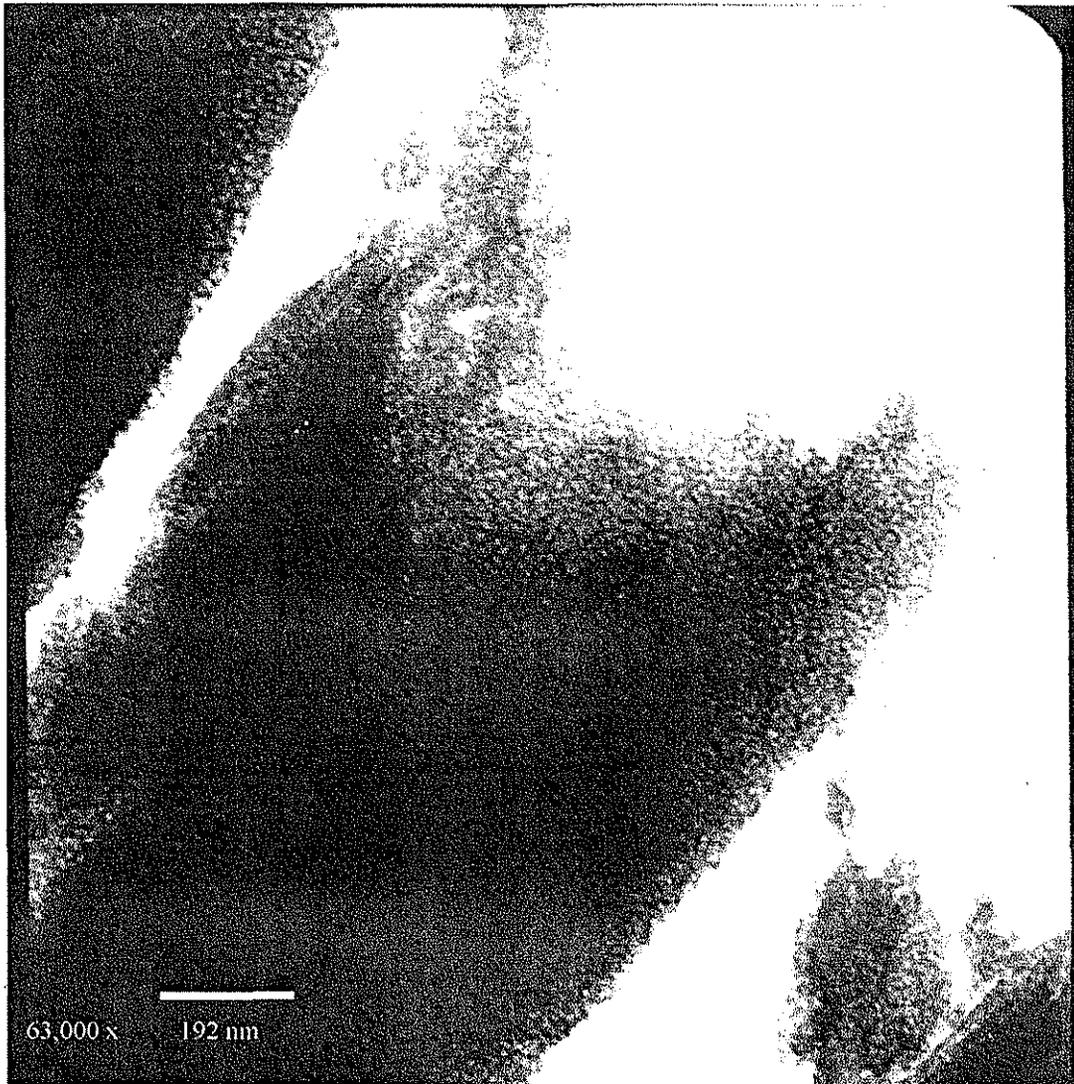
-Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las fotografías de las figuras 5.12.a a la 5.12.b, corresponden a películas de alúminas fosfatadas embebidas en resinas y cortadas con cuchilla de diamante a condiciones criogénicas. Se estudiaron sólo dos de las alúminas: una sin y otra con aditivo (glicerina). Estas muestras son Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -II y Al_2O_3 -pH10- Glicerina- NaH_2PO_4 -terbutanol.

En la figura 5.12.a.1 podemos observar que la alúmina con aditivo presenta una apariencia más porosa que la fotografía mostrada en la figura 5.12 b, en donde se muestra a la alúmina sin aditivo y la apariencia observada es de partículas aglomeradas.

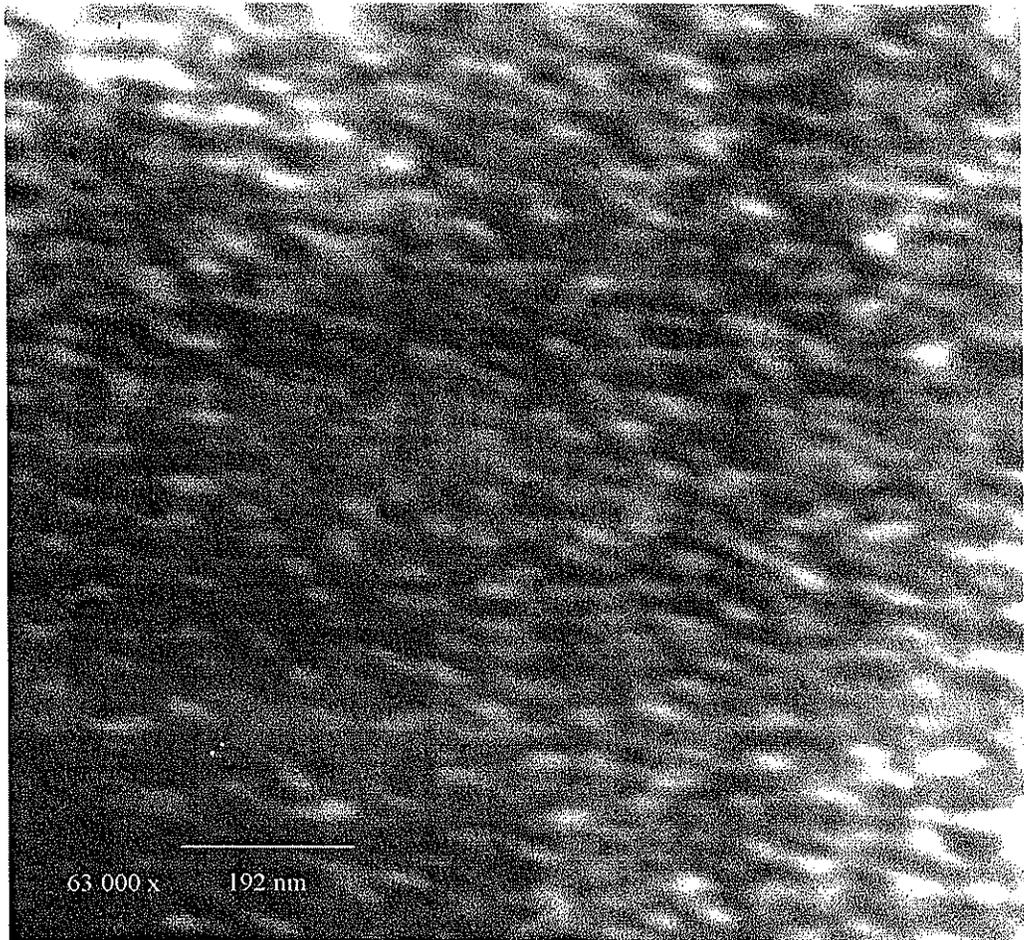
Las diferencias en la forma de éstas alúminas son el efecto de la presencia del aditivo usado.

La figura 5.12.a.2 corresponde al acercamiento de una zona, tomada de la figura 5.12.a.1. En esta última foto podemos observar la porosidad tan alta que presenta la alúmina fosfatada con aditivo. Esto mismo se intentó hacer para la muestra sin aditivo, pero no se logra distinguir una buena imagen



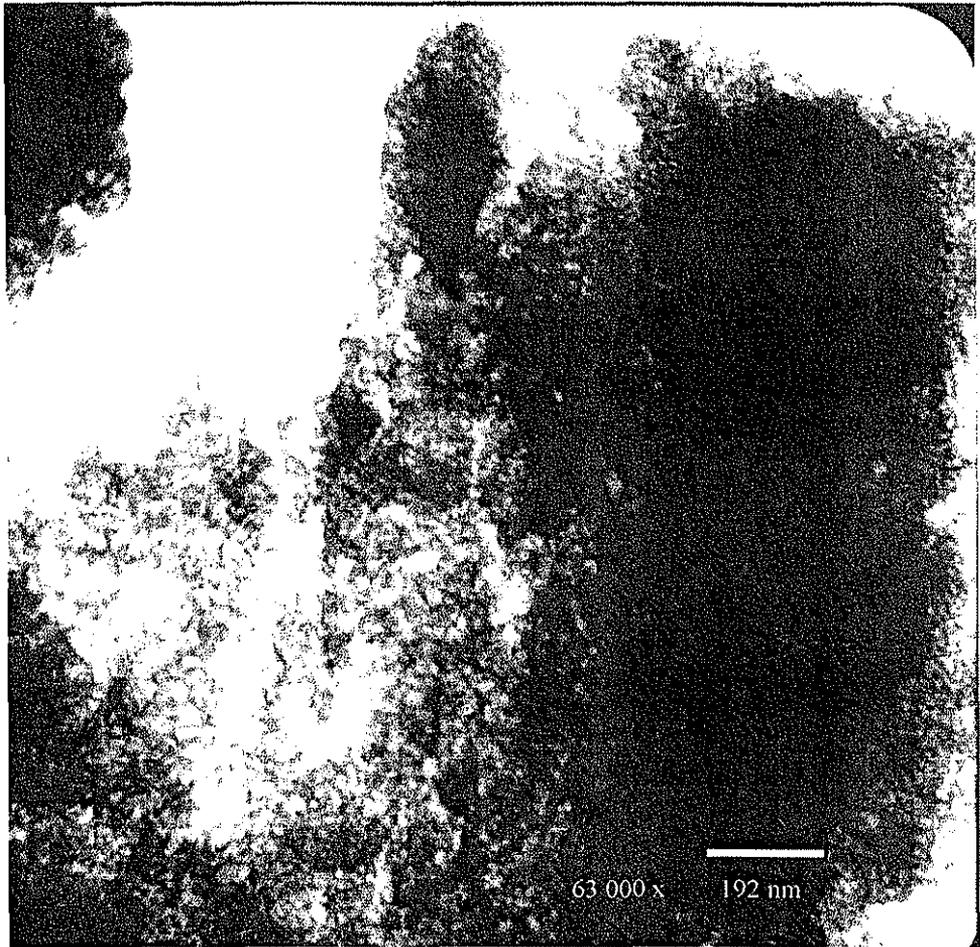
5.12.a.1 Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Película de alúmina fosfatada con aditivo, embebida con resina epóxica, corte de 60 nm de espesor con cuchilla de diamante a condiciones criogénicas (-120°C), con nitrógeno líquido, (a.1) Al_2O_3 -pH10- Glicerina- NaH_2PO_4 -terbutanol, 63,000 x, 120 kV.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



5.12.a.2 Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Película de alúmina fosfatada con aditivo, embebida con resina epóxica, corte de 60 nm de espesor con cuchilla de diamante a condiciones criogénicas (-120°C), con nitrógeno líquido, (a.2) Al_2O_3 -pH10- Glicerina- NaH_2PO_4 -terbutanol, 63,000 x, 120 kV, vista de una zona con más detalle.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



5.12.b Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Película de alúmina fosfatada con aditivo, embebida con resina epóxica, corte de 60 nm de espesor con cuchilla de diamante a condiciones criogénicas (-120° C), con nitrógeno líquido, (b) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -II 63,000x, 80 kV.

-Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

En la Figura 5.13 se observan los espectros FTIR de las muestras geladas a pH ácido: Al_2O_3 -pH3- H_3PO_4 . A 3435 cm^{-1} aparece la vibración de alargamiento O-H debida a los grupos hidroxilo de agua y etanol. La deshidroxilación se lleva a cabo a temperaturas mayores a los 200°C y a 500°C los materiales presentan un máximo de deshidroxilación, como muestran los estudios de TGA y DSC que se discutirán posteriormente.

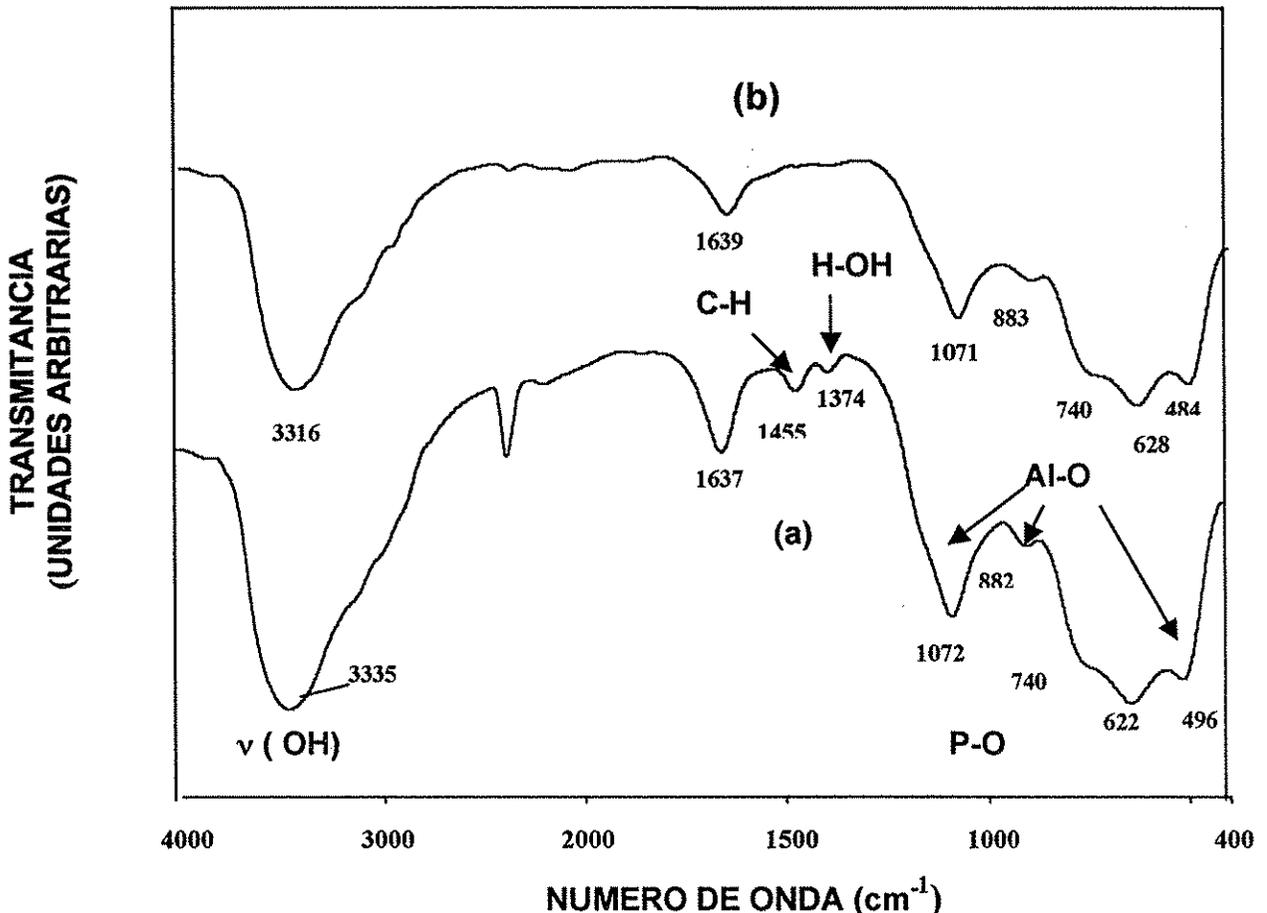


Figura 5.13 Espectros de FTIR de alúminas fosfatadas sin aditivo a 120°C : (a) Al_2O_3 -pH3- HNO_3 (b) Al_2O_3 -pH9- $\text{NH}_4\text{OH-I}$

. En la figura 5.14 se esquematiza cómo se encuentran los grupos OH adsorbidos y quimisorbidos en la estructura de la alúmina.

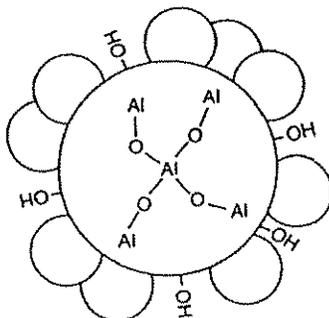
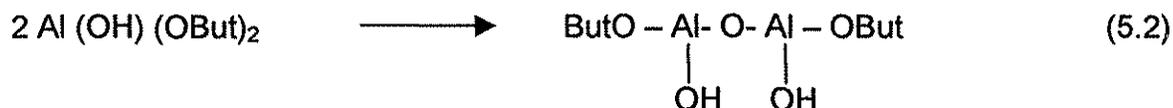


Figura 5.14 Esquema de la distribución de grupos OH en la alúmina [2]

A menores números de onda, se observan bandas características de compuestos orgánicos, principalmente para las muestras a 120°C. Estas bandas se ven a 1455 y 1374 cm^{-1} . Estos se deben a residuos orgánicos de grupos butoxi provenientes del trisecbutóxido de aluminio, que están presentes después del proceso de hidrólisis y condensación.



La banda observada a 1637 cm^{-1} corresponde a la flexión de los grupos OH del agua residual. A 1072 cm^{-1} se observa la banda del enlace Al-O la cual enmascara las vibraciones de los fosfatos (1074 cm^{-1}). Esto sugiere que las bandas características de los fosfatos se presenten en la misma región que las bandas de Al-O y contribuyan a inhibirla cristalinidad en este tipo de alúminas. Señales alrededor de 882, 740, 622 y 496 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones características de Al-O semicristalino.

Las muestras preparadas en condiciones alcalinas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9-NH}_4\text{OH-II}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9-NH}_4\text{OH-III}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH10-NH}_4\text{OH-II}$ presentan variaciones en las bandas descritas comparados con las alúminas geladas en condiciones ácidas. En la Figura 5.15, se observan dos bandas a 3316 y 3094 cm^{-1} asignadas a vibraciones de alargamiento O-H, que indica la existencia de hidroxilos en diferente ambiente químico, es decir, los OH del disolvente y agua residual.

A 1639 cm^{-1} aparece la banda de flexión OH del agua molecular, la cual ya no se observa cuando las muestras son tratadas arriba de 200°C . Así mismo las bandas de flexión simétrica y asimétrica del grupo C-H se ven en la región de $1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

La vibración del enlace Al-O aparece a 1074 cm^{-1} . La región de baja energía del espectro, que es la que define la estructura de la alúmina (800 a 400 cm^{-1}) se encuentra muy indefinida, debido al carácter amorfo del material. Se aprecian dos bandas adicionales en 613 y 482 cm^{-1} correspondientes a la pseudoboehmita [55].

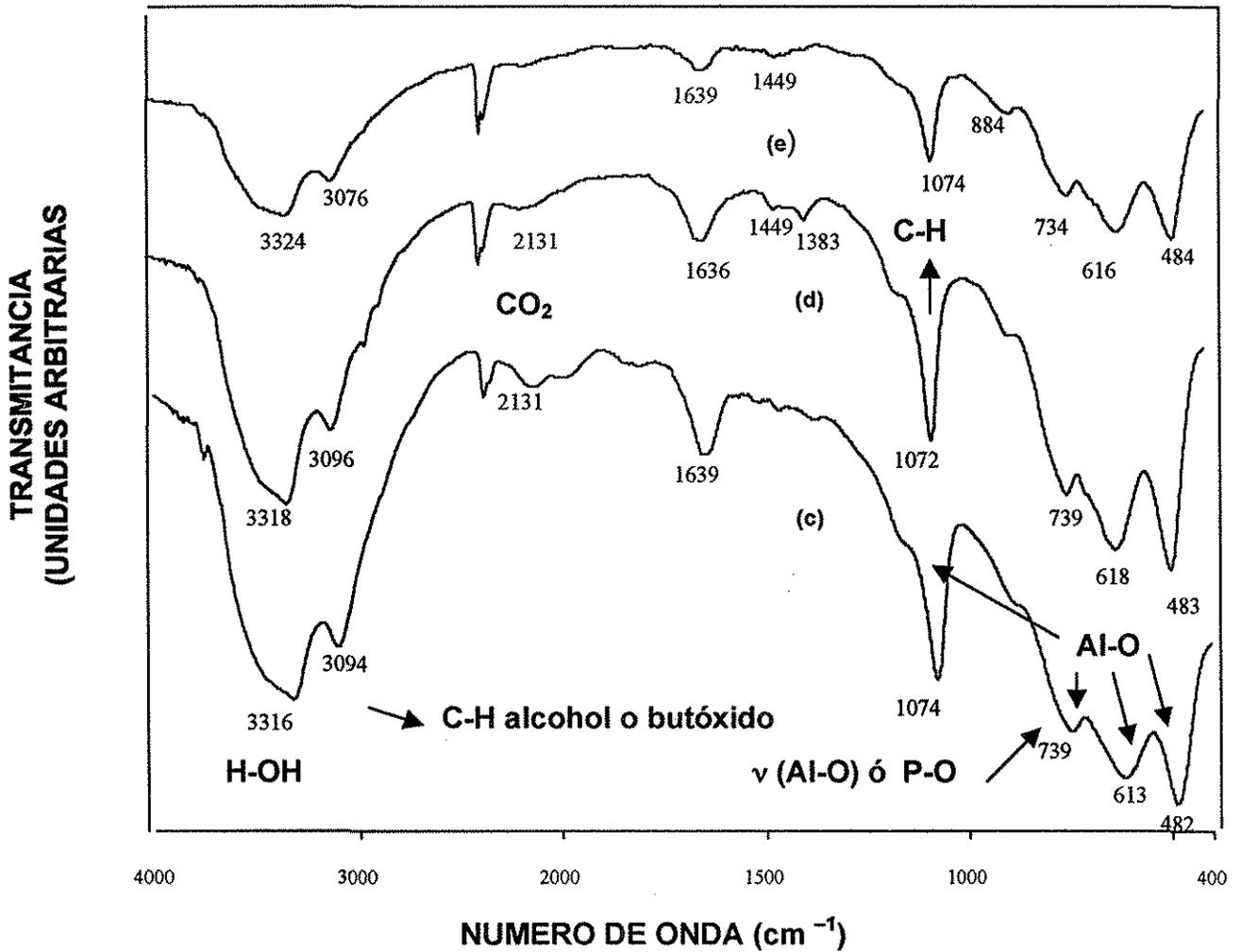
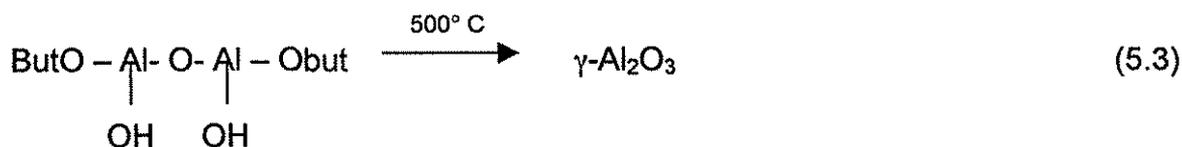


Figura 5.15 Espectros de FTIR de alúminas fosfatadas a 120°C : (c) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -II (d) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -III, (e) Al_2O_3 -pH10- NH_4OH -II

En las alúminas que contienen glicerina como aditivo (Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 , Al_2O_3 -pH10- Glicerina- NaH_2PO_4 -terbutanol), en los espectros FTIR (Figura 5.16) se observa un pequeño desplazamiento de la banda que corresponde a la vibración de alargamiento de O-H (3389 cm^{-1}) a menor energía con respecto al producto a pH ácido y ligeramente a más alta energía que la muestra a pH10. Aquí también se observa un desdoblamiento de la banda principal en dos bandas a 3389 y 2361cm^{-1} asignadas a vibraciones de alargamiento O-H. También se observa que las bandas de vibraciones de flexión asociados a C-H (1400 - 1300 cm^{-1}) aumentan su intensidad debido a los grupos orgánicos de la glicerina. Sin embargo éstos desaparecen con el tratamiento térmico, por la desorción de la molécula. Estas bandas desaparecen cuando las muestras son calentadas a 500° C porque los grupos butoxi se descomponen (Figura 5.18-5.19).



El resto de las bandas permanecen iguales.

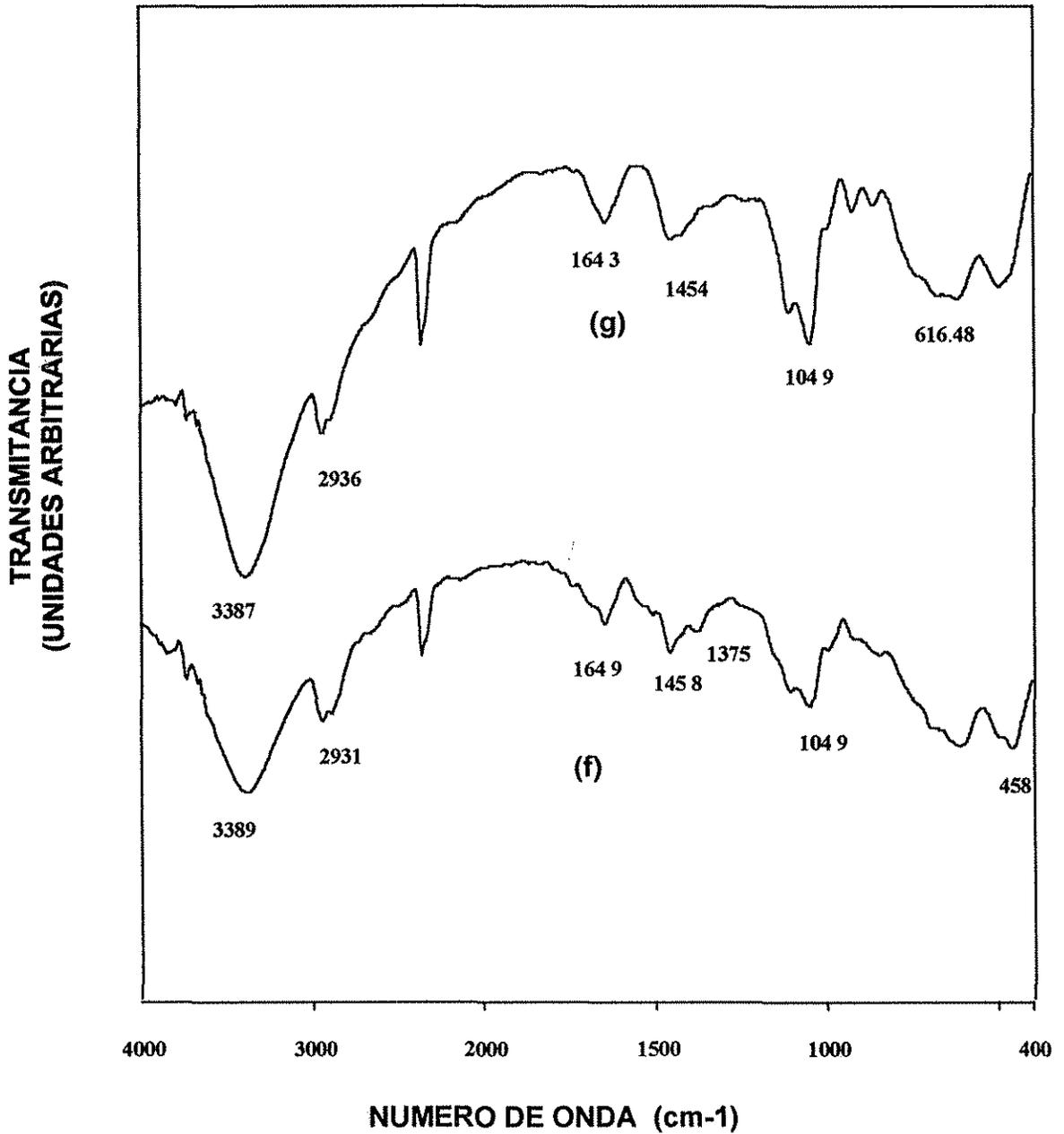


Figura 5.17 FTIR espectros de alúminas fosfatadas con aditivo a 300°C:
 (f) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 , (g) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 -terbutanol.

Ç

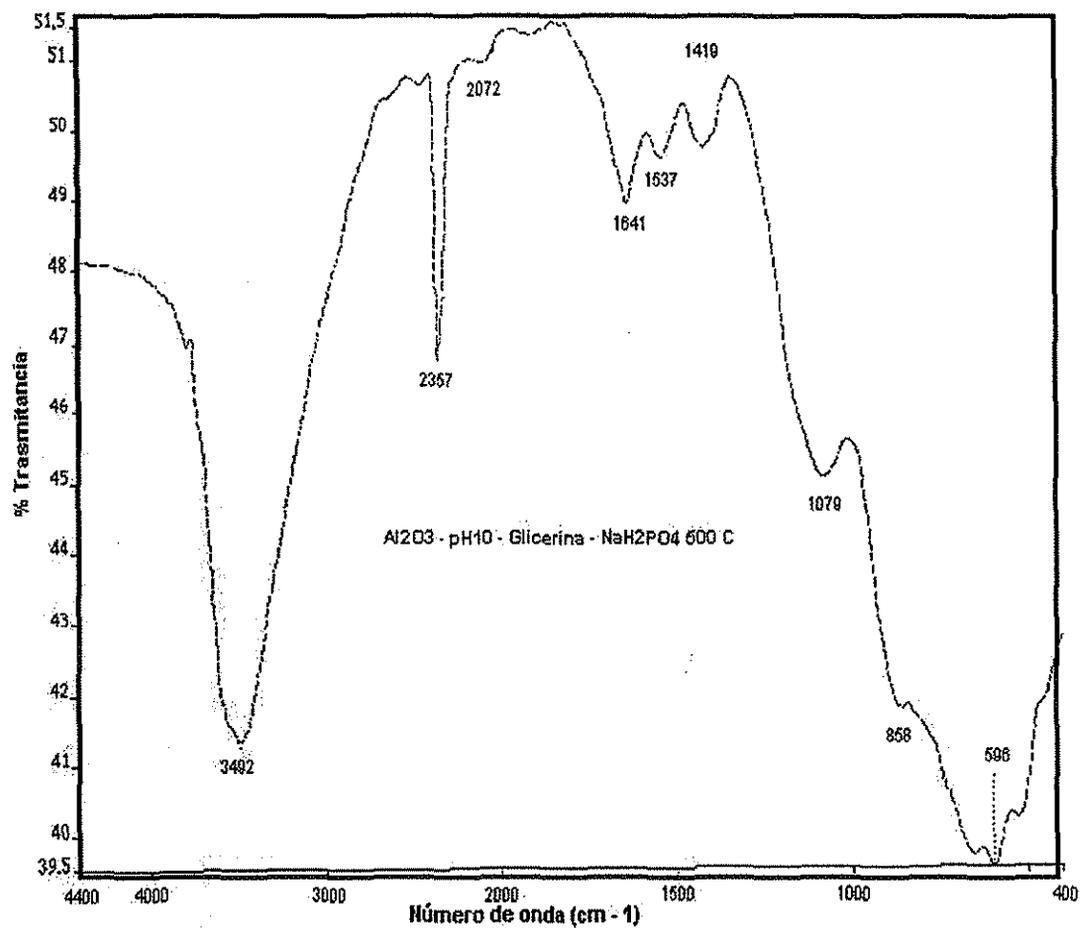


Figura 5.18 FTIR espectro de alúmina fosfatada con aditivo a 500°C:

(a) Al₂O₃-pH10-Glicerina-NaH₂PO₄

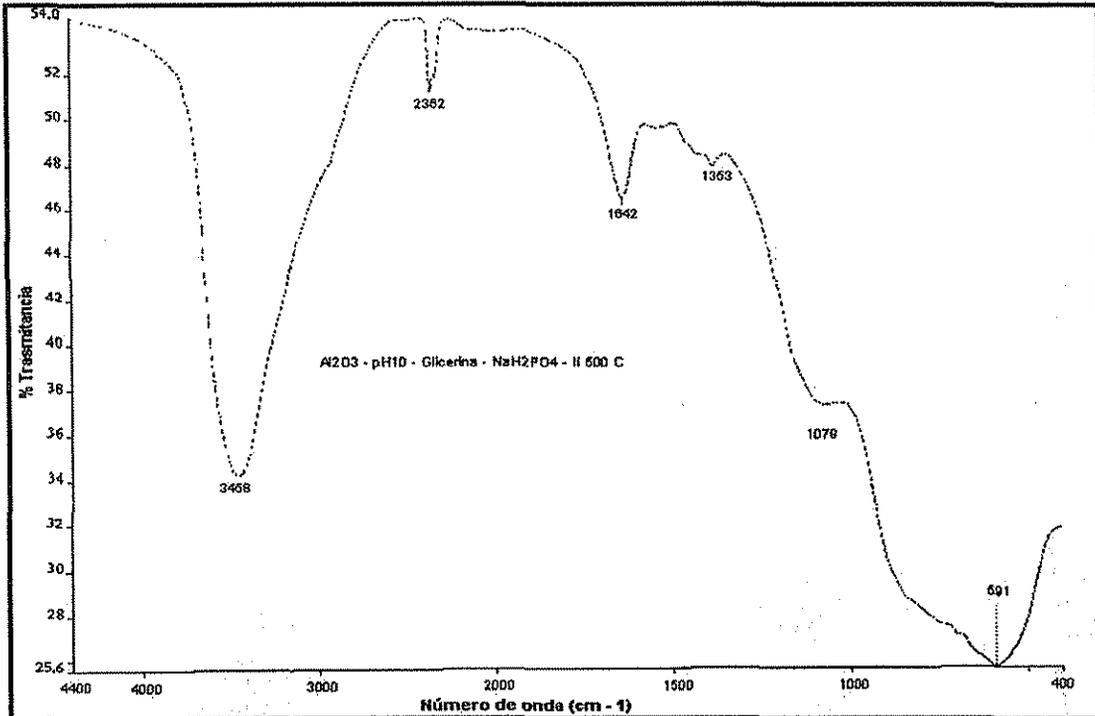


Figura 5.19 FTIR espectro de alúmina fosfatada con aditivo a 500°C:

(b) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 -terbutanol.

Conclusiones

- La eliminación de residuos orgánicos se logra después de tratamientos térmicos arriba de 200°C.
- En los sólidos fosfatados se presentan bandas características para los fosfatos a 1390 y 1090 cm^{-1} , esta última se traslapa con la vibración Al-O.
- La definición de las bandas de los fosfatos son mejores en las muestras obtenidas a pH ácido.

-Difracción de Rayos X.

La estructura cristalográfica de los materiales, se observa con los diagramas de difracción de rayos X, reportados en las figuras 5.20-5.22 se observa que la estructura, no se ve afectada si la muestra es analizada fresca o a temperatura de 300°C, en ambos casos tenemos el mismo patrón de difracción pero donde si se nota la diferencia es en la forma de llevar a cabo la formación del gel, la

del gel, la naturaleza del catalizador usado, cosa que no ha sido considerada por Pierre et.al. [65]. La mayoría de los geles son de apariencia lamelar color blanco. Si vemos la figura 5.20 para las muestras a pH 3 , tenemos la formación de una fase pobremente cristalina cercana a la boehmita, esto es, tenemos una pseudoboehmita, comparando con un difractograma (figura 5.21) para la pseudoboehmita reportado en la literatura [47]. Cuando utilizamos condiciones básicas la forma de los picos es más definida correspondiendo al espectro de boehmita cristalina (figura 5.22). Se presenta en la figura 5.23 el espectro reportado en la literatura como el correspondiente a la boehmita.

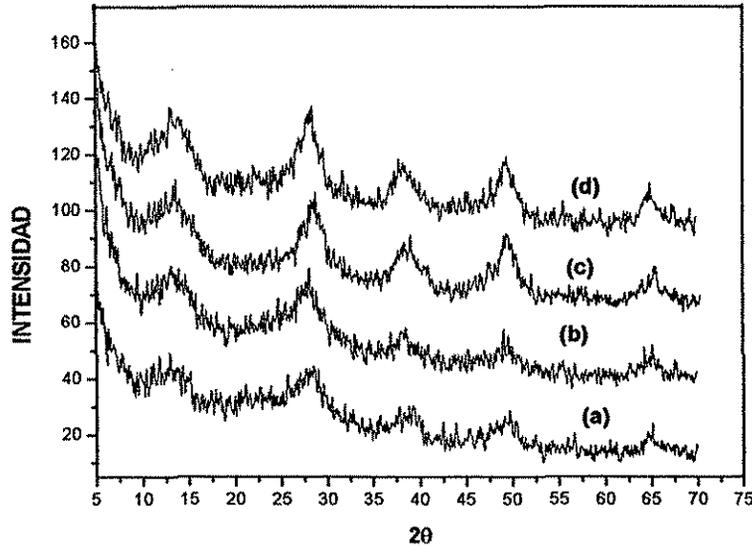
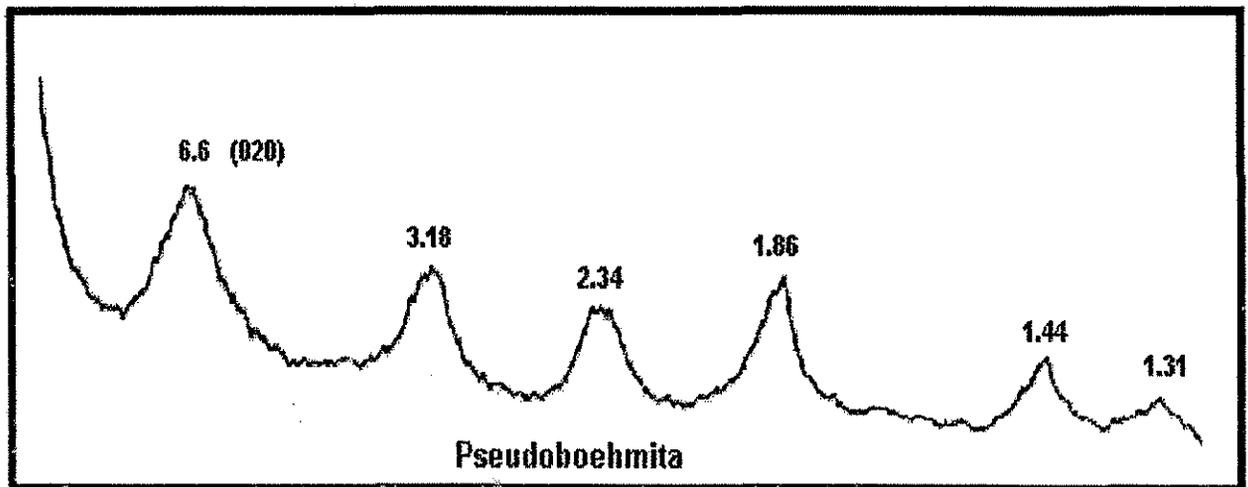


Figura 5.20 Difractogramas de rayos X para las muestras a pH 3, frescas y a 300°C, Al_2O_3 -pH3- HNO_3 (b) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -I, de acuerdo a la bibliografía se trata de la pseudoboehmita.



Radiación CuK_α ; 35 kV, 15 mA; contador Geiger, barrido de 1° a $2\theta/\text{min}$.

Figura 5.21 Difractogramas de rayos X de la pseudoboehmita, reportado por Wefers et.al.[47].

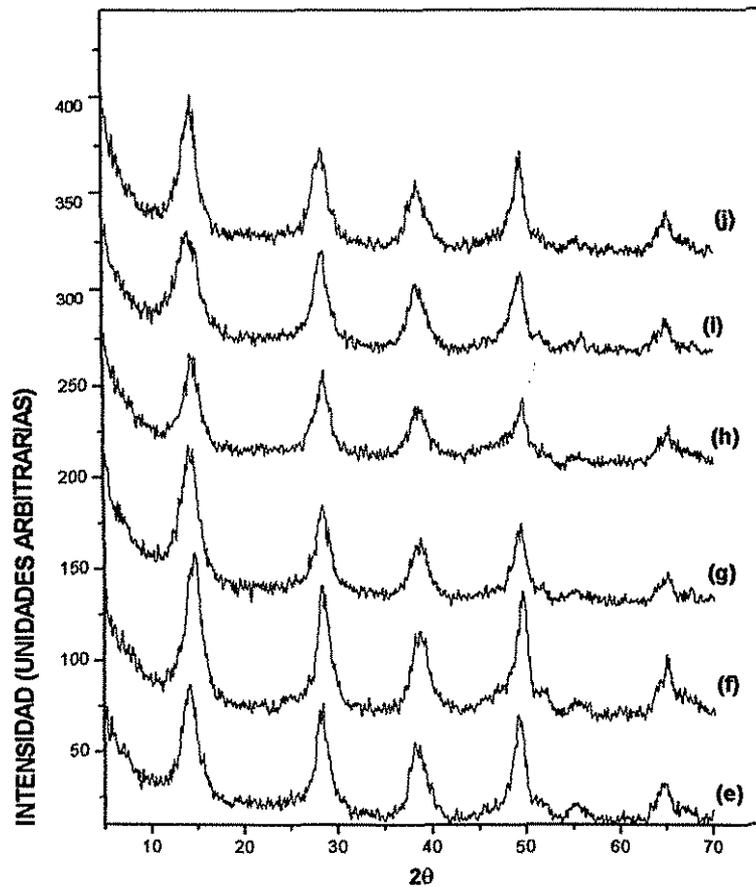


Figura 5.22 Difractogramas de rayos X para las muestras a pH 9, frescas (e) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -II (f) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -III, (g) Al_2O_3 -pH10- NH_4OH -II y, a 300°C, (h) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -II (i) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -III, (j) Al_2O_3 -pH10- NH_4OH -II . Se tiene una boehmita.

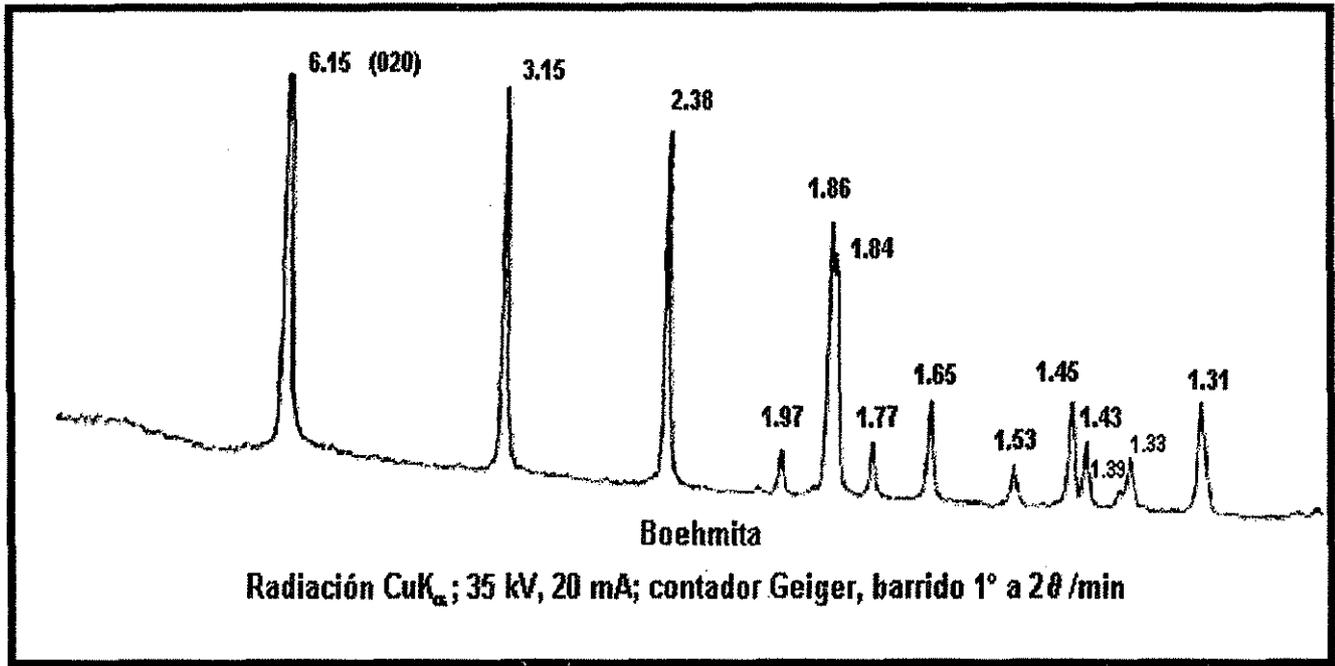


Figura 5.23 Difractogramas de rayos X de la boehmita, reportado por Wefers et.al.[47].

En el caso de las alúminas con glicerina a pH alcalino, donde el material fue sometido a un tratamiento térmico de 500°C se obtiene la fase gamma alúmina con pobre cristalinidad. La figura 5.24 muestra los espectros de estos materiales, donde la fase correspondiente fue identificada como gamma -alúmina .

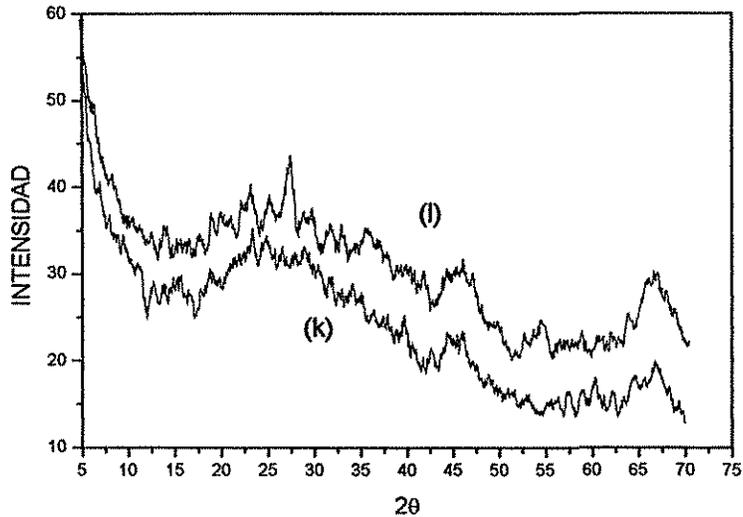


Figura 5.24 Difractogramas de rayos X para las muestras a pH 10 con glicerina, a 500°C, (a) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 , (b) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 -terbutanol, posiblemente se tiene una mezcla de boehmita con trazas de gamma alúmina.

CONCLUSIONES:

En resumen, de acuerdo a los datos de los difractogramas, las estructuras cristalográficas obtenidas son de tres tipos:

- a) Con las muestras a pH 3 se obtuvieron geles con estructura pseudoboehmita,
- b) a pH 9 se tiene boehmita bien cristalizada y
- c) a pH 10 con glicerina se tiene la presencia de boehmita mezclada con gamma alúmina de acuerdo a la evolución de la estructura tetraédrica a una octaédrica que se observa en los estudios de resonancia magnética que se muestran más adelante.

V.2 Efecto del tratamiento térmico sobre la estructura de geles amorfos.

Las figuras 5.25 a la 5.29 muestran los termogramas de DSC de las alúminas fosfatadas. Se presenta una endoterma muy ancha que indica la evaporación de agua fisisorbida. Asimismo vemos la presencia de dos picos de exotermas para las muestras con glicerina, como son muy pequeñas podemos atribuirlo a cristalización de un sistema metaestable, la transformación de boehmita a γ -alúmina. Posteriormente conforme continúa el calentamiento observamos una zona plana sin cambios.

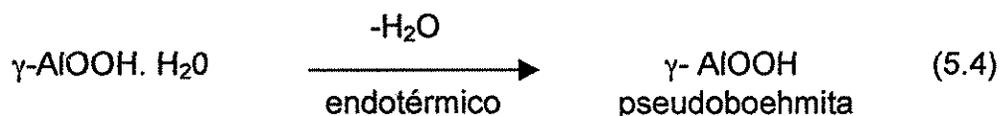
Prácticamente se distinguen principalmente, dos regiones de cambios durante el calentamiento de muestras amorfas:

Región I.

De acuerdo a los resultados que muestran los DSC, esta región corresponde a una endoterma atribuida a la desorción de agua fisisorbida o solvente residual (alcohol).

En las curvas de DSC para las muestras de alúmina fosfatada a pH alcalino sin glicerina se observa lo siguiente:

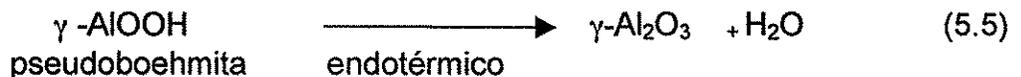
La presencia de un pico endotérmico (figuras 5.25 –5.27) de gran tamaño aparece entre 40-160°C que tiene un pequeño hombro a 40-45°C, ocasionado por la desorción de agua de humedad y del etanol ocluido en el gel, así como los primeros grupos OH que se empiezan a desprender de la muestra. La reacción que representa el pico endotérmico es:



Región II.

Esta región corresponde a un proceso complejo que incluye la remoción de materiales orgánicos (ver curvas de TGA) polimerización de los materiales, relajamientos estructurales y cambios de fase.

El máximo de este pico lo encontramos entre 440-450°C, ocasionado por la deshidroxilación del material. El rango reportado en la literatura [47] para la transformación de fases para la boehmita (dependiendo del tamaño de partícula y el grado de cristalinidad) es entre 450-580°C y corresponde a la deshidroxilación y formación de la fase mixta boehmita con presencia de gamma alúmina. El material pasa de un hidróxido a un óxido de alúmina. La reacción que representa el pico endotérmico es:



La mayor parte de pérdida de peso obtenida en los TGA es debida a la remoción de residuos orgánicos. Esto coincide con lo observado en los espectros de FTIR en los que las bandas que identifican la presencia de materiales orgánicos son las correspondientes a vibraciones de alargamiento de C-H y C-O, explicadas anteriormente en la discusión de FTIR.

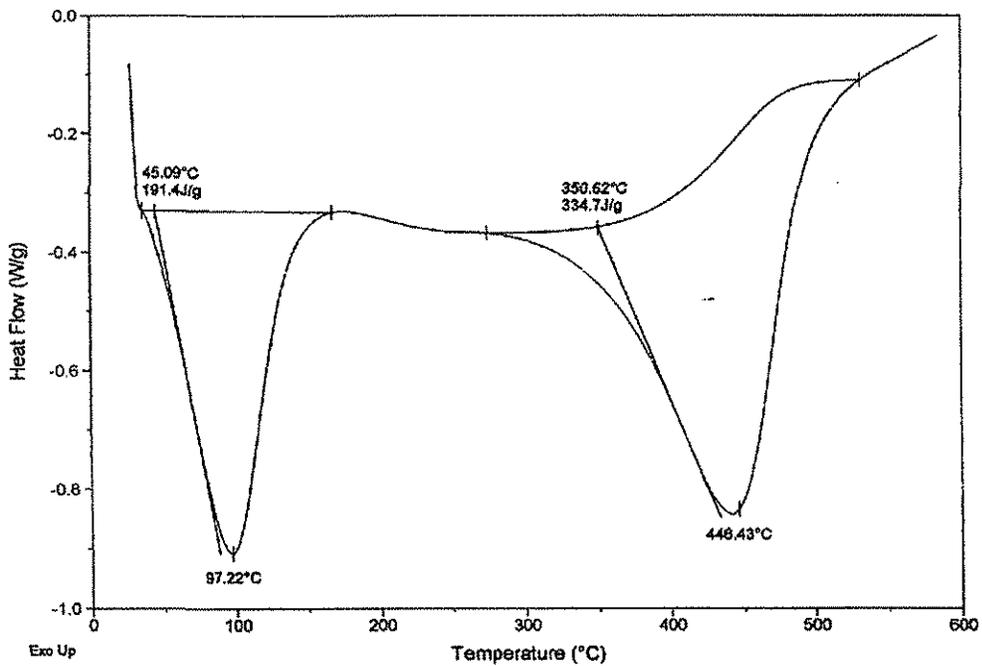


Figura 5.25 Diagramas de DSC para alúminas fosfatadas sin aditivo, pH alcalino : Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -II.

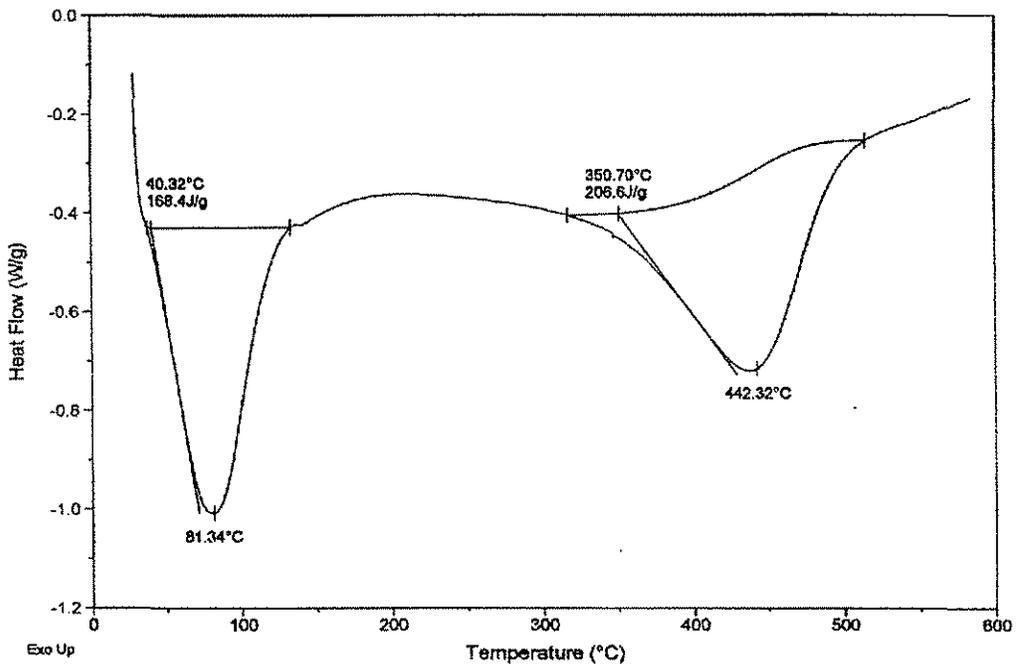


Figura 5.26 Diagramas de DSC para alúminas fosfatadas sin aditivo, pH alcalino : Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -III

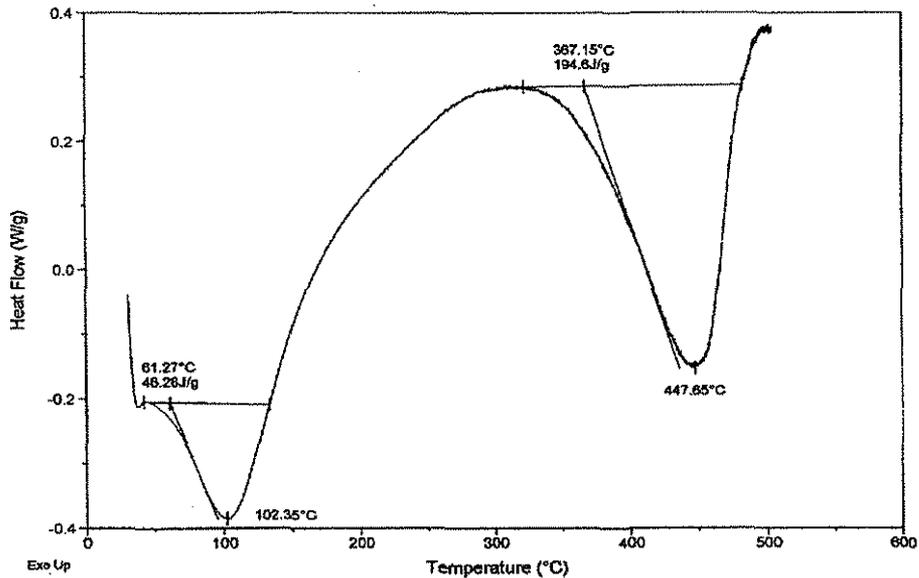


Figura 5.27 Diagramas de DSC para alúminas fosfatadas sin aditivo, pH alcalino: Al_2O_3 -pH10- $\text{NH}_4\text{OH-II}$

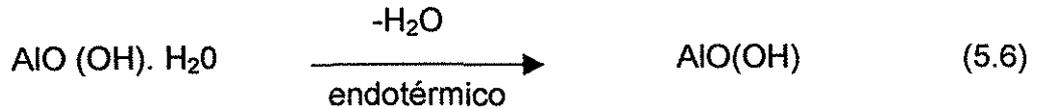
Para las muestras que contienen glicerina: en las figuras 5.28 y 5.29 se consideran los materiales que fueron tratados a 500°C . Cabe destacar que este pico es mucho más ancho que en el caso de los materiales de alúmina sin aditivo. Se destaca que se presentan dos nuevos picos exotérmicos que se localizan entre $400-467^\circ\text{C}$ y $506-529^\circ\text{C}$ que están relacionados con la carbonización de residuos orgánicos de diferente naturaleza que no reaccionaron y quedaron ocluidos en la red de la alúmina. Aunque el pico localizado en 500°C puede ser ocasionado por un cambio de fase, la transición de boehmita a gamma alúmina.

En estos termogramas se distinguen principalmente, tres regiones de cambios durante el calentamiento de muestras amorfas:

Región I.

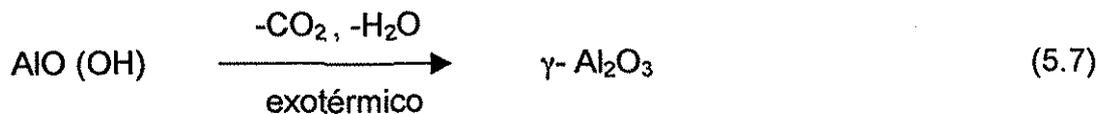
Un pico endotérmico de mayor tamaño que los anteriores es observado (figuras 5.25-5.26), aparece entre $40-300^\circ\text{C}$ estos son ocasionados por la desorción de agua de humedad y del etanol o terbutanol ocluido en el gel. La reacción que representa el pico endotérmico es:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Región II.

Se observa la presencia de dos picos exotérmicos uno entre (400 y 467°C) y el otro en (506-530° C) y están relacionados con la carbonización de residuos orgánicos de diferente naturaleza que no reaccionaron y quedaron ocluidos en la red de la alúmina. La reacción que representa el pico exotérmico es:



Región III.

En esta zona prácticamente no se pierde peso, a menos que el material llegue a su punto de fusión. En el caso de alúminas el punto de fusión se encuentra cerca de los 1400 °C.

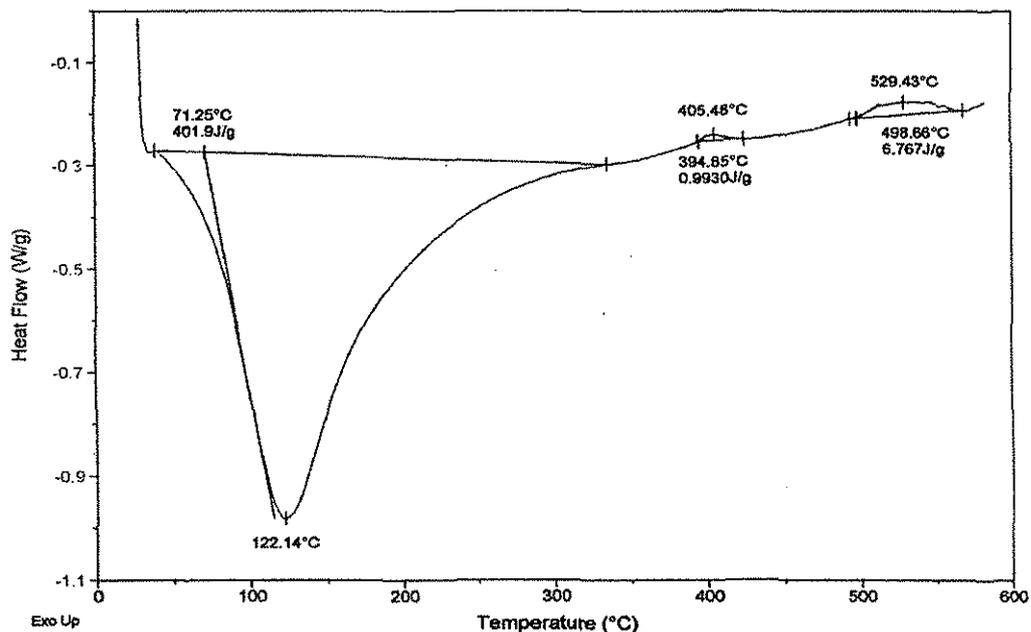


Figura 5.28 Diagramas de DSC para alúminas fosfatadas con glicerina, pH alcalino: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH10-Glicerina-NaH}_2\text{PO}_4$.

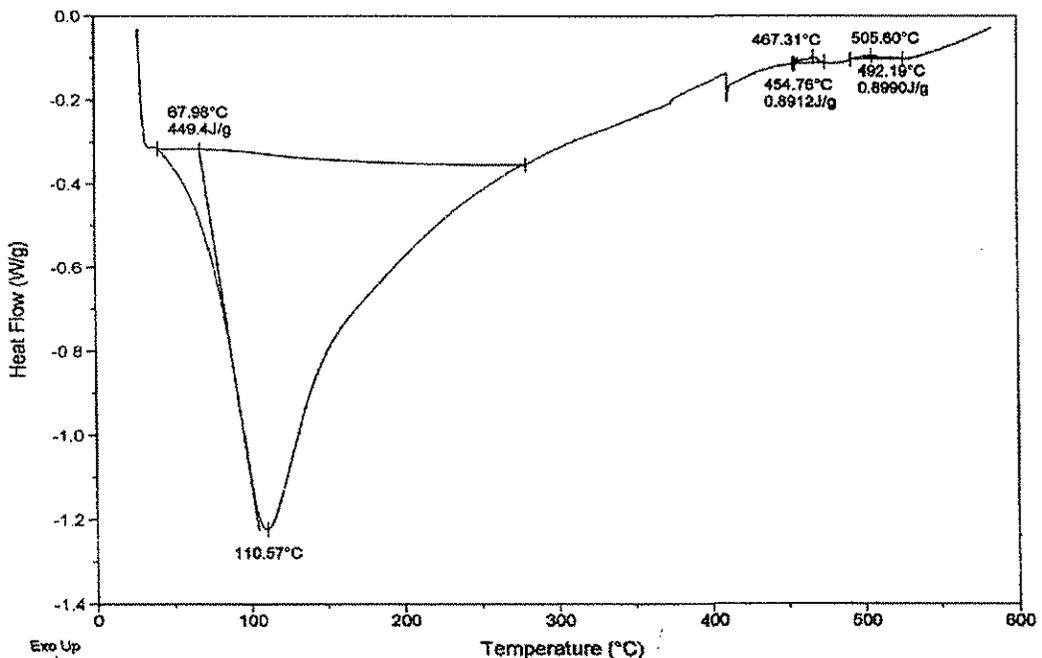


Figura 5.29 Diagramas de DSC para alúminas fosfatadas con glicerina, pH alcalino: Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 -terbutanol.

Los termogramas de TGA para las alúminas fosfatadas sin aditivo, se muestran en las figuras 5.30 a la 5.31. El agua, de acuerdo a los resultados de DSC, es el primer material que se remueve arriba de 100°C . Los datos que se observan son de 6-15% en peso que se pierde abajo de 300°C , que corresponde a agua fisisorbida y en el bulbo de la alúmina. De 9-13% de peso perdido entre 300 y 900°C debido a la descomposición de material orgánico y la remoción de agua estructural, por deshidratación y cambio de boehmita a gamma alúmina.

Los TGA's de las alúminas fosfatadas con aditivo son mostradas en la figura 5.30. Los datos que se observan son de 18-21% en peso que se pierde abajo de 300°C , y de 3-5% de peso perdido entre 300 y 900°C .

En la tabla 5.2, se muestran los datos con los tres escalones respectivos, debido a pérdidas de peso. En total los materiales pierden entre un 23 y 28% de su peso original.

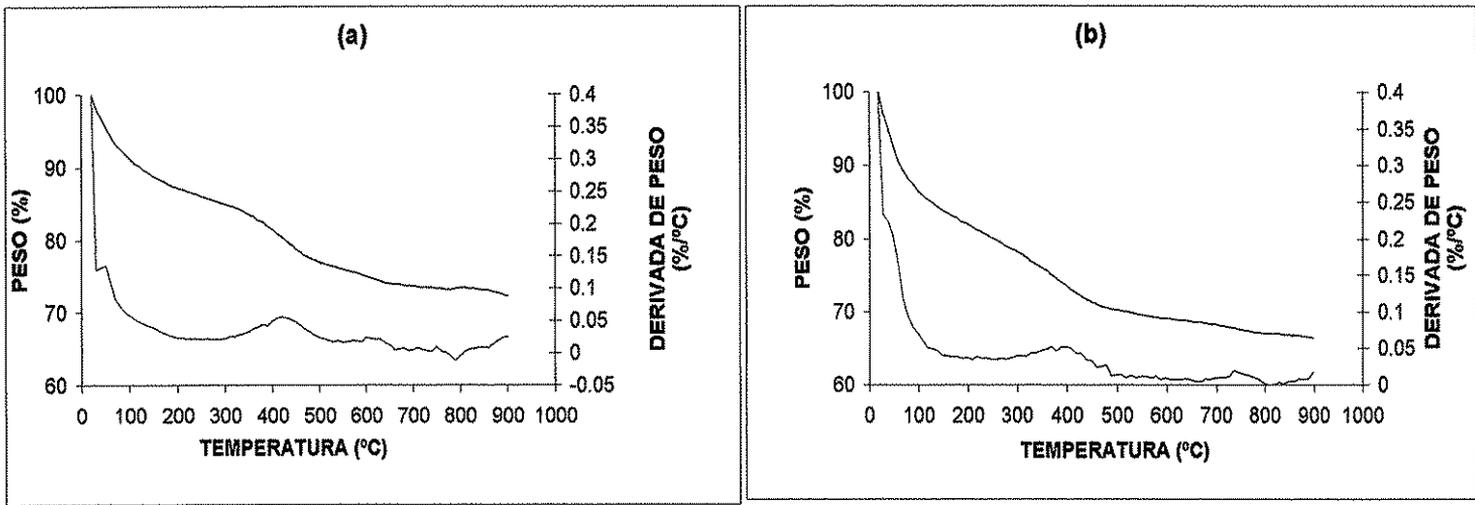


Figura 5.30 Termogramas TGA de alúminas fosfatadas sin aditivo a pH ácido: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH3- H}_3\text{PO}_4$ (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-I}$.

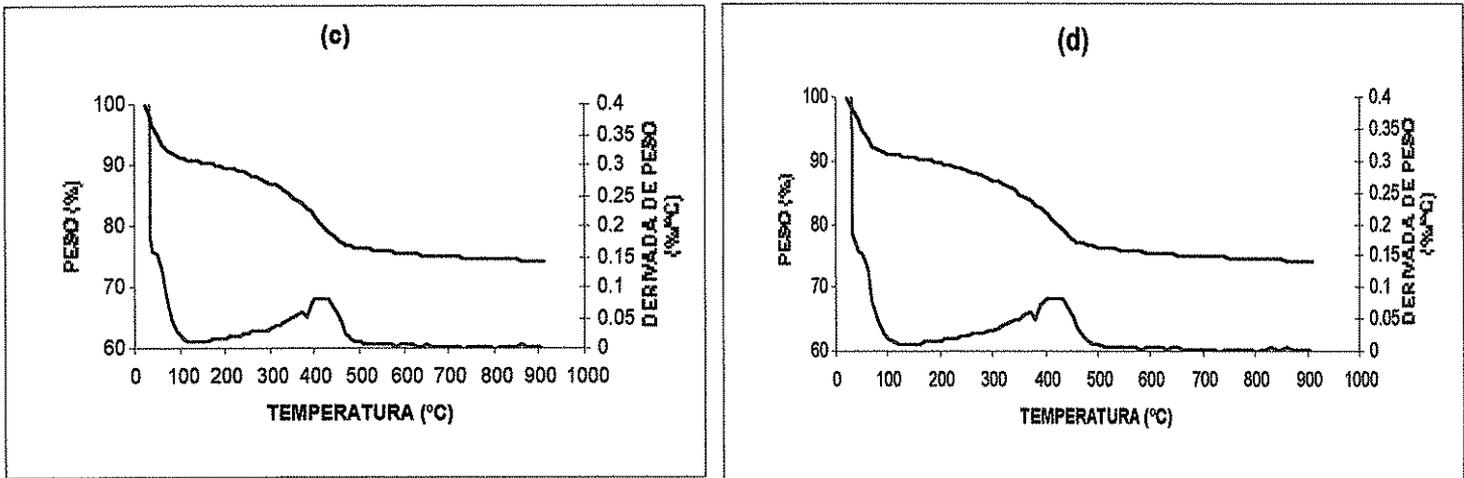


Figura 5.30.a Termogramas TGA de alúminas fosfatadas sin aditivo a pH alcalino: (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-II}$, (d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-III}$

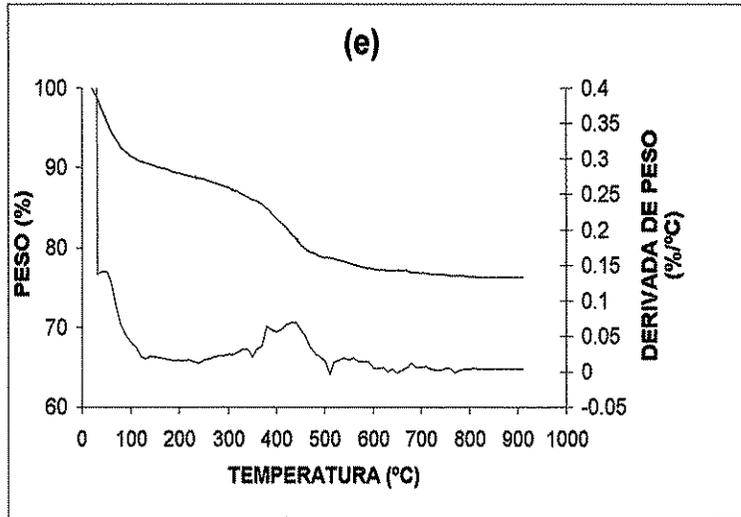


Figura 5.30.b Termogramas TGA de alúminas fosfatadas sin aditivo a pH alcalino:
 (e) Al_2O_3 -pH10- $\text{NH}_4\text{OH-II}$

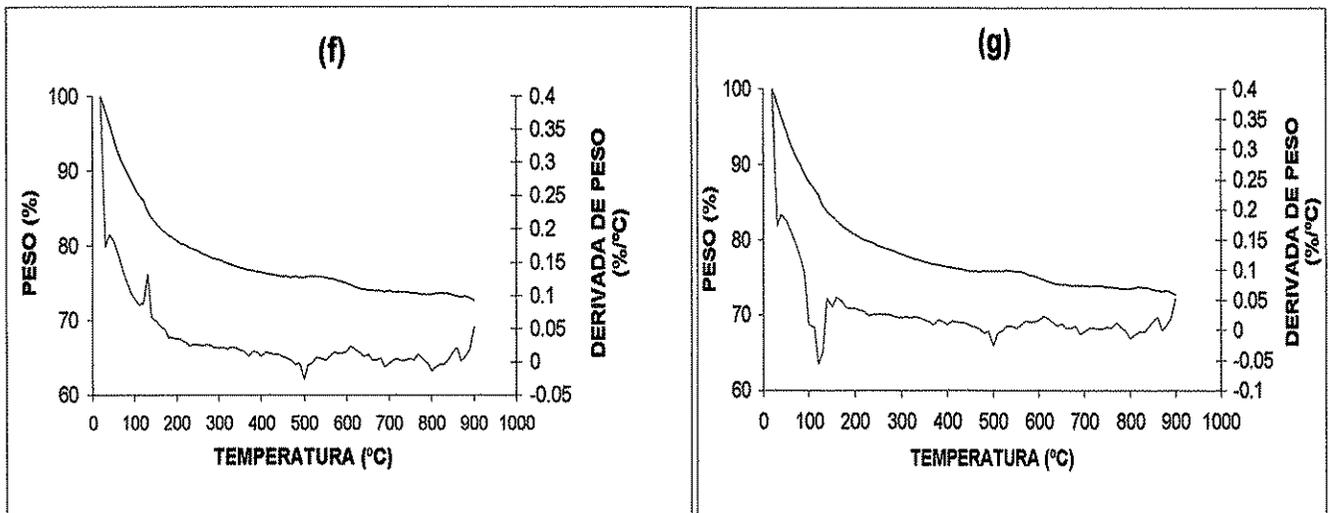


Figura 5.31. Termogramas TGA de alúminas fosfatadas con aditivo a pH alcalino:
 (f) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 -500°C, (g) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 -
 terbutanol 500° C.

MUESTRA	PÉRDIDA DE PESO (% PESO)					% PÉRDIDA TOTAL
	18-110°C REGION I	110-300°C REGION I	300-480°C REGION II	480-800°C REGION III	800-900°C REGION III	
Al ₂ O ₃ -pH3- H ₃ PO ₄ .	9.3	5.5	7.5	3.9	1.3	27.6
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-I	8.9	6.3	7.5	2.3		25.0
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-II	8.5	4.0	11.0	1.8		25.3
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-III	3.5	3.4	7.3	2.5		16.8
Al ₂ O ₃ -pH10- NH ₄ OH-II	8.7	3.7	8.3	2.7	0.2	23.6
Al ₂ O ₃ -pH10- Glicerina-NaH ₂ PO ₄ 500C	10.8	7.5	2.4	1.4		22.1
Al ₂ O ₃ -pH10- Glicerina-NaH ₂ PO ₄ -terbutanol 500C	14.5	6.4	2.3	1.9	1.5	26.7

Tabla 5.2 Datos de pérdida de peso de las alúminas fosfatadas con y sin glicerina.

-Resonancia Magnética Nuclear ²⁷Al (RMN).

A continuación se discuten los cambios estructurales observados por medio de RMN ²⁷Al:

-En todas las figuras de la 5.32 a la 5.34, se observa una señal de resonancia en aproximadamente en 5 ppm , debida a aluminio hexacoordinado (octaédrico). Es el principal componente en el espectro de RMN de la mayoría de los sólidos analizados. Así también se presenta, en algunos espectros una señal de resonancia aproximadamente en 65 ppm atribuída a aluminio coordinado tetraédricamente y consiste en una fracción pequeña de la intensidad de la señal total del espectro.

-Todas las muestras sintetizadas a pH ácido (figura 5.32) y a pH alcalino (figuras 5.33.a a la 5.33.c) frescas y sometidas a tratamientos térmicos a 300°C, presentan casi el 100% de sitios octaédricos así como la línea de resonancia principal, más simétrica y más estrecha.

-Un ensanchamiento de la señal de resonancia de 5 ppm, así como la aparición de un pequeño hombro en aproximadamente 35 ppm es evidente para el material

Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 500°C (figura 5.34.l), esta resonancia se atribuye a aluminio penta coordinado, aunque su contribución no es tan apreciable.

-Las muestras con glicerina y etanol, presentan dos sitios (octaédricos y tetraédricos), lo mismo se observa con el terbutanol. En general, los átomos de aluminio se encuentran en sitios octaédricos.

- De acuerdo con Vaudry F., et al., [64]. La deshidratación provoca un incremento en la cantidad de aluminio tetra y penta coordinado a expensas del aluminio hexacoordinado. El tratamiento térmico resalta este efecto. Al comparar el espectro de la alúmina con glicerina sometida a 200°C (figura 5.34.k) con los espectros de las alúminas con glicerina sometidas a tratamiento térmico de 500°C (figuras 5.34.l. y 5.34.m) vemos que se da el efecto mencionado en la literatura.

-De cierta forma el incremento en el área superficial correlaciona con pérdida de intensidad de señal al haber una señal más amplia por la formación de aluminio en otros sitios, esto puede ser atribuido al ambiente distorsionado de los sitios del aluminio.

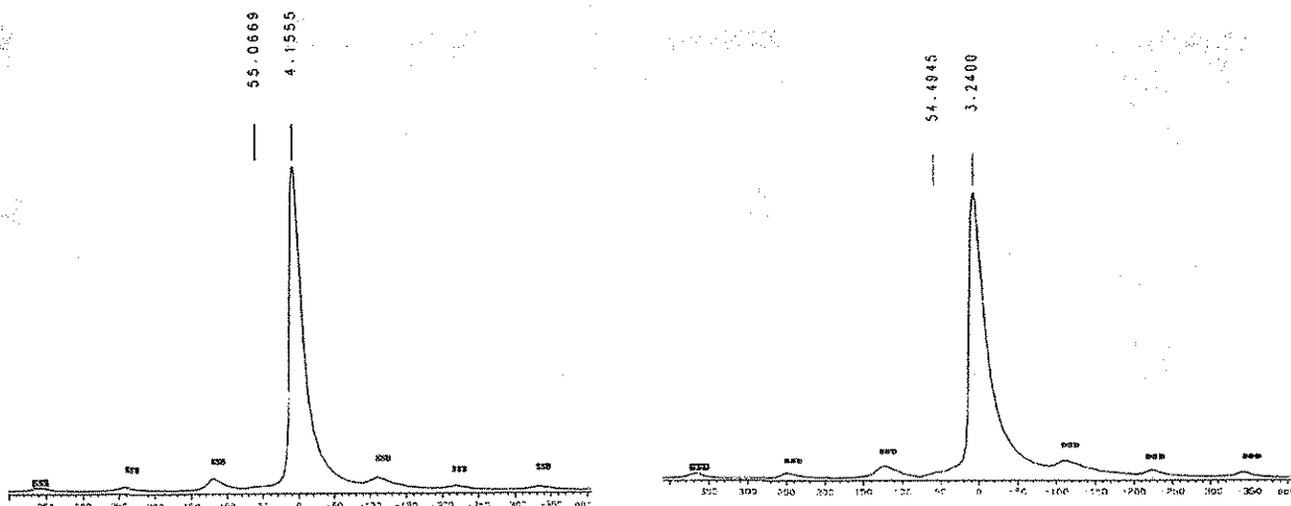
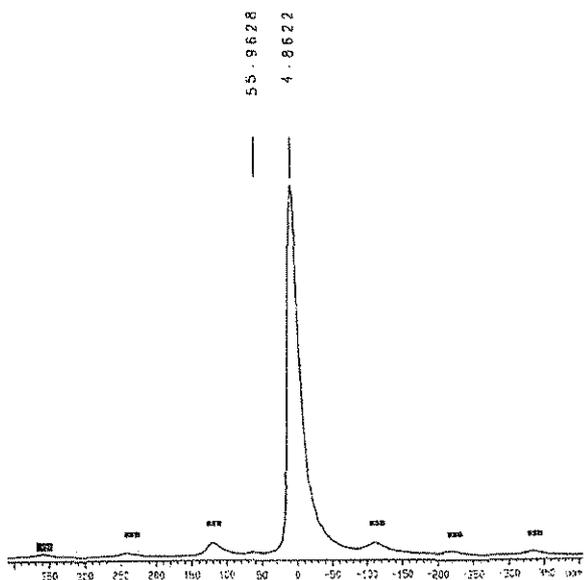
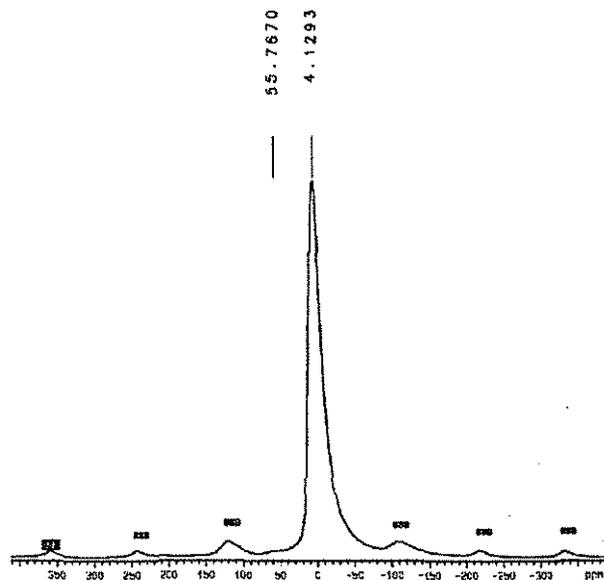


Figura 5.32 Espectros de RMN de alúminas fosfatadas sin aditivo a pH ácido: (a) Al_2O_3 -pH3- H_3PO_4 . Fresca b) Al_2O_3 -pH3- H_3PO_4 . 300°C

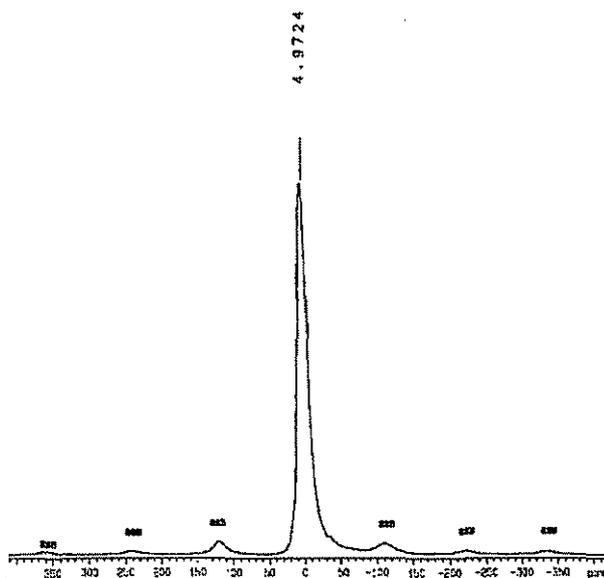


c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-I, Fresca}$

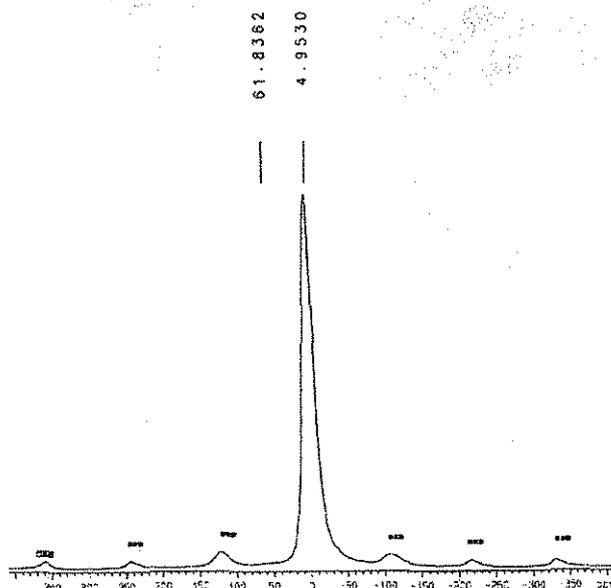


d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-I 300}^\circ\text{C}$

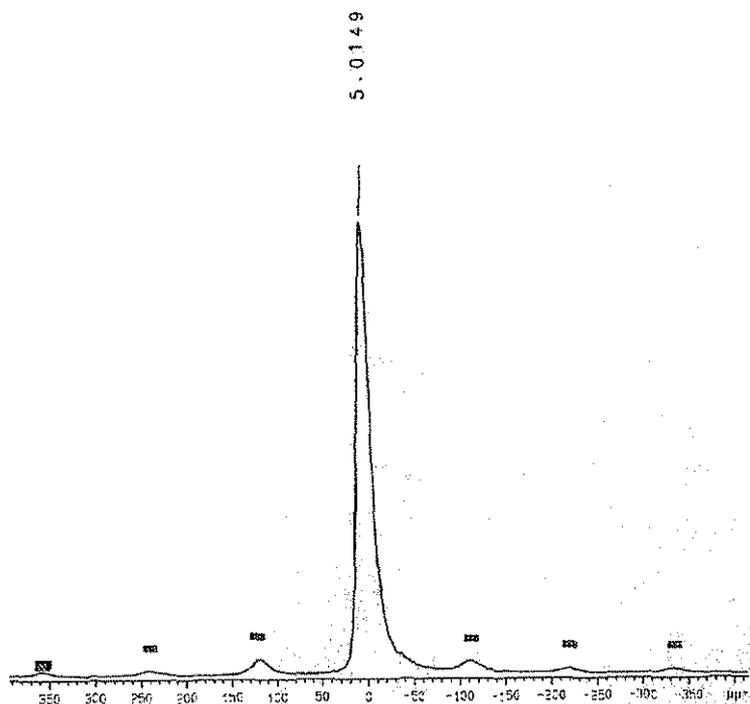
Figura 5.33 Espectros de RMN ^{27}Al de alúminas fosfatadas: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH3- H}_3\text{PO}_4$ -Fresca (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH3- H}_3\text{PO}_4$ - 300°C, (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-I-Fresca}$ (d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-I-300}^\circ\text{C}$



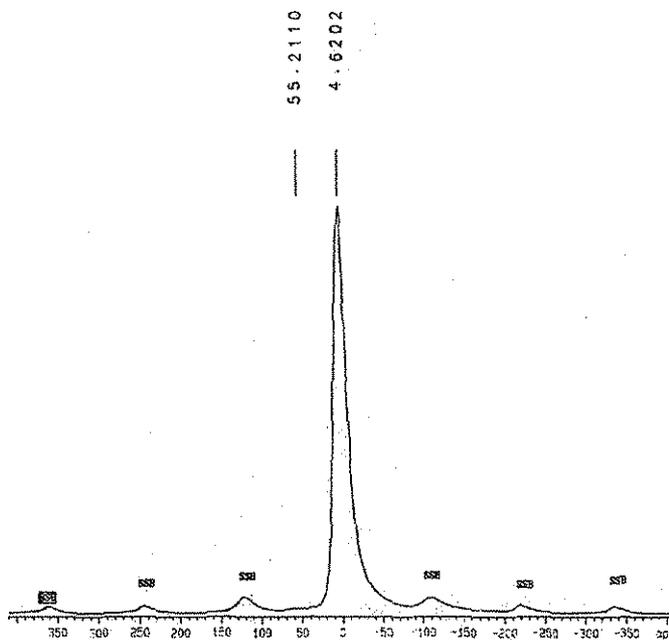
e) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-II, Fresca}$



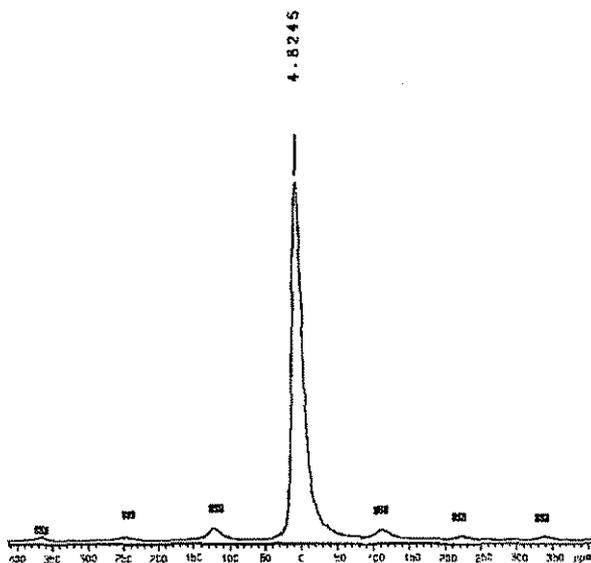
f) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-pH9- NH}_4\text{OH-II- 300}^\circ\text{C}$



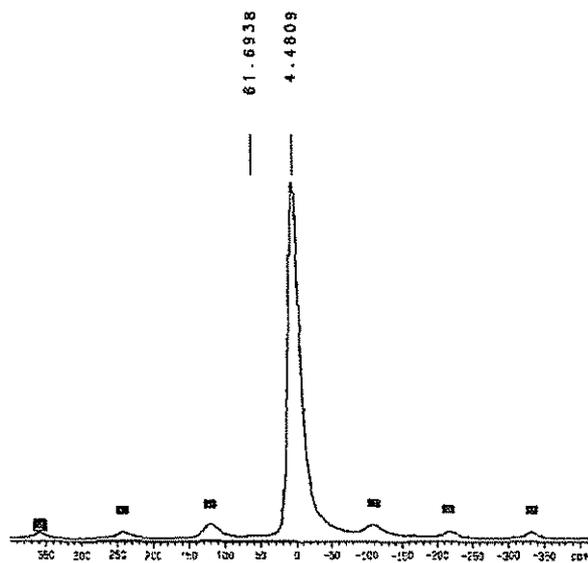
g) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -III, Fresca



h) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -III- 300°C

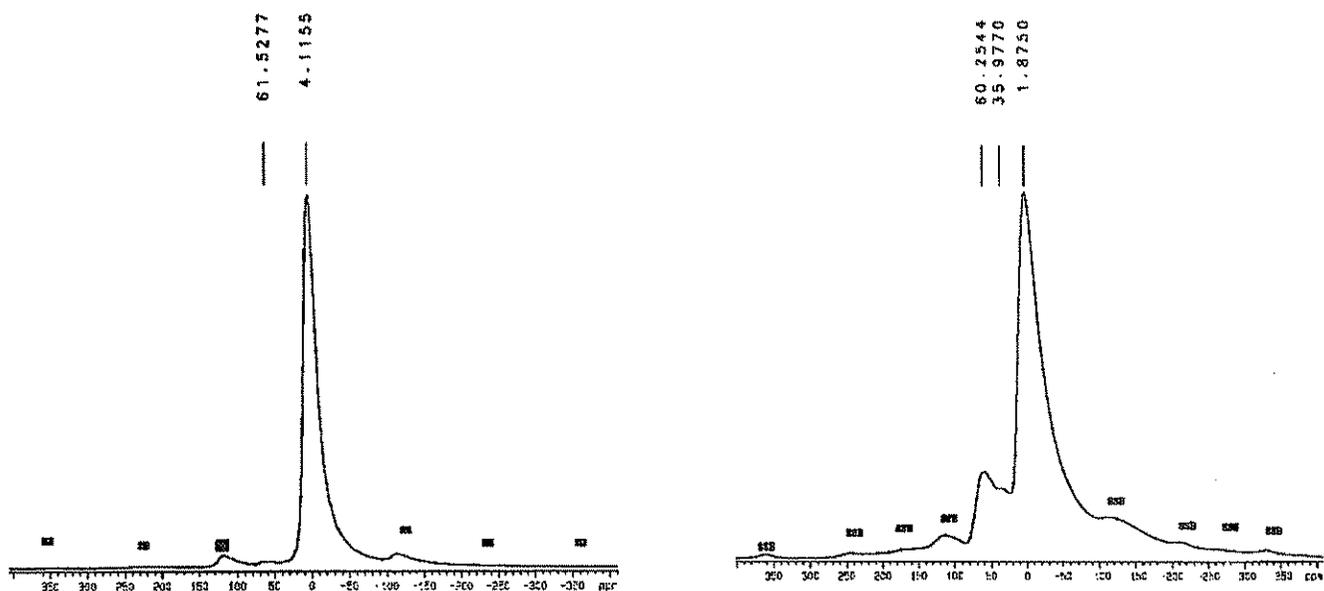


i) Al_2O_3 -pH10- NH_4OH -II Fresca

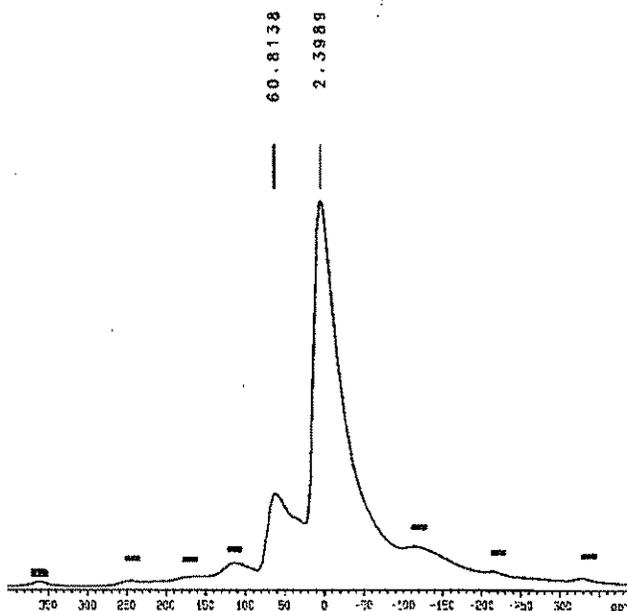


j) Al_2O_3 -pH10- NH_4OH -II- 300°C

Figura 5.33 Espectros de RMN ^{27}Al de alúminas fosfatadas: (e) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -II-Fresca, (f) a 300°C, (g) Al_2O_3 -pH9- NH_4OH -III-Fresca, (h) a 300°C, (i) Al_2O_3 -pH10- NH_4OH -II-Fresca y (j) a 300°C.



k) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 200°C l) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 -500°C



m) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 -terbutanol-500°C

Figura 5.34 Espectros de RMN ^{27}Al de alúminas fosfatadas: (k) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 200°C, (l) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 500°C, (m) Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 -terbutanol 500°C.

Tabla 5.5 Posición de las señales de resonancia principales en los espectros de RMN ^{27}Al de las alúminas fosfatadas con y sin glicerina.

MUESTRA	SEÑALES RMN ^{27}Al (ppm)		
	SITIO OCTAEDRICO	SITIO TETRAEDRICO	SITIO PENTAEDRICO
Al ₂ O ₃ -pH3- H ₃ PO ₄ . FRESCA	4.1555	55.0669	-
Al ₂ O ₃ -pH3- H ₃ PO ₄ . 300°C	3.2400	54.4945	-
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-I-FRESCA	4.8622	55.9628	-
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-I-300°C	4.1293	55.7670	-
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-II-FRESCA	4.9724	-	-
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-II-300°C	4.9530	61.8362	-
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-III- FRESCA	5.0149	-	-
Al ₂ O ₃ -pH9- NH ₄ OH-III-300°C	4.6202	55.2110	-
Al ₂ O ₃ -pH10- NH ₄ OH-II- FRESCA	4.8245	-	-
Al ₂ O ₃ -pH10- NH ₄ OH-II-300°C	4.4809	61.6938	-
Al ₂ O ₃ -pH10- Glicerina-NaH ₂ PO ₄ 200°C	4.1155	61.5277	
Al ₂ O ₃ -pH10- Glicerina-NaH ₂ PO ₄ 500°C	1.8750	60.2544	35.9770
Al ₂ O ₃ -pH10- Glicerina-NaH ₂ PO ₄ -terbutanol 500°C	2.3989	60.8138	-

CONCLUSIONES:

- Los espectros de RMN obtenidos, para los materiales procesados a pH3 y pH9 sin glicerina muestran sólo sitios octaédricos, lo cual involucra la presencia de la boehmita. En este material debido a su estructura cristalina que es ortorrómbica es los aluminios están rodeados octaedralmente por 5 átomos de oxígeno y un hidroxilo. Estos resultados están de acuerdo a lo reportado en infrarrojo y rayos x. Asimismo se puede apreciar que la altura de los espectros de RMN, son relativamente más altos cuando se tiene formada la boehmita cristalina.
- La presencia de sitios tetraédricos e incluso pentacoordinados, además de los resultados obtenidos mediante rayos x e infrarrojo indican la formación de gamma-alúmina de pobre cristalinidad debido a la posible presencia de boehmita

sin transformar. Por otro lado la relación entre los picos octaédricos y los tetraédricos no es de 2:1 según lo reportado en la literatura [60], por tal motivo no tenemos propiamente gamma alúmina ya que a las condiciones de tratamiento térmico (500° C) apenas está en proceso de transformación.

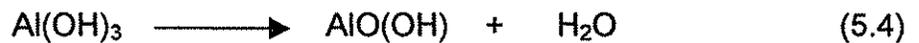
5.3 Efecto del DCCA (glicerina) sobre la porosidad y el área superficial de alúminas fosfatadas.

Como vimos anteriormente en la figura 5.7, las muestras con glicerina a pH 10 tienen la distribución de tamaño de poro más estrecha que el resto de las muestras. Asimismo, como es mostrado en la tabla 5.1, las muestras que fueron sintetizadas con glicerina tienen el área superficial más grande.

Los posibles mecanismos para obtener área superficial alta y formación de poros de tamaño más homogéneo pueden ser los siguientes:

a) Mecanismo tipo 1.

La formación de la fase boehmita puede ser precedida a la formación de trihidróxidos de aluminio :



De acuerdo a los diagramas de difracción de rayos X, se sabe que el gel preparado sin glicerina a pH 3 y pH 9, corresponden a pseudoboehmita y boehmita cristalina, respectivamente. Sin embargo, en presencia de glicerina durante la reacción de formación de los trihidróxidos, ocurren las reacciones siguientes:

HIDRÓLISIS:



CONDENSACIÓN:

Se observa que ocurren reacciones de policondensación intermolecular entre estos hidróxidos, los cuales forman distintas especies oxo, que producen el estado amorfo que se observa en las muestras tratadas a 500°C.

De acuerdo a Yoldas[62,63], la deshidratación de la boehmita, $AlO(OH)$ que produce gamma alúmina, $\gamma-Al_2O_3$ implica que los átomos de oxígeno que pertenecen a los dos grupos hidroxilo en los sitios externos de la boehmita crean una estructura de espinela tetragonal distorsionada (donde las vacancias de la red se encuentran en los sitios tetraédricos). Ver figura 5.35 de las posibles estructuras.

Como se puede observar en la figura 5.35, debido a que la concentración de glicerina es muy pequeña, hay muchos lugares donde la glicerina podría reemplazar al grupo OH dentro de la estructura tipo boehmita (figura 5.35.a). Debido a la distribución aleatoria de la glicerina y el efecto estérico de la molécula, cambiarán los espacios interplanares de la espinela dando lugar a una estructura distorsionada con defectos como se ilustra en la figura 5.35 b y c.

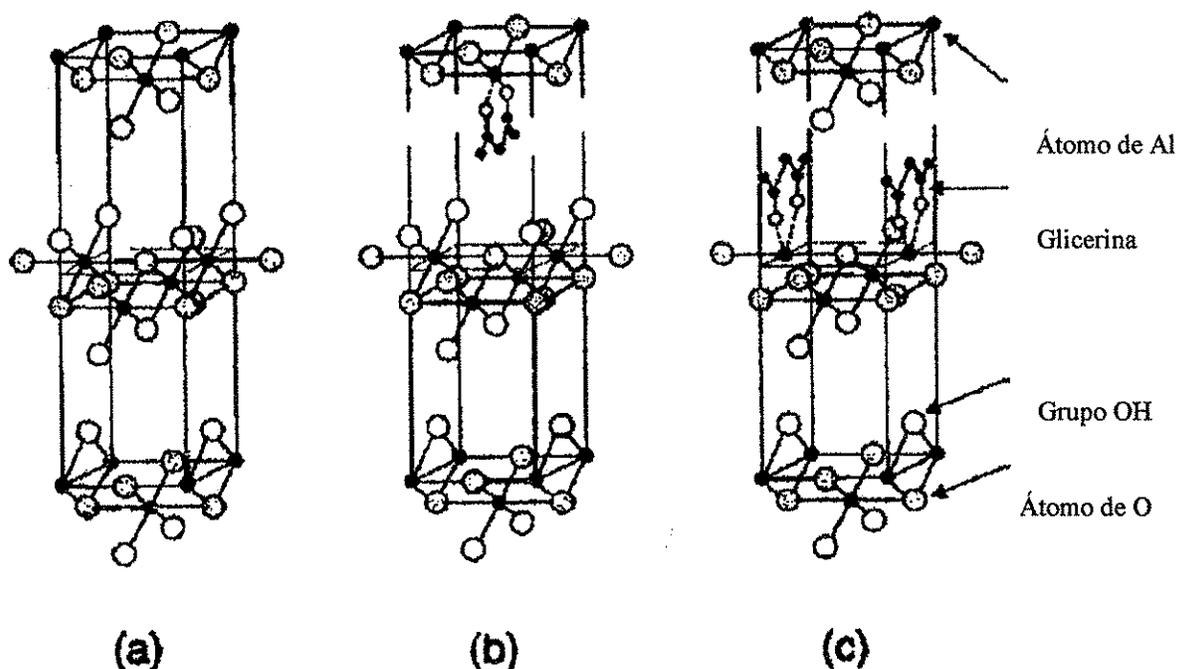


Figura 5.35 Posibles estructuras tipo espinela para la transformación de la fase boehmita, (a) celda unitaria de la estructura boehmita, (b) grupo de la glicerina que reemplaza un grupo OH dentro de la estructura tipo boehmita y (c) glicerina reemplazando un grupo OH, en una orientación distinta . La discontinuidad indica una expansión entre el espacio interplanar.

Se sabe que la mesoporosidad de la boehmita o la fase pseudoboehmita es creada por el empaquetamiento de cristales y no por la adición de porosidad intracristalina durante la descomposición térmica de la fase boehmita o pseudoboehmita a 500 °C [65]. Sin embargo, en nuestro caso, la presencia de glicerina y su descomposición a 500°C muestra un incremento a la fracción de volumen de poro así como también al área superficial, dado que estas reacciones ocurren a nivel molecular podemos pensar que la ganancia en estos parámetros

se debe al desarrollo de porosidad intraparticula. Con lo anterior vemos la fuerte dependencia de los valores del área superficial y de la distribución de tamaños de poro con el contenido de glicerina y el tratamiento térmico. Podemos resaltar que la transformación de fase dependiente de la temperatura (500°C), juega también un papel importante en el desarrollo de las propiedades morfológicas y texturales.

b) Mecanismo tipo II.

Como se mencionó anteriormente, el uso de la glicerina reduce las fracturas en geles de alúmina y compuestos con matrices de alúmina. La molécula tiene tres grupos hidroxilos, que se adsorben fuertemente a la superficie del gel y reducen la presión capilar de dos maneras:

- a) formando una película sobre la superficie, reduciendo el ángulo de contacto
- b) debido a su presión de vapor baja, no se evapora fácilmente así que será retenida en los poros más pequeños.

La representación gráfica se muestra en las figuras 5.36 a la 5.38.

Control del procesamiento Sol-Gel con aditivo químico (DCCA)

PASO 1 FORMACION DEL SOL

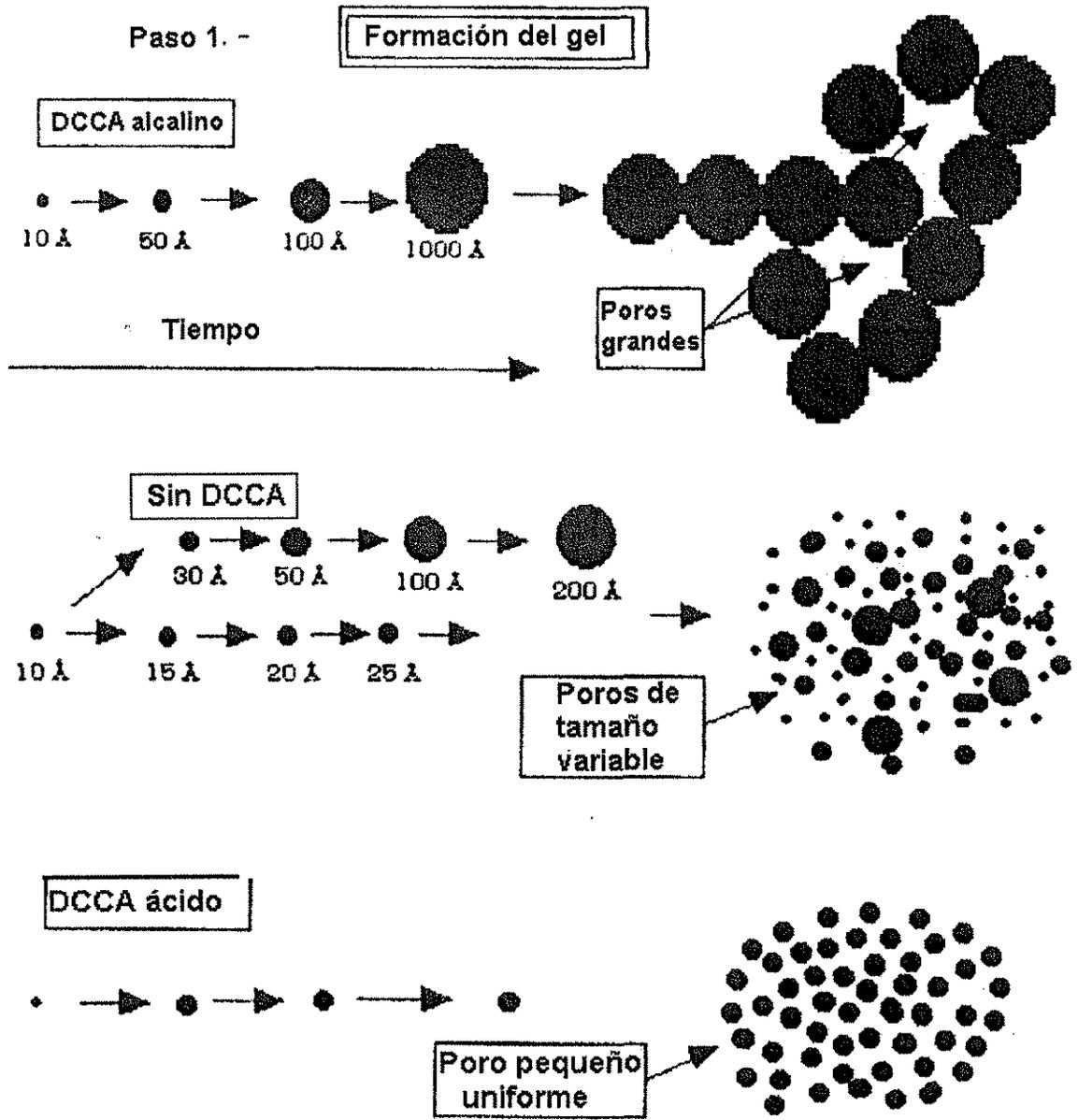
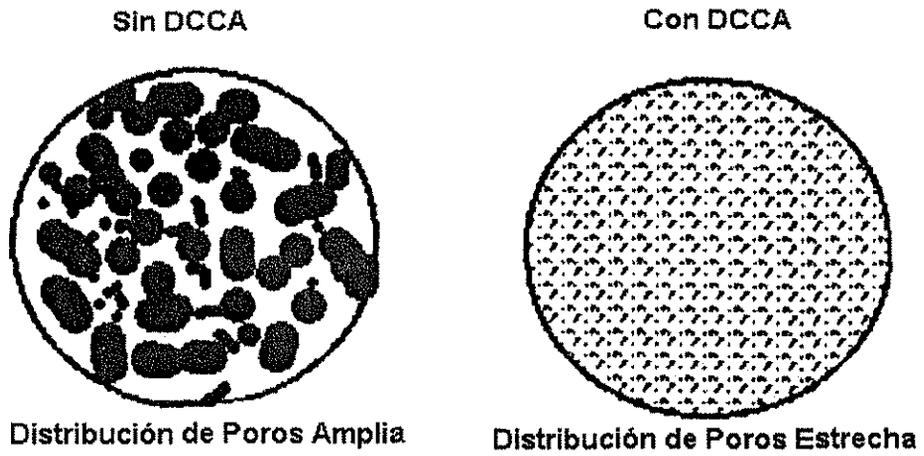


Figura 5.36 Control del Proceso Sol-Gel con un aditivo: glicerina. Paso 1: Formación del Sol.

PASO 2 GELACIÓN

Paso 2.- Gelación



Paso 3 - Añejamiento del Gel

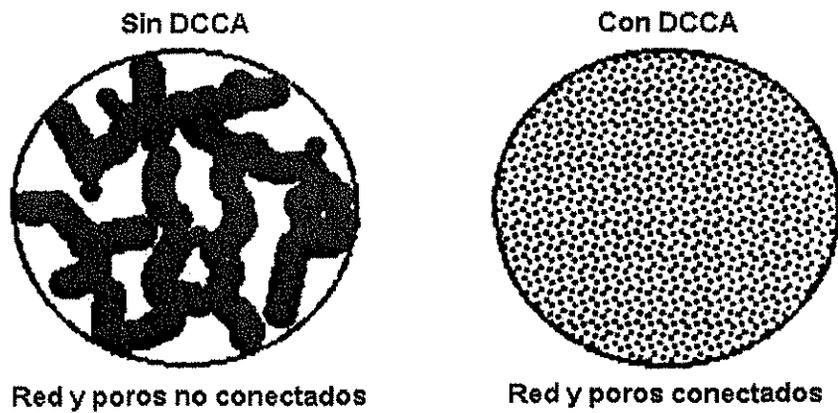


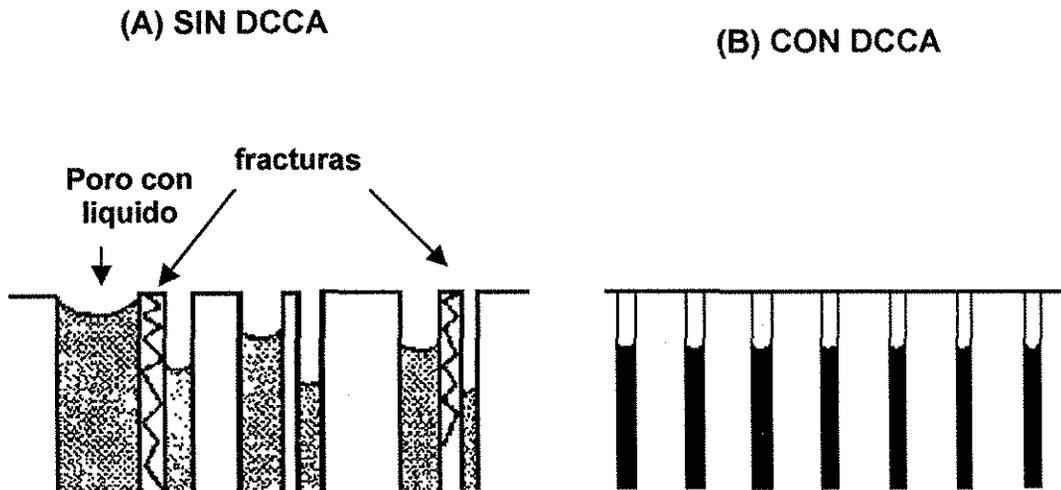
Figura 5.37 Control del Proceso Sol-Gel con un aditivo: glicerina. Paso 2 y 3: Gelación y Añejamiento.

PASO 4 SECADO (MINIMIZAR ESFUERZOS DURANTE EL SECADO)

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{d_i}$$

Donde:
 P es la presión
 γ es la tensión superficial
 θ es el ángulo de contacto
 d_i es el diámetro del poro

El objetivo es minimizar diferencias de presiones y de curvatura



PASO 5 TRATAMIENTO TERMICO.

ELIMINACION DEL DCCA DEL PORO

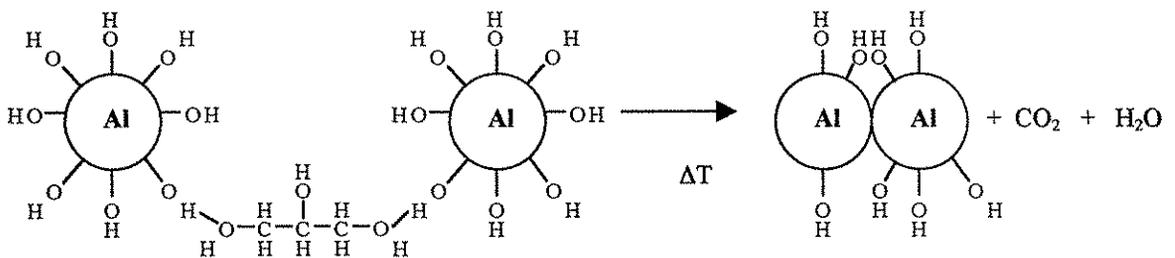


Figura 5.38 Control del proceso sol-gel con un aditivo: glicerina. Paso 4 y 5: Secado y tratamiento térmico.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Otras determinaciones que realizamos fueron hechas con el objetivo de corroborar el grado de porosidad que tienen las muestras. Se describe a continuación el resultado de este análisis:

IV.4 CALCULO DEL INDICE DE REFRACCION EFECTIVO.

Calculamos indices de refraccion, efectivos usando la regla de mezclado, explicada en el capítulo III para estimarlos y dos reglas más : una de ellas es la de Bruggermann [64] simétrica que depende del factor de llenado(se calcula el dipolo inducido, con un medio efectivo que no nota el efecto de mas dipolos) y la otra utilizada es la de Maxwell-Garnett (se proponen esferas y se les induce un dipolo mediante la aplicación de un campo electrico “dipolos separados”). Estamos considerando que tenemos un medio bicontinuo donde cualquiera puede ser la matriz (poros o particula). Los resultados se encuentran en la tabla 5.4

MUESTRA	POROSIDAD	INDICE DE REFRACCION		
		ESTIMADO REGLA DE MEZCLADO	BRUGGERMAN SIMETRICO	MAXWELL- GARNET
Al2O3-pH3- H3PO4. 300°C	0.78	1.13	1.12	1.15
Al2O3-pH9- NH4OH-I-300°C	0.76	1.13	1.12	1.15
Al2O3-pH9- NH4OH-II-300°C	0.66	1.18	1.17	1.21
Al2O3-pH9- NH4OH-III-300°C	0.66	1.18	1.17	1.21
Al2O3-pH10- Glicerina-NaH2PO4 200°C	0.65	1.19	1.18	1.22
Al2O3-pH10- Glicerina-NaH2PO4 500°C	0.64	1.19	1.18	1.22
Al2O3-pH10- Glicerina-NaH2PO4- terbutanol 500°C	0.70	1.14	1.13	1.13

Tabla 5.4 Datos de los valores de índice de refracción estimados con tres diferentes reglas.

CONCLUSIONES:

Con los resultados observados anteriormente, vemos que podemos utilizar cualquiera de las reglas de mezclado para determinar un índice de refracción efectivo en las muestras. Asimismo, también se logra tener un material muy poroso de tamaño de poro controlado y con un índice de refracción efectivo bajo comparado con la alúmina no porosa.

Es una posibilidad que este material pueda tener un mejor desempeño que los fosfatos de aluminio probados en pintura.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

**FOSFATOS DE ALUMINIO
ALUMINA FOSFATADA**

CAPITULO VI

SISTEMA ORTOFOSFATO DE ALUMINIO

METODO DE PRECIPITACION.

- Los resultados del estudio de reflectancia muestran que los materiales obtenidos por la ruta de precipitación no siguen el mismo comportamiento que reportan Beppu et.al [10-11]. El comportamiento encontrado por este estudio muestra que el ortofosfato de aluminio obtenido por esta ruta no ayuda a mejorar el poder dispersor de luz del dióxido de titanio. Por el contrario, a medida que se sustituye éste por el ortofosfato de aluminio, disminuye la reflectancia.
- La técnica de precipitación no permite controlar el tamaño de poro debido a la interacción entre el acomplejamiento y la polimerización de las especies de fosfato y aluminio.
- Los materiales obtenidos por el método de precipitación no son cristalinos y no estequiométricos por tal motivo, el control de las variables de reacción limitan la obtención de las especies adecuadas para formar el producto con porosidad controlada.
- Los resultados en general, muestran que no se obtiene un buen material dispersor de luz por el método de precipitación.

METODO DE PRECIPITACION FORZADA.

- Se obtienen partículas de ortofosfato de aluminio con tamaños de poro alrededor de 250 nm, mediante el método de precipitación forzada. Las evidencias por microscopía electrónica de transmisión (TEM) nos revelan que se tienen poros de este orden de magnitud pero la población de poros, dentro de la partícula es muy escasa. Así que la posibilidad de lograr ocluir la mayor cantidad de aire

posible para lograr obtener un índice de refracción adecuado para usar este material como pigmento se ve comprometida.

SISTEMA ALUMINA FOSFATADA

METODO DE ALCOXIDOS SOL-GEL.

- El método reportado en ésta tesis para obtener geles de alúmina fosfatada es una ruta reproducible donde es posible obtener materiales mesoporosos con áreas superficiales altas y una morfología controlada.
- Con la adición de glicerina y el tratamiento térmico a 500°C, se obtuvo un material con una distribución de poros estrecha, con una fracción de volumen de poros (≈ 0.64) y un área superficial grande ($\approx 430 \text{ m}^2$).
- La reacción de los grupos hidroxilos del gel con el aditivo de control de secado (DCCA), glicerina, reduce el colapso del material durante el secado.
- Se sabe que la mesoporosidad de la boehmita o la fase pseudoboehmita es creada por el empaquetamiento de cristalitos y no por la adición de porosidad intracristales durante la descomposición térmica de la fase boehmita o pseudoboehmita a 500 °C. Sin embargo, en nuestro caso, la presencia de glicerina y su descomposición a 500°C muestra un incremento a la fracción de volumen de poro así como también al área superficial. Dado que estas reacciones ocurren a nivel molecular podemos sugerir que el incremento en la fracción de volumen y área superficial se debe al desarrollo de porosidad intrapartícula. Con lo anterior vemos la fuerte dependencia de los valores del área superficial y de la

distribución de tamaños de poro con el contenido de glicerina y el tratamiento térmico. Podemos resaltar que la transformación de fase dependiente de la temperatura (500°C), juega también un papel importante en el desarrollo de las propiedades morfológicas y texturales.

- La estructura cristalográfica de los geles es independiente de la naturaleza del catalizador adicionado, pero si depende del DCCA adicionado y del tratamiento térmico a que sea sometida la muestra.
- En términos de la estructura cristalográfica los geles son de tres tipos:
 - Para las muestras a pH3 se obtuvieron geles con estructura pseudoboehmita
 - a pH 9 tenemos boehmita.
 - a pH 10 con glicerina se tiene gamma alúmina poco cristalina.
- Con los resultados de este trabajo, se logra tener un material muy poroso (64%), con un tamaño de poro controlado (4-5 nm) y con un índice de refracción efectivo bajo (1.19) comparado con la alúmina no porosa (2.5).
- Es probable que este material tenga un mejor desempeño que los fosfatos de aluminio probados en pintura.

TRABAJO FUTURO

-Se recomienda controlar el tamaño de las partículas y considerar un tratamiento superficial para controlar la hidroxilación de la superficie de la alúmina fosfatada para darle mejores propiedades barrera frente al agua así como de dispersión en el medio.

-Para la primera recomendación se requiere probar con un diseño de experimentos involucrando tensoactivos adecuados para el sistema en estudio. Será importante seguir el tamaño de partícula así como la evolución del tamaño de poro de las partículas, evaluando al mismo tiempo su poder dispersor como pigmento en una pintura.

En la segunda recomendación se probará someter el material a temperaturas mayores a 500°C para obtener la fase gamma-alúmina, disminuyendo el grado de hidroxilación de la superficie de esta manera y dado que el dióxido de titanio presenta alúmina en su superficie tratada, se cree que es posible compatibilizar una unión de puentes de hidrógeno entre la alúmina fosfatada y el recubrimiento que contenga el dióxido de titanio el cual se reemplazará parcialmente si fuera posible.

APENDICE I

PROPIEDADES DE LOS MATERIALES

PROPIEDADES DE LOS MATERIALES

I. ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO

El fosfato de aluminio es un polvo blanco, de peso molecular 121.95, con un punto de fusión arriba de 1460°C, densidad a 23°C 2.56. Prácticamente son insolubles en agua o ácido acético. Ligeramente solubles en ácido clorhídrico y nítrico [69].

I.1 MATERIA PRIMA:

- Nitrato de aluminio nonahidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Grado analítico, peso molecular 375.14
- Fosfato de sodio monobásico $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ grado analítico, peso molecular 137.99.
- Hidróxido de amonio NH_4OH grado analítico, peso molecular 35.04

Las propiedades de interés [69], se reportan en la tabla AP-1

Propiedad	Nitrato de aluminio nonahidratado	Hidróxido de amonio	Fosfato de sodio monobásico monohidratado
Color	cristales blancos	Líquido incoloro	cristales blancos
Características	Punto de fusión 73 °C. La solución acuosa es ácida. LD ₅₀ oral en ratas: 4.28 g/kg	solución de 28-29% NH ₃ en agua. Material de olor penetrante, fuerte reacción alcalina, la reacción con ácidos minerales fuertes es muy exotérmica. Disuelve al cobre y al zinc	Cristales inoloros. A 100°C pierde toda el agua, cuando se somete a temperaturas altas se convierte en metafosfato.
Densidad (g/ml)	-	0.9	-
Soluble en	Agua, alcohol. Poco soluble en acetona. Insoluble en acetato de etilo y piridina.	Agua	Agua Insoluble en alcohol.

Tabla AP-1 Propiedades fisico-químicas de los materiales empleados en la síntesis de ortofosfatos de aluminio.

I.2 PROCEDIMIENTO DE SINTESIS

EQUIPO REQUERIDO:

- 3 Matraces aforados volumétricos de 250 ml
- 3 Probetas de 50 ml
- 3 Embudos de separación de 50 ml
- 1 Matraz balón de 250 ml con 3 bocas verticales 24/40
- 1 Agitador mecánico
- 1 Propela de acero inoxidable
- 5 Cajas de petri
- Balanza analítica
- 1 Centrífuga
- 1 Estufa de secado malla de 200 mesh

SOLUCIONES REQUERIDAS:

- 250 ml de solución 1.0 M de nitrato de aluminio nonahidratado
- 250 ml de solución 0.5 M de nitrato de aluminio nonahidratado
- 250 ml de solución 3 M de fosfato monobásico de sodio
- 250 ml de solución 1.5 M de fosfato monobásico de sodio
- 250 ml de solución 4 M de hidróxido de amonio.
- 250 ml de solución 2 M de hidróxido de amonio.

De acuerdo a lo reportado en la literatura por Beppu et.al [10-11], la siguiente tabla nos muestra el plan factorial de experimentos que siguieron.

Muestra	Al(NO ₃) ₃	NaH ₂ PO ₄	NH ₄ OH
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Nota: [Al(NO₃)₃]: (+) 1.0 M, (-) 0.5 M. [NaH₂PO₄]: (+) 3.0 M, (-) 1.5 M.
[NH₄OH]: (+) 4.0 M, (-) 2.0 M.

Tabla AP-2 Plan factorial para preparar el fosfato de aluminio [10-11]

PROCEDIMIENTO:

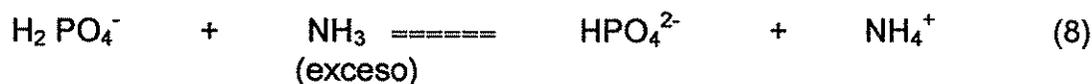
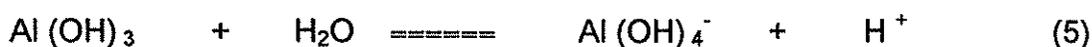
- 1.- Preparar los reactivos en las concentraciones requeridas usando agua destilada como disolvente.
- 2.- Colocar 30 ml de cada uno de los reactivos en los embudos de separación para iniciar dosificación
- 3.- Colocar 30 ml de agua dentro del reactor como nivel inicial, para que el agitador pueda mover un mínimo de líquido y así ayudar a una mejor incorporación de los materiales.
- 4.- Iniciar la dosificación durante 15-17 mins, de los tres reactivos procurando sea una misma velocidad de adición, a temperatura ambiente, presión atmosférica y con una agitación de 120 rpm.
- 5.- Al finalizar la adición debe haberse formado un precipitado de gel de fosfato de aluminio, al cual hay que darle un tiempo de maduración dentro del reactor con agitación de 30 minutos.
- 6.- El precipitado se centrifuga a 2000 rpm por 5 minutos

- 7.- Se lava con 50 ml de agua destilada y se vuelve a centrifugar a 2000 rpm por 5 minutos.
- 8.- Ahora se lava con 50 ml de una solución de agua-etanol (1:1 v/v) y se vuelve a centrifugar a las mismas condiciones. esto se repite tres veces para remover los iones nitrato del producto.
- 9.- El producto es transferido a cajas de petri para ser secado a 120° C por 5 horas
- 10.- El producto es pasado a través de una malla de 200 mesh.
- 11.- Se repite el proceso hasta completar el plan factorial.

1.3 DESCRIPCION DE LA SINTESIS DE FOSFATO DE ALUMINIO (AIPO₄) CON PARTÍCULAS MICROPOROSAS Y ALTO PODER DISPERSOR DE LUZ.

En este experimento se llevó a cabo la preparación del compuesto AIPO₄ de acuerdo a las siguientes ecuaciones de reacción:

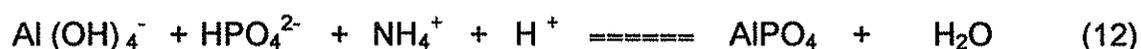
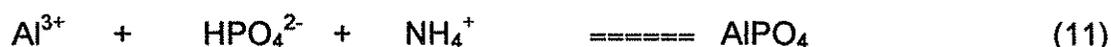
En medio acuoso,



Como la cantidad de amonio está en exceso aproximadamente a un pH entre 11 y 12, esto ayuda a mantener el pH del medio entre 8 a 10 unidades. De acuerdo al diagrama de especies predominantes para el aluminio y el ácido fosfórico tenemos que las especies predominantes son:



Por lo que las reacciones finales son:



La reacción (1) se debe a la solubilidad de la sal en el agua, pero los cationes de Al en presencia de agua y en soluciones más ácidas que $\text{pH} < 5$, Al(III) existe como un octaedro hexahidratado $[\text{Al(OH}_2)_6]^{3+}$ usualmente abreviado como Al^{3+} , por lo que sucede la reacción (1). Conforme la solución comienza a ser menos ácida, $[\text{Al(OH}_2)_6]^{3+}$ sufre deprotonaciones sucesivas para producir Al(OH)^{++} , Al(OH)_2^+ y Al(OH)_3 soluble disminuyendo el número de moléculas de agua del complejo de coordinación octaédrico hexahidratado, reacciones de la (2) a la (4). En reacciones neutras da un precipitado de Al(OH)_3 que se redissuelve para formar el aluminato tetraédrico [70], Al(OH)_4^- reacción (5), la especie primaria soluble de Al(III) a $\text{pH} > 6.2$

La reacción (6) es una de ácido-base para el ión amonio NH_4^+ que es un ácido le corresponde la base amoniacal NH_3 .

Por otro lado la reacción (7) presenta dos reacciones más (8) y (9) debido a la presencia de amoníaco que provoca que se den, según el diagrama de especies predominantes, dichas reacciones para las especies de ácido fosfórico.

Por lo que, de lo anterior se tiene que la ecuación (12) resume las reacciones que se llevarán a cabo a pH alcalinos (entre 8 y 10) para obtener el producto deseado.

APENDICE II

ESTIMACION DE LA POROSIDAD E

INDICE DE REFRACCION

ALUMINA FOSFATADA

Como ejemplo, calculamos la fracción de poros del material que contiene glicerina de la muestra Al_2O_3 -pH10-Glicerina- NaH_2PO_4 -Terbutanol, tomando los valores de la densidad de la alúmina como 4 (reportado en la literatura), y de la isoterma un valor del volumen adsorbido de gas de 291 cc/g , calculamos el valor del volumen de poros total de acuerdo a la ecuación 3.4:

$$V_{N_2 \text{ liquido}} = \frac{P V_{\text{ads}} V_m}{RT}$$

$$V_{N_2 \text{ liquido}} = \frac{1.013 \times 10^6 \text{ dinas/cm}^2 \times 291 \text{ cm}^3/\text{g} \times 34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}}{(8.317 \times 10^7 \text{ erg/mol K}) (273 \text{ K})}$$

$$1 \text{ erg} = 1 \text{ dina-cm}$$

$$V_{\text{poros}} = 0.4549 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Sustituyendo este valor en la siguiente ecuación, y tomando el valor de 4 para la densidad de la alúmina sin poros, obtenemos el valor de la fracción de poros de la muestra:

$$V_{\text{poros}} = \frac{\phi_{\text{poros}}}{(1-\phi_{\text{poros}}) \rho_{\text{alúmina}}}$$

$$0.4549 \text{ cm}^3/\text{g} = \frac{\phi_{\text{poros}}}{(1-\phi_{\text{poros}}) 4 \text{ cm}^3/\text{g}}$$

$$1.82 (1-\phi_{\text{poros}}) = \phi_{\text{poros}}$$

$$\phi_{\text{poros}} = 0.6453$$

Cálculo del índice de refracción efectivo (η_{ef}).

El índice de refracción efectivo de las partículas de alúmina fosfatada lo estimamos por medio de la ecuación 3.20.

Posteriormente, se calcula el valor del índice de refracción efectivo para la muestra que contiene glicerina, Al_2O_3 -pH10- Glicerina- NaH_2PO_4 -Terbutanol, tomando en cuenta el valor de la fracción de poros 0.6453 calculado anteriormente y el índice de refracción de la alúmina reportado que es 1.77 .

$$\eta_{ef} = 0.643163003 + 0.631601484$$

$$\eta_{ef} = 1.27$$

BIBLIOGRAFIA

- [1] Kamfer W.A., *Titanium Dioxide In: Encyclopedia of Chemical Technology.*, Vol.17, 788, John Wiley and Sons, New York (1982).
- [2] Röhm and Haas, U.S. Patent 4, 427,836 (1988).
- [3] Kawahashi, N., Matijević, E., *J. Colloid Interface Sci.* **143**, 103, (1991).
- [4] Caruso F., Caruso R.A. y Möhwald H., *Chem.Mater.*, **11**, 3309, (1999).
- [5] Carrado K.A. y Xu Langqiu, *Microporous and Mesoporous Materials*, **27**, 134, (1999).
- [6] Ramanurti M., y Leong K.W., *J. Aerosol Sci*, **18**, 17, (1987).
- [7] Durand-Kikliklian, L., Partch R.E., *J. Aerosol Sci*, **19**, 511, (1988).
- [8] Abreu Filho P.P, Galembeck F., *Langmuir* , **6**, 1013, (1990).
- [9] Lima E.C.O., Galembeck F., *Colloids Surface*, **75**, 65 (1993).
- [10] Beppu M.M., de Oliveira L E.C., Galembeck F., *J. Colloid Interface Sci.*, **178**, 93, (1996).
- [11] Beppu M.M., de Oliveira L E.C., Sasaki R.M., Galembeck F., *J. Coatings Technology*, **69**, No. 867, 81, (1997).
- [12] Yoldas B.E., *Amer.Ceram.Soc. Bull*, **54**, 286, (1975).
- [13] Mizushima Y. y Hori M., *J. Non-Cryst.Solids*, **167**, 1, (1994).
- [14] Gardes G.G.G., Pajonk G.M. y Teichner S.J. , *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **1321**, 245, (1976).
- [15] Mizushima Y. y Hori M., *J. Appl.Catal.* **88**, 137, (1992).
- [16] Pierre A.C. y Uhlman D.R., *J. Non-Cryst.Solids* **82**, 271, (1986).
- [17] Yoldas, B.E., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 803, (1973).
- [18] Yoldas B. E., *J.Mater. Sci.*, **10**, 1856, (1975).
- [19] Yoldas B. E., *Amer.Ceram.Soc. Bull*, **54**, 286, (1975)
- [20] Yoldas B.E., *J. Amer.Ceram.Soc.*, **55**, 301, (1976)
- [21] Yoldas B.E., *J. Amer.Ceram.Soc.*, **57**, 630, (1977)
- [22] Yoldas B.E., *J. Mater. Sci.*, **88**, 137, (1992).
- [23] Yoldas B.E., *J. Mater. Sci.*, **90**, 156, (1995).
- [24] Hench L.L., *J. Non-Cryst.Solids* **167**, 1, (1994).
- [25] Ulrich J.K., *J. Non-Cryst.Solids* **169**, 120, (1996).
- [26] Ulrich J.K., *J. Non-Cryst.Solids* **172**, 456, (1998).
- [27] Hench L.L., *J. Catal.* **88**, 137 (1992).
- [28] Hench L.L., *J. Non-Cryst.Solids* **167**, 40, (1994).
- [29] Bunker B.C., Voigt J.A., Lamppa D.L., Doughty D.H., Venturim P.J., Ginley D.S. y Hammett W.F., *In Better ceramics through Chemistry III., Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **121**, eds. C.J. Brinker, D.E Clark., y D.R. Ulrich (Mater. Res. Soc. P.373, Pittsburgh), (1988).
- [30] Matijević E. y Kuo R.J., *Chem Matter*, **90**, 100, (1982).
- [31] Regazzoni A.E. y *Chem Matter*, **92**, 237, (1983).
- [32] Tamura H. y Matijević E., *Chem Matter*, **94**, 567 (1985).
- [33] Clayfield E.J. y Smith A.L., *J.Mater. Sci.* **42**, 285 (1966).
- [34] Thompson G. y Kallay N., *J. Mater. Sci Lett.* **67**, 1 (1978)
- [35] Parks G.A., *AJ. Alloys Compd.* **65**, 177 (1965).

- [36] Matijević E., " Monodispersed metal (hydrous) oxides- A fascinating field of colloid science ", *Acc.Chem.Res.*, **14**, 22, (1981).
- [37] Nelson R.L., Ramsay J.D.F. y Woodhead J.L., " The coating of metals with ceramic oxides via colloidal intermediates ", *Thin Solids Films*, **81**, 329, (1981).
- [38] King R. B., " Phosphates: Solid State Chemistry ". Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Vol.6, John Wiley and Sons, New York, (1994).
- [39] Van Wazer.J.R., " Phosphorus and its Compounds ", Interscience, New York, (1958).
- [40] Corbridge D.E.C., "The Structural Chemistry of Phosphorus", Elsevier, Amsterdam (1974).
- [41] Brinker J.C., Scherer G.W., *Sol-Gel Science.*, capítulo 1,2 y 8., Academic Press, Inc. (1990).
- [42] López Goerne Tessy María. " Obtención de Soportes y Catalizadores por el Método Sol-Gel ", Tesis de doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (1987).
- [43] Konrad y P. Hussmann, *Thin solid Films*, **78**,342, (1982).
- [44] Bradley D.C., Mehrotra R.C. y Gaur D.P., *Metal Alkoxides.*, Academic Press, London (1978)
- [45] Dislich H. y Hussmann P., *Thin solid Films*, **77**,129, (1981).
- [46] Hench L.L., *Use of Drying Control Chemical Additives (DCCAs) in controlling Sol-Gel Processing.* Eds., Larry I. Hench y Donald R. Ulrich., Science of Ceramic Chemical Process., John Wiley and Sons, USA (1986).
- [47] Wefers K y Misra c., *Oxides and Hidroxides of Aluminium*, Alcoa Technical Paper No. 19 (1987).
- [48] Tettenhorst R., y Hoffmann D.A., *Clays and Clay Miner*, **28**, 373 (1980).
- [49] Hsu P.H., *Soil Sci.*, **103**, 101 (1963).
- [50] Pierre A., y Uihmann D.R., MIT Ind. Lia Rep 3-3-87 Dir. Curr. Res. 5.14.029
- [51] De Souza S. H., y De Souza S. P., *Materials Letters*, **13**, 175, (1992).
- [52] J.B. Peri., *J.Phys.Chem*, **69**, 211, 231 (1965) y **70**, 3168 (1966).
- [53] Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico. Manual de Técnicas experimentales desarrolladas. Corporativo Girsá. México (1992).
- [54] Gregg S.J. and Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity.* second edition., Academic Press Limited., Great Britain, (1995).
- [55] Nyquist R.A., y Kagel R.O., *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, Inc., New York (1971).
- [56] Bragg W.L., *The Crystalline State*, MacMillan., New York (1933).
- [57] Willard H.B., Merritt L.L., Dean J.A., *Methods Instrumentales de Análisis*, Compañía Editorial Continental, S.A., México, (1984).
- [58] Turi E.A., ed., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press., New York (1981).
- [59] Mackenzie, R.C., Eds., *Differential Thermal Analysis*, Academic Press Inc., London, (1970).
- [60] Harris R.K., Kennedy J.D., y McFarlane W., *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, Inc., New York (1978).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- [61] Billmeyer, Jr., F.W., *In Industrial Color Technology*, ed. R.F. Gould, Advances in Chemistry Series, Vol. 107, p. 23, Am. Chem. Soc., Washington, DC., (1971).
- [62] Ross, W.D., *J. Paint Technol.* **39**, 511, (1967).
- [63] Galembeck F., Lima E., C.O., Beppu M.M., Sasaki R.M., Masson N.C., Monteiro V.A.R. y Souza E.F., *Polyphosphate Nanoparticles and Gels. Fine Particles Size and Technology.*, Kluwer Academic Publishers., The Netherlands, (1996).
- [64] Bohren C.F., Applicability of Effective-Medium Theories to problems of Scattering and Absorption by Non-homogeneous Atmospheric Particles. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **43**, 5, 468 (1986).
- [65] Pierre A.C., Elaloui E., and Pajonk G.M., *Langmuir*, **14**, 66, (1998).
- [66] Yoldas B.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 387 (1982)
- [67] Ji L., Lin J., Tan K.L. y Zeng H.C., Synthesis of High surface Area alumina using aluminum Tri-sec-butoxide-2,4 pentadione-2-Propanol-Nitric acid Precursors., *Chem. Mater.*, **12**, 931, (2000).
- [68] Vaudry F., Khodabandeh S. y Davis M. E., Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials, *Chem. Mater.* **8**, 1451, (1996).
- [69] The Index Merck. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. Budarani S., O'Neil M.J. (eds), eleventh edition., Merck & Co., INC, USA (1989).
- [70] Orozco F.D., Análisis Químico Cuantitativo, Editorial Porrúa, 15^o edición, 106-107 (1983).