

# EFECTO DEL ETANOL Y DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE PRECURSOR DE ALUMINIO EN LA OBTENCIÓN DE $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA

por

J. Cobo<sup>1</sup>, J. E. Rodríguez-Páez<sup>1</sup>, C. Villaquirán R.<sup>1</sup> & Albero Scian<sup>2</sup>

## Resumen

**Cobo J., J. E. Rodríguez-Páez, C. Villaquirán R, & A. Scian:** Efecto del etanol y de la concentración inicial de precursor de aluminio en la obtención de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  por el método de precipitación controlada. Rev Acad. Colomb. Cienc. **29** (113): 571-580. 2005 ISSN 0370-3908.

Uno de los compuestos más importantes que se utilizan en el campo de los cerámicos estructurales es la alúmina. Dadas las exigencias y requerimientos actuales, sobre las características de las materias primas, se ha desarrollado una variedad de métodos de síntesis principalmente por rutas químicas, con el fin de obtener el tamaño, distribución de tamaño y morfología de partícula requeridas. El método de precipitación controlada (MPC) permite alcanzar estas exigencias brindando, además, la posibilidad de controlar adecuadamente el proceso y garantizando una buena reproducibilidad del método. Aquí se indica concretamente el efecto de la concentración del precursor de aluminio y del solvente de lavado durante el proceso de obtención de la alúmina. Para la realización de este estudio se utilizó valoración potenciométrica y conductimétrica, para seguir el avance del proceso, difracción de rayos x (DRX), para determinar las fases cristalinas del sólido, microscopía electrónica de transmisión (MET) para determinar la morfología y el tamaño de partícula.

**Palabras clave:**  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , precipitación, etanol, precursor.

## Abstract

One of the important compounds that was used in the structural ceramic is aluminum. During the last years, a variety of synthesis methods have been developed to obtain raw

<sup>1</sup> Grupo CYTEMAC. Departamento de Física. Universidad del Cauca, Popayán- Cauca-Colombia, Correo electrónico: htenay28@hotmail.com, jnpez@ucauca.edu.co, gure@ucauca.edu.co

<sup>2</sup> CETMIT, La Plata-Argentina.

materials with suitable characteristics in terms of the particle composition, size and shape. The controlled precipitation method (CPM) allows to reach these demands and with this method it is possible to control the synthesis one so as to guarantee characteristics of ceramic powder. One stage of the CPM is the formation of the intermediate complexes of cation whose oxide is necessary. In this work the effect of the concentration and the solvent of wash during this process are indicated. For this study we used potentiometric titration to follow the advancement of the process. We utilized XRD and TEM to characterize the solid phase present in the system.

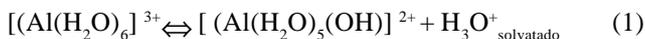
**Key words:**  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, precipitation, ethanol, precursor.

## 1. Introducción

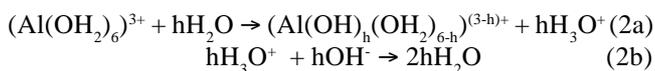
La Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un material cerámico que presenta diversidad de usos en el campo industrial. La alúmina fundida, de pureza ordinaria, se utiliza como material abrasivo y para preparar materiales refractarios. Las propiedades de la alúmina con aislante eléctrico permiten su uso en la fabricación de aisladores de bujía, aisladores de alta tensión y sustratos electrónicos. (Gitzen W. H. 1970).

La gran diversidad de aplicaciones que presenta la Alúmina ha incentivado el desarrollo de diversas técnicas de síntesis que permitan obtener el sólido con propiedades específicas para cada aplicación.

Uno de los métodos más utilizados en la síntesis de materias primas, es la conformación de una fase sólida en el seno de una disolución donde los procesos de hidrólisis y policondensación de las especies que existen en el sistema son las reacciones importantes (Pierre A. 1998). El ión aluminio en solución acuosa forma la especie acuosa  $[(Al(H_2O)_6)]^{3+}$  que presenta un ambiente coordinativo octaédrico con las moléculas de agua. El proceso de hidrólisis del catión acuoso se puede representar a través de la siguiente reacción (Jolivet J. 2000).



La cual ocurre de manera rápida ( $K \approx 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) (Baes C.F & Mesmer R.E. 1976). La hidrólisis espontánea de la especie  $[(Al(H_2O)_6)]^{3+}$  continúa extensivamente de acuerdo con la siguiente reacción (Brinker C.J & Scherer G.W. 1990):



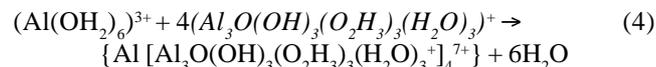
donde "h" indica la razón molar de hidrólisis, cantidad que es equivalente a la razón OH: Al de acuerdo a las últimas reacciones.

Al modificar el pH, por la adición del NH<sub>4</sub>OH también se favorece el proceso de hidrólisis a través de la reacción:

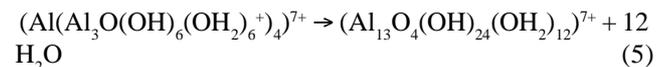


Las especies mononucleares más estables corresponden a la serie h=0 hasta h=4, donde las especies h=2 y h=3 están presentes de manera significativa en soluciones muy diluidas (Baes C.F & Mesmer R.E. 1976). Algunos de los policondensationes que se pueden formar a través de las reacciones de policondensación, olación y/o oxolación, son el dímero  $(Al_2(OH)_2(OH_2)_8)^{4+}$ , que en forma desprotonada estaría representado por  $(Al_2(OH)_3(OH_2)_7)^{3+}$ ; dado que en el sistema existe amoníaco podría formarse el dímero  $(Al_2(OH)_2(OH_2)_2(NH_3)_6)^{4+}$ . El trímero es el policondensatione más evidente en el sistema  $(Al_3(OH)_4(OH_2)_9)^{5+}$  (Brown P. L., et al. 1985) y si está presente el anión sulfato es posible que se forme un dímero con este anión. (Johansson G., 1962). Si el trímero se forma, así sea temporalmente, dada su geometría se podrían minimizar las repulsiones electrostáticas, por lo que puede actuar como una especie intermedia para la condensación. La reacción del trímero con agua lleva a la conformación del policondensatione (Evans H. T, 1966)  $(Al_3(OH)_3(OH_2)_9)^{4+}$  y por la presencia de OH<sup>-</sup> en el sistema, este último policondensatione se transforma en la especie  $[Al_3O(OH)_3(O_2H_3)_3(OH_2)_9]^{4+}$  (Gitzen W. H., 1970).

El puente m<sub>3</sub>-OH del trímero puede llegar a actuar como agente nucleófilo del monómero, pero debido a su gran tamaño el elemento central no podría alcanzar una coordinación de 6 por efectos estéricos, el complejo que se formaría es el siguiente:



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



Conformándose el ion “Al<sub>13</sub>” (Keggin) y asegurándose la estabilidad del catión. El ion Al<sub>13</sub>, ha sido identificado utilizando SAXS (dispersión de rayos X a bajo ángulo) (Schaefer D.W, et. al 1986) y por un pico pequeño de resonancia del <sup>27</sup>Al NMR a 63.5 ppm (con relación al [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>) (Brinker C.J & Scherer G.W, 1990, Thompson A.R, et al. 1986).

En este trabajo se utilizó el método de precipitación controlada para sintetizar alúmina. Se aplicaron las curvas de valoración potenciométrica para monitorear la evolución del sistema durante la adición de NH<sub>4</sub>OH a una solución de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O con concentraciones 0.1M y 0.3M. Con base en ellas se determinaron las diferentes etapas del proceso y se analizaron los diferentes procesos físico-químicos que pueden ocurrir en el sistema. El polvo cerámico obtenido del sólido precipitado en la solución se caracterizó utilizando difracción de rayos X (DRX), para conocer las bases presentes y su evolución durante los diferentes tratamientos a que fueron sometidas las muestras sólidas y microscopía electrónica de transmisión (MET) para determinar la morfología y el tamaño de la partícula.

## 2. Aspectos experimentales

### 2.1. Valoración Potenciométrica

Se utilizaron cantidades específicas de sulfato de aluminio (precursor), Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O marca *Carlo Erba Reagenti*, las cuales se disolvieron en agua destilada para obtener soluciones con concentración 0.1 M y 0.3 M. Manteniendo la solución en constante agitación se adicionó NH<sub>4</sub>OH 28-30% marca *Mallinckrodt*, a una velocidad de 0.03 cm<sup>3</sup> por segundo, hasta llevar la solución a un pH básico. Se tomaron los datos del volumen adicionado de NH<sub>4</sub>OH y la variación del valor de pH, para representar gráficamente el PH de la solución en función del volumen en cm<sup>3</sup>, obteniéndose así las curvas potenciométricas. El pH se midió utilizando un potenciómetro Metrohm 744.

### 2.2. Lavados y redispersión en etanol

Un proceso de lavado y redispersión en etanol absoluto anhidro, marca *Mallinckrodt*, se realizó al precipitado obtenido en el sistema para determinar el efecto del solvente sobre la naturaleza de los compuestos presentes en el polvo cerámico y sobre la morfología y el tamaño de las partículas.

La suspensión coloidal obtenida del proceso de precipitación controlada, se filtró utilizando una bomba de vacío *Buchi B-169*, el sólido húmedo resultante se

redispersó usando un agitador *Rw 20 Janke y Kunkel Kira-labotechik* a una velocidad de 100 r.p.m en un volumen definido de alcohol; se formó nuevamente un gel, el cual se dejó envejecer durante 24 horas para luego volver a repetir el proceso indicado. Este proceso se repitió tres veces. El sólido húmedo, producto del filtrado de la solución obtenida de la tercera redispersión, se secó en una estufa a 70°C durante un tiempo de 24 horas. Luego se molió para obtener un polvo que posteriormente se sometió a diferentes tratamientos en un horno programable durante dos (2) horas.

## 2.3. Caracterización

### 2.3.1. Difracción de rayos x (DRX)

Los difractogramas se tomaron utilizando el difractor marca RIGAKU modelo RING 2200 con geometría Braga-Bietano y Software de operación DMAX. Las condiciones de medición fueron 40 KV y 19 KA, utilizando radiación Cu Kα<sub>1</sub> (λ= 1.54056 Å), con una velocidad de goniómetro de 5-2° /min, empezando en 2° y terminando en 70°.

Las muestras sólidas que se caracterizaron, fueron las que resultaron del filtrado de la suspensión coloidal obtenida a las condiciones indicadas anteriormente y secadas posteriormente a una temperatura de 70°C en una estufa durante 24 horas; también se estudió la evolución de las fases cristalinas presentes en las muestras cuando se sometieron a diferentes tratamientos térmicos.

### 2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Para determinar el tamaño y la morfología de las partículas principalmente γ y α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se tomaron muestras del polvo cerámico y se depositaron en rejillas de níquel 300 MESH, utilizando los métodos normales de precipitación de muestras para microscopía: el porta muestra se colocó en la cámara del microscopio de transmisión JEOL-EX 1200 para observar los polvos cerámicos depositados en ellas.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Valoración potenciométrica

La curva de valoración potenciométrica de la figura 1a, cuyo comportamiento es el normal de una titulación ácido-base, presenta tres regiones muy bien definidas: dos pasos (AB y CD) y un salto (BC). Este proceso se describe en un artículo anterior (Rodríguez-Páez J.E, et al. 2001). La primera región AB corresponde a una zona prácticamente plana, con poca variación de pH y alto consumo de

OH<sup>-</sup> por parte del sistema. La segunda región, BC, muestra una marcada variación de pH y la última, CD, correspondería a la región de saturación y ocurre a un valor de pH aproximadamente de 10.

La figura 1 también muestra cómo se modifican las curvas de valoración potenciométrica al variar la concentración inicial de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en ellas son evidentes las tres regiones mencionadas anteriormente. La extensión de la región AB se incrementa en la medida en que aumenta la concentración inicial del precursor y dado que en esta región ocurren las reacciones de hidrólisis y policondensación que conducen a la formación de los núcleos de la fase sólida, siendo por tanto la nucleación el proceso más importante en la región, es de esperar que la cantidad de núcleos que se formen sea mayor para el sistema con mayor concentración de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. El valor de pH correspondiente al punto A es aproximadamente 3.2 y el salto de pH en la región BC es de aproximadamente 5.0 unidades independientes de la concentración inicial del precursor de aluminio. A un valor de pH aproximadamente igual a 8.8, cerca al punto C, el sistema se torna completamente lechoso. De este gráfico se determinó el valor de pH correspondiente al punto de equivalencia, cuyo valor es de aproximadamente 5.5.

### 3.2. Análisis de las curvas de valoración

A bajos valores de pH la especie [(Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> debe coexistir con los cationes básicos [(Al(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)]<sup>2+</sup> y [(Al(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (Baes C.F. & Mesmer R.E. 1976, Burriel F, *et al.* 1994, Kubota H. 1956, Matijevic E, *et*

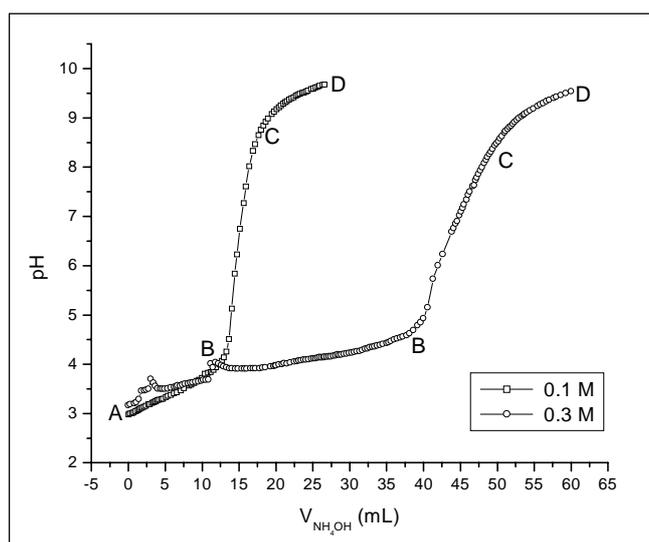


Figura 1. Curvas de valoración potenciométrica para diferentes concentraciones de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

*al.* 1961) productos de la reacción de hidrólisis por lo que se deben precipitar sales básicas de aluminio. En las condiciones de síntesis, los sulfatos básicos de aluminio son menos solubles que el hidróxido de aluminio o el sulfato de aluminio sólo (Sing S.S, & Can. J. 1969). Según la literatura (Kubota H., 1956, Matijevic E., *et al.* 1961) los complejos mononucleares deben existir en mayor cantidad en el sistema que contiene una concentración menor de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y la especie [(Al(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)]<sup>2+</sup> se debe formar rápida y reversiblemente para valores de pH superiores a 3 (Burriel F, *et al.* 1994). Los protones H<sup>+</sup> que se generan durante la formación de las especies mononucleares neutralizarían los OH<sup>-</sup> producidos por la disociación del NH<sub>4</sub>OH que se adiciona a la disolución. Esto justifica, en parte, el alto consumo de iones hidróxido en la región AB.

Al incrementar la concentración inicial de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> la formación de los complejos hidroxopolinucleares es el proceso más importante (Baes C.F & Mesmer R.E. 1976, Matijevic E, *et al.* 1961, Vermeulen A.C, *et al.* 1975). Desafortunadamente no existe un consenso general sobre la identidad exacta y el número de tales especies poliméricas en disolución. Las especies polinucleares [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>, [Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup> y [Al<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>5+</sup> deben predominar entre valores de pH 3.5 y 4.5 la primera especie polinuclear garantiza la formación de sulfato básico de aluminio con fórmula [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en el sistema (Baes C.F & Mesmer R.E. 1976) Esta sal básica de aluminio se conformaría en la región AB de las curvas de valoración y contribuiría a justificar el gran consumo de OH<sup>-</sup> que registra la curva de valoración. Por otro lado, la especie polinuclear puede conformar otros sulfatos básicos de aluminio que incorporen en su estructura amonio. (NH<sub>4</sub>)<sub>7</sub>[Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>·χH<sub>2</sub>O (Johansson, G. 1960). Un esquema general de la conformación de una fase sólida en el seno de la solución de sulfato de aluminio se puede proponer considerando que durante la adición de NH<sub>4</sub>OH, a la disolución de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, los iones Al<sup>3+</sup> irán formando iones polinucleares complejos a través del proceso de olación (M-OH + M-OH<sub>2</sub> → M-OH-M + H<sub>2</sub>O) y oxolación (M-OH + M-OH → M-O-M + H<sub>2</sub>O) y que finalmente se conformarían, por interacción entre las especies de iones, complejos polinucleares de sulfatos básicos de aluminio; estos complejos polinucleares actuarían como precursores en la formación de los embriones (Tezak B. 1966, Brace R. & Matijevic E. 1973).

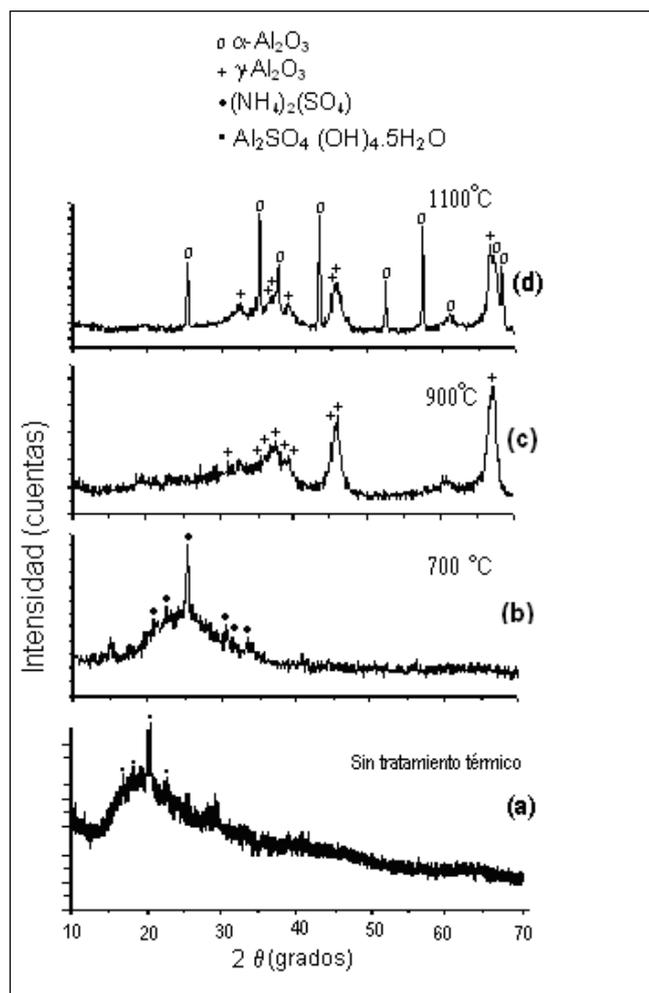
Ellos se irán formando a medida que se adiciona el NH<sub>4</sub>OH a la solución, principalmente en la zona AB de las curvas de valoración potenciométrica (figura 1). Por último, las especies conformarían los núcleos de la fase sólida por la condensación de los compuestos que continuamen-

te se van formando en la suspensión coloidal. Dado que la concentración de los complejos de aluminio no solubles, y ligeramente solubles, en la solución aumenta, esto permite que se alcance la condición de sobresaturación del sistema y que a través de esta fuerza conductora se conformen los núcleos. Debido al pequeño tamaño de los núcleos, unos pocos nanómetros, las fuerzas superficiales que actúan entre ellos adquirirán valores muy grandes que favorecerán la aglomeración de los mismos.

### 3.3. Caracterización de la fase sólida

#### 3.3.1 Difracción de rayos x (DRX)

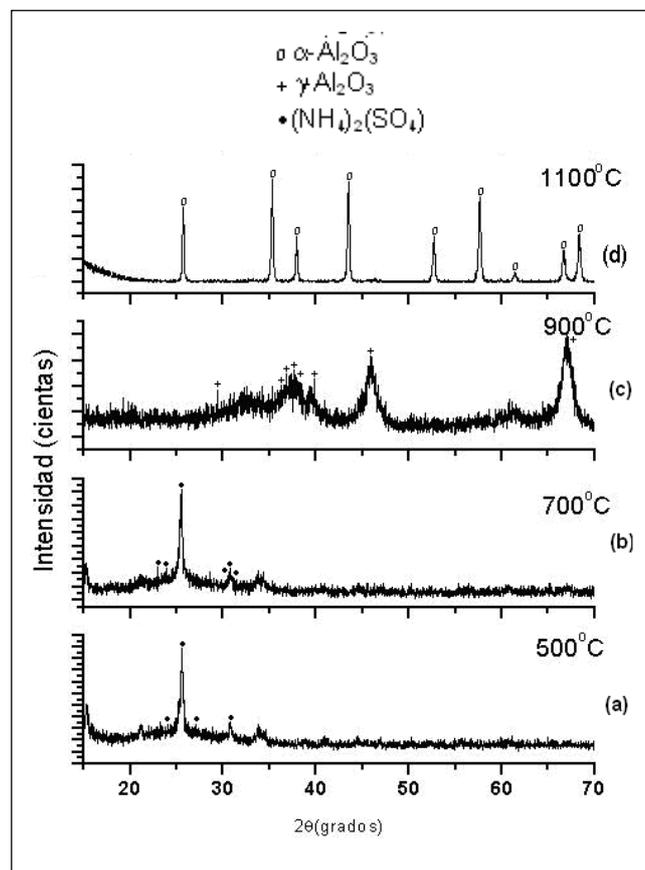
En las figuras 2 y 3 se muestran los difractogramas de rayos x de las muestras sólidas secas, y posteriormente tratadas térmicamente durante 2 horas, correspondientes



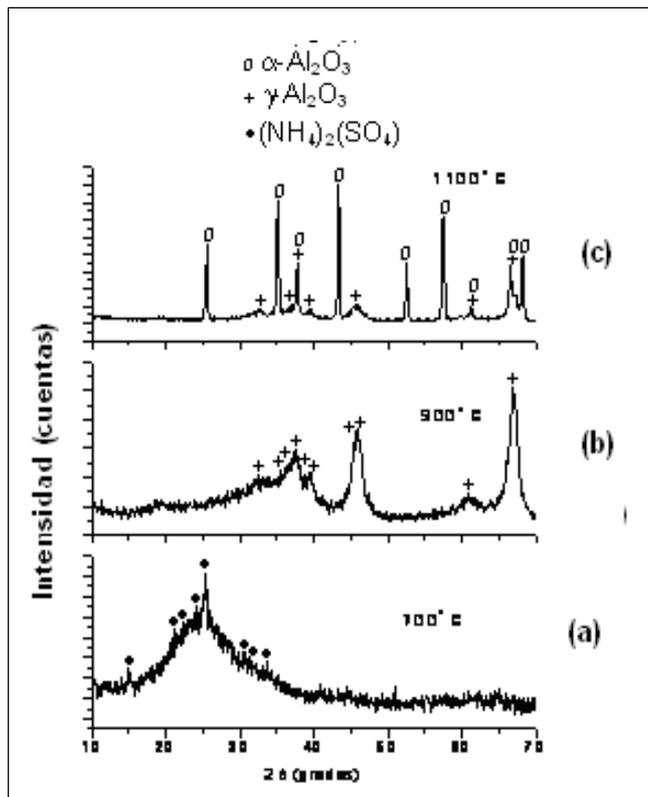
**Figura 2.** Difractogramas de rayos-x correspondientes a muestras sólidas del sistema  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0.1M, pH 5.55, tratadas a: (a) secada a 60°C, (b) 700°C, (c) 900°C y (d) 1100°C.

a sistemas con diferente concentración de precursor y a un pH dado de la suspensión de 5.5. La figura 2(a) muestra los DRX de los sólidos correspondientes al sistema con una concentración 0.1M de sulfato de aluminio a un valor de pH de 5.5 (corresponde al punto de equivalencia de la figura 1) El difractograma correspondiente a la muestra seca 2(a), indica que el sólido es amorfo con algunos picos incipientes de sulfato básico de aluminio **SBA**  $\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  PDF 320027. Al tratar térmicamente la muestra a 700° C, figura 2(b), es evidente la presencia de un sulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (PDF 46-1212). La muestra tratada a 900° C, figura 2(c), presenta como fase cristalina importante la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF 48-0367) y si se trata a 1100°C se obtiene una mezcla de las fases  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF 48-0367) y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF 76-144), esta última en mayor cantidad (figura 2(d)).

La figura 3 muestra los DRX de los sólidos obtenidos del sistema con una concentración 0.3M de sulfato de aluminio y a un valor de pH de 5.5. La muestra tratada a



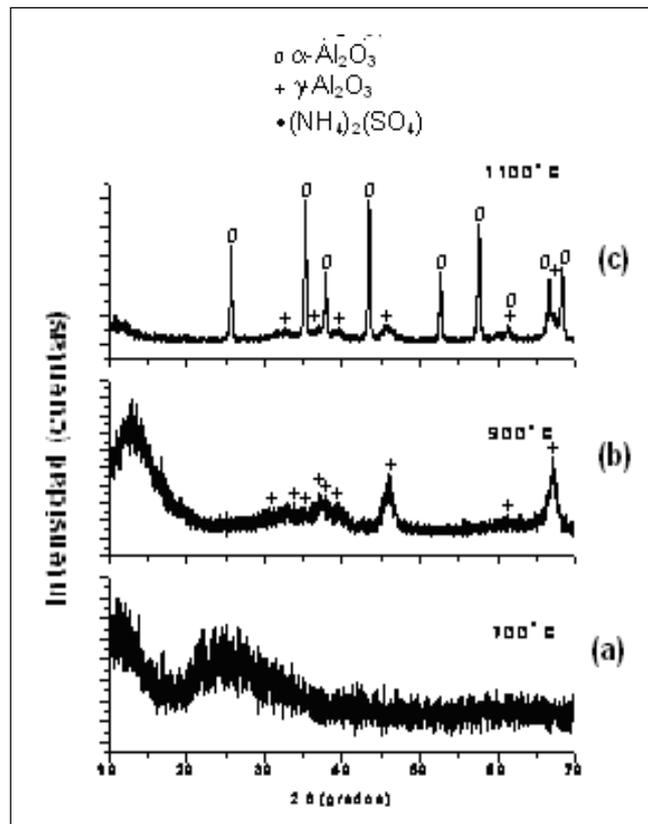
**Figura 3.** Difractogramas de rayos-x correspondientes a muestras sólidas del sistema  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0.3M, pH 5.55, tratadas a: (a) 500°C, (b) 700°C, (c) 900°C y (d) 1100°C.



**Figura 4.** Difractogramas de rayos-x correspondientes a muestras sólidas del sistema  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0.1M, pH 5.55, primer lavado en etanol con diferentes tratamientos (a) 700°C, (b) 900°C y (c) 1100°C.

500°C es esencialmente amorfa aunque es evidente la presencia de una fase cristalina como el  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (PDF 46-1212), ver figura 3(a). El DRX de la muestra tratada térmicamente a 700°C no cambia con relación a la muestra a 500°C y es evidente de nuevo la presencia del  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (PDF 46-1212), figura 3(b). Si se trata térmicamente la muestra a 900°C la principal fase cristalina es  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF 48-0367), figura 3(c), y un tratamiento a 1100°C permite la formación de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF 76-144), figura 3(d).

Para determinar el efecto del proceso de lavado y redispersión del precipitado en etanol sobre la morfología y el tamaño de partículas, y posibles transformaciones de fase, la suspensión coloidal fue sometida a varios procesos de filtrado-redispersión y envejecimiento, en dicho solvente. Las figuras 4 y 5 muestran los difractogramas correspondientes a la fase sólida del primer y tercer lavado en etanol de la suspensión 0.1M de sulfato de aluminio obtenido a pH 5.5 y los de muestras posteriormente tratadas térmicamente a 700°C, figura 4, si se somete a un trata-

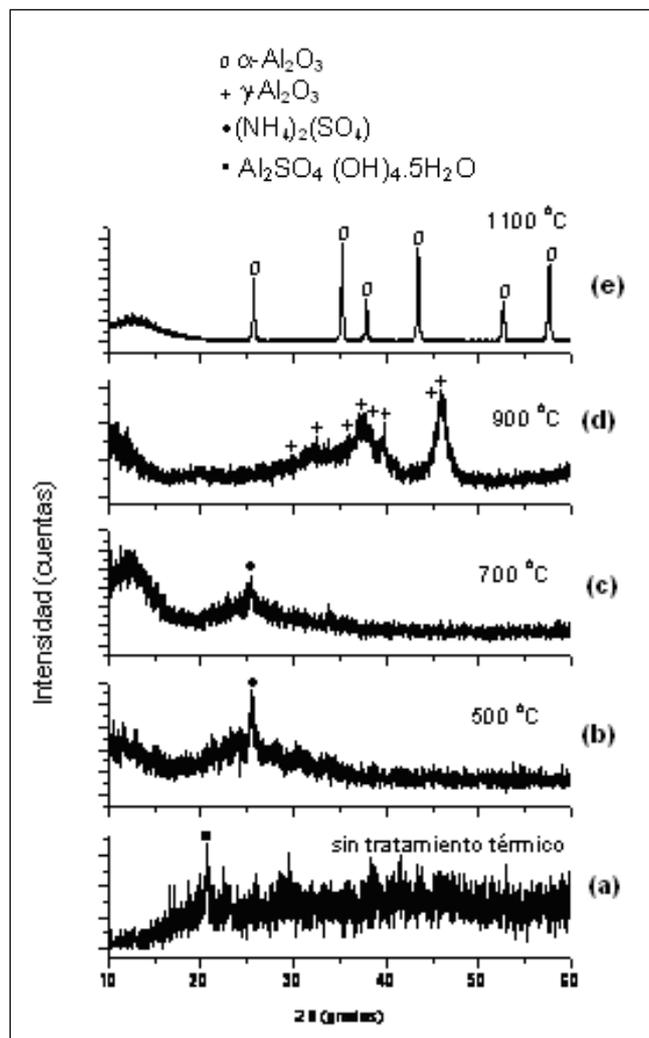


**Figura 5.** Difractogramas de rayos-x correspondientes a muestras sólidas del sistema  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0.1M, pH 5.55, tercer lavado en etanol con diferentes tratamientos (a) 700°C, (b) 900°C y (c) 1100°C.

miento a 900°C se forma la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF 48-0367), única fase cristalina presente en la muestra, figura 4(b). Aunque la muestra tratada a 1100°C presenta un alto porcentaje de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF 76-144), aún esta presente la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , figura 4(c). En la figura 5 se observa que al lavar por tercera vez el precipitado con etanol no se observan cambios apreciables con relación a la muestra del primer lavado, lo que lleva a concluir que el lavado con etanol, del precipitado obtenido del sistema 0.1M de sulfato de aluminio no favorece la transformación de las fases cristalinas a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; aún tratando la muestra a 1100°C no se consigue la completa transformación  $\gamma\text{-}\alpha$  de la alúmina.

Las figuras 6 y 7 muestran los difractogramas de DRX correspondientes a la fase sólida del primer y tercer lavado en etanol, de la suspensión 0.3M de sulfato de aluminio obtenida a pH 5.45 de las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

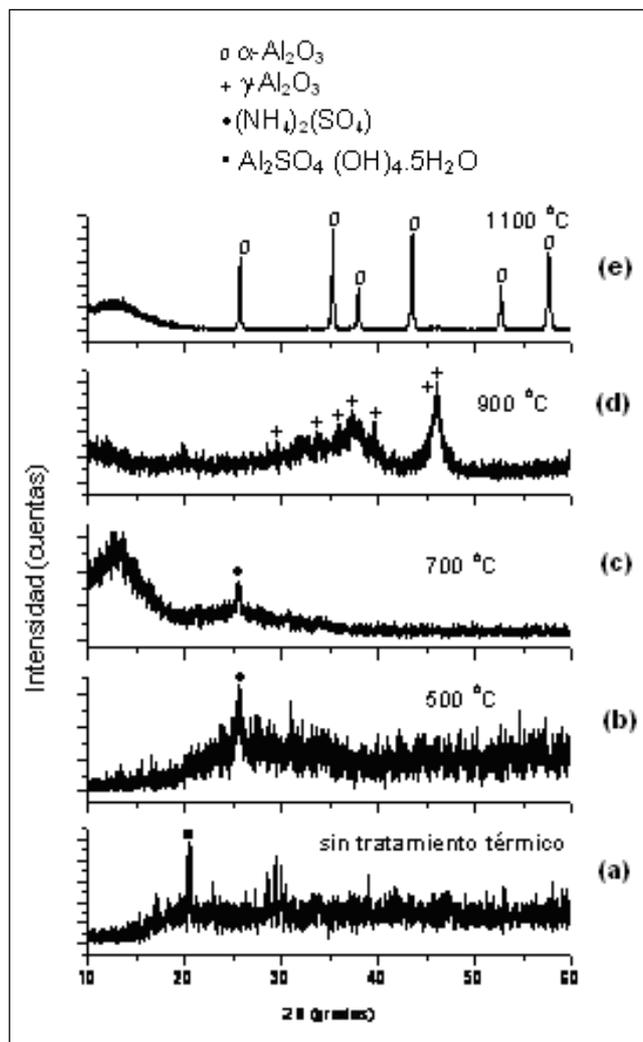
En las figuras 6(a) y 7(a), se puede ver que las muestras a las cuales no se les ha realizado tratamiento térmico muestran un alto grado de amortización pero presentan



**Figura 6.** Difractogramas de rayos-x correspondientes a muestras sólidas del sistema  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0.3M, pH 5.55, primer lavado en etanol sin tratamiento a diferentes tratamientos (a) Sin tratamiento, (b) 500°C, (c) 700°C, (d) 900°C y (e) 1100°C.

un pico con mayor intensidad característico de un sulfato básico de aluminio **SBA**  $\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  PDF 320027, un tratamiento térmico a 500°C en la figura 6(b) y 7(b) muestran la transformación a un sulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  PDF 46-1212, y la presencia de este sigue presente en las muestras lavadas y tratadas térmicamente a 700°C, figura 6c y 7c independiente del número de lavados en etanol. Al tratar las muestras a 900°C, figuras 6(d) y 7(d), la única fase cristalina presente es la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF 48-0367) la cual se transforma totalmente en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a los 1100°C, figuras 6e y 7e.

De acuerdo con los resultados de DRX, solo las muestras obtenidas del sistema con mayor concentración del

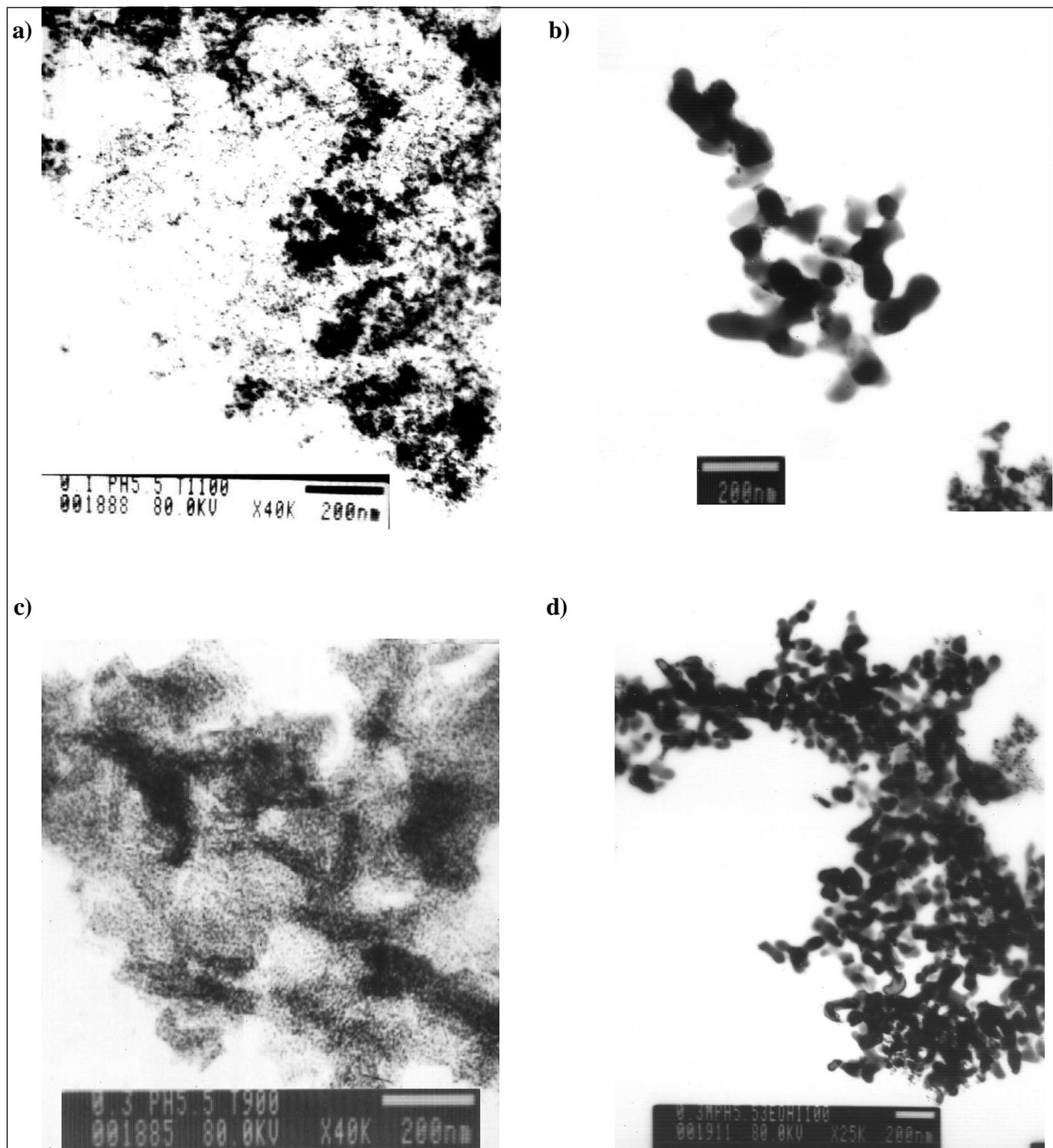


**Figura 7.** Difractogramas de rayos-x correspondientes a muestras sólidas del sistema  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0.3M, pH 5.55, tercer lavado en etanol a diferentes tratamientos (a) Sin tratamiento, (b) 500°C, (c) 700°C, (d) 900°C y (e) 1100°C .

precursor de aluminio presentan como única fases cristalina la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  cuando se tratan a 1100°C durante dos horas.

### 3.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La fotografía de la figura 8a corresponde a una muestra sólida obtenida del precursor  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  con una concentración 0.1M, pH 5.5 y que fue posteriormente tratada a 1100°C la cual presenta la coexistencia de las fases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , figura 2(d). Se observa que el tamaño de las partículas es nanométrico aunque la morfología no es definida ni uniforme. En la figura 8(b) se muestran partículas nanométricas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenidas de una solución 0.3M de sulfato de Aluminio a un pH de 5.5, y a las que se



**Figura 8.** Fotografías obtenidas con MET de: (a)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenida del precursor Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.1M, pH 5.55, con tratamiento térmico a 1100°C, (b)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenida del precursor Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.3M, pH 5.55, con tratamiento térmico a 900°C, (c)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenida del precursor Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.1M, pH 5.55, a las que se les realizó tres lavados con etanol y luego se sometieron a un tratamiento térmico a 1100°C, (d)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenida del precursor Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.3M, pH 5.55, a la que se le realizó tres lavados con etanol y luego se sometió a un tratamiento térmico a 1100°C.

les realizó un tratamiento térmico a 900°C, figura 3(c). En ella es nuevamente evidente el tamaño nanométrico de las partículas.

En la figura 8(c), se observa la fotografía de la muestra obtenida de una solución 0.1M de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , a un valor de pH de 5.5 y que posteriormente fue sometida a procesos de filtración y redispersión en etanol, secada a 70°C y tratada térmicamente a 1100°C; el DRX de esta muestra indica la coexistencia de las fases  $\gamma$  y  $\alpha$  de la Alúmina, figura 5(c). Las partículas presentan un tamaño aproximado de 200nm y una morfología irregular.

En la figura 8(d) se observan las partículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenidas de una solución 0.3M de sulfato de aluminio, pH final de 5.53, sometida a lavado y redispersión en etanol y a un tratamiento térmico a 1100°C. Es evidente en la fotografía la naturaleza nanométrica de las partículas, un tamaño menor de 200 nm, y la morfología esferoidal de las mismas. La distribución de tamaño de partícula es muy homogénea como se puede ver en la figura.

#### 4. Conclusiones

Del estudio realizado en este trabajo se puede concluir lo siguiente:

- Las curvas de valoración potenciométrica obtenidas del sistema  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$  permitieron determinar tres regiones bien definidas durante el proceso de adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La región inicial, primer peldaño, presenta un alto consumo de OH- lo que puede representar la formación de especies mononucleares, como el  $\text{AlOH}_2^+$  y el  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  a bajas concentraciones del precursor de aluminio, y de especies polinucleares,  $\text{Al}_2(\text{OH})_{24}^+$  y  $\text{Al}_3(\text{OH})_{45}^+$ , y poliméricas  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$  o del  $\text{Al}_{14}(\text{OH})_{34}^{8+}$ , a altas concentraciones. Dado que el  $\text{SO}_4^{2-}$  es un ligando inorgánico, con alto poder aglutinante, puede bloquear uno o más sitios de coordinación del  $\text{Al}_3^+$  posibilitando que este anión actúe como un ligando puente; esto justifica parcialmente su incorporación y presencia en la fase sólida tal como lo muestran los datos de DRX.
- Los resultados de DRX obtenidos indican la presencia de sulfato de amonio en los valores de pH estudiados. A un valor de pH, 5.5, el sulfato de amonio prevalece hasta los 700°C reiterando la estabilidad térmica de los sulfatos de aluminio. La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es la fase cristalina principal a la temperatura de 900°C independientemente de la concentración inicial del precursor de aluminio y del pro-

ceso de lavado con etanol. Para la concentración 0.1m de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , es posible obtener como única fase cristalina la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en muestras tratadas a 1100°C, mientras que a temperaturas inferiores el comportamiento es similar al que se observa en menores concentraciones. Si el objeto es obtener sólo  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en el polvo cerámico lo recomendable es trabajar con altas concentraciones de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  en el proceso de precipitación controlada.

- Las condiciones utilizadas en el proceso de síntesis de alumina empleado favorecen la conformación de partículas de tamaño nanométrico. Concretamente, partiendo de una concentración 0.3M de sulfato de aluminio y cumpliendo todas las etapas del proceso, se obtuvo un polvo cerámico de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanométrico, menor a 200nm, con una morfología esferoidal y con una distribución de tamaño homogénea, tratando térmicamente el precipitado obtenido a 1100°C durante dos horas.

#### 5. Bibliografía

- Baes, C.F., Mesmer, R.E. 1976. "The hidrolisis of cations", Jonh Wiley & Sons, Ltd.
- Brace, R., Matijevic, E., 1973. "Aluminium hydroux oxide sol-I. Spherical Particles of narrow size distribution" Inorg. Nucl. Chem., v 35, 3691-3705.
- Brown, P.L., Sylva, R.N., Batley, G.E., Ellis, J. 1985. J. Chem. Dalton Trans., 1967.
- Brinker, C.J, Scherer, G.W. 1990. "Sol-gel Science; the physics and chemistry of sol-gel Processing", Academic Press, Inc.
- Burriel, F, Conde, F, Arribas, S., Hernández, J. 1994. "Química Analítica Cualitativa", Editorial Paraninfo S.A.
- Evans, H.T. 1966. Inorg. Chem v 5, 967.
- Gitzen, W.H. 1970. "Alumina as a Ceramic Material", The American Ceramic Society, 735 Ceramic Place, Westen Vile, Ohio.
- Johansson, G. 1960. "On the crystal structures of son basic Aluminium salt" Acta Chem. Scand., v 14(3), 771-773.
- Jolivet, J. 2000. "Metal oxide chemistry and syntesis", Jonh Wiley & Sons, Ltd.
- Kubota, H., 1956 "Propieties an Volumetric Determination of Aluminium Ion, dissertation", Univ. Of Wisconsin, Diss. Abstr. v.16, 864
- Matijevic, E., Mathai K.G., Ottewill R.H., Kerker M. 1961. "Detection of Metal-Hydrolysis by Coagulation (III) Aluminium", J. Phys. Chem. v 65, 826-830
- Pierre, A. 1998. "Introduction to sol-gel processing". Kluwer Academic Publisher. Junio.

**Rodríguez-Páez J.E., Villaquirán C., Cobo J.** 2001. "Estudio de la formación de los complejos intermedios durante la síntesis de Alúmina". *Materials Research* v **4**, (4), 255-264.

**Schaefer, D.W, Sheliman, R.A, Keefer, K.D, Martin, J.E.** 1986. *Physica*, 104 A, 105

**Singh, S.S., Can, J.** 1969. *Soil Sci.*, v 49, 383

**Tezak, B.** 1966. "Coulombic and Stereochemical Factors of Colloid Stability of precipitating Systems" *Disc. Faraday Soc.*, v **42**, 175-186.

**Thompson, A.R., Kunwar, A.C., Gutowsky, H.S., Oldfield, E.** 1987. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 23-17.

**Vermeulen, A.C., Geus, J.W., Stol, R.J., de Bruyn, P.L.** 1975. "Hydrolysis-Precipitation Studies of Aluminium (III) Solutions" *J. Colloid Interface Sci.*, v. **51**, (3), 449-458.

Recibido el 15 de abril de 2004.

Aceptado para su publicación el 7 de julio de 2005.