



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS
DEPARTAMENTO DE CÉRAMICA Y REFRACTARIOS

“SINTESIS METAL ORGÁNICA DE α - ALUMINA A PARTIR DE ALUMINIO”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN METALURGIA
Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

PRESENTA:

Q. SIMÓN YOBANNY REYES LÓPEZ

ASESOR:

DR. JUAN SERRATO RODRÍGUEZ

COASESOR:

DR. SATOSHI SUGITA SUEYOSHI

MORELIA, MICHOACÁN.

MAYO 2006



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS

A LA MEMORIA
DE MI PADRE,
A MI MADRE,
HERMANOS,
ESPOSA
E HIJA
SARAH

EL TIEMPO ES EL DEVORADOR
DE TODAS LAS COSAS

OVID

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Al Centro de Investigaciones en Química Inorgánica de la
Universidad de Guanajuato.

Al Dr. Juan Serrato Rodríguez y Dr. Satoshi Sugita Seuyoshi
por su apoyo y guía en la realización de este trabajo de tesis.

Al Dr. Juan Zarate Medina, Dra. Sandra Leticia Bribiesca Vázquez,
Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes y Dr. Jorge Verduzco Martínez
por su aportación.

A los profesores a que han contribuido en mi formación académica.

A todo el personal técnico responsable de los equipos utilizados
en la realización de este trabajo de tesis.

RESUMEN

El presente estudio describe un proceso de obtención de polvos de α -alúmina que involucra la síntesis de un precursor metalorgánico formiato de aluminio $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$.

El formiato de aluminio se sintetiza a partir de aluminio metálico, el cual es disuelto con ácido fórmico, en una reacción que es catalizada por cloruro de mercurico. La solución resultante se alimenta a un secador por pulverización (spray dryer), proceso utilizado para la eliminación, del solvente y producir una mezcla homogénea de polvos (aglomerados suaves de fácil prensado). Las fuentes de aluminio utilizadas en la síntesis son dos una con pureza del 99.5 % (lámina de Al) y la otra de menor pureza proveniente de latas de aluminio.

Se realiza un estudio calorimétrico mediante las técnicas de Análisis Térmico Diferencial, calorimetría diferencial de barrido y Análisis Termo Gravimétrico donde se caracterizan las transformaciones de fase involucradas tanto en la descomposición y en la transición a α -alúmina del formiato de aluminio. Las fases son caracterizadas por difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, Resonancia Magnética Nuclear y microscopia electrónica.

La caracterización del formiato de aluminio muestra que posee una estructura octaédrica, donde el aluminio se encuentra enlazado con un anión carboxilato bidentado.

Las transformaciones del $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$ se realizan en dos etapas claramente diferenciadas, la primera etapa corresponde a la descomposición del formiato de aluminio, la cual es seguida por la transición a α -alúmina a 1100°C a partir de una fase amorfa.

OBJETIVOS

Objetivo general.

Obtener polvos de α -alúmina mediante la síntesis de un precursor metalorgánico, formiato de aluminio $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$, a partir de dos fuentes de aluminio metálico, uno con pureza de 99.5 % (lámina de Al) y otro de menor pureza proveniente de latas de aluminio.

Objetivos Específicos.

- Desarrollar una ruta metalorgánica para la obtención de α -alúmina a baja temperatura.
- Sintetizar y caracterizar el formiato de aluminio por:
RMN, IR, DRX, SEM.
- Estudiar las transiciones de fase involucradas en la formación de α -alúmina por:
DTA, TGA, DSC, IR, DRX.
- Caracterizar las impurezas presentes en el producto final.
- Estudiar las características del polvo cerámico producido por spray-dryer mediante:
Tamaño de partícula, área superficial y potencial Z.

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
OBJETIVOS.....	ii
ÍNDICE.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiii
INTRODUCCIÓN.....	xiv

CAPITULO I REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Generalidades sobre alúmina Al_2O_3

1.1. Materiales cerámicos.....	1
1.2. Alúmina para uso cerámico.....	2
1.3. Estructura y propiedades mineralógicas de las fases de alúmina.....	3
1.4. Clasificación de Alúminas calcinadas.....	5
1.5. Alúminas de alta pureza.....	6
1.5.1. Aplicaciones de las alúminas de alta pureza.....	7
1.6. Transiciones de fase de alúminas.....	7
1.7. Mineralizadores de alúmina.....	8

Procesos para la obtención de alúmina

1.8. Métodos de extracción de Alúmina.....	9
1.8.1. Alúmina por el Proceso Bayer.....	10
1.8.1.2. Reacciones involucradas en el Proceso Bayer.....	13
1.8.2. Alúmina por precipitación homogénea Proceso UG.....	13
1.9. Preparación de α -alúmina.....	14
1.10. Enfoque químico en la preparación de precursores de α -alúmina.....	16
1.10.1 Obtención de α -alúmina a partir de caolinita.....	16
1.10.2. α -Alúmina a partir de formiato de aluminio trihidratado y isobutirato de aluminio.....	18
1.10.3. α -Alúmina a partir de precursores de carboxilatos de aluminio.....	19
1.10.4. γ -Alúmina a partir de alcóxidos y ácidos orgánicos.....	19
1.10.5. Síntesis de polvos nanocristalinos de α -alúmina con Trietanolamina TEA...	20
1.10.6. Síntesis de polvos nanocristalinos de α -alúmina usando sucrosa.....	23
1.10.7. Síntesis de polvos ultrafinos de α -alúmina con bohemita y ácido oleico...	23
1.10.8. Síntesis de polvos nanocristalinos de α -alúmina a partir de bicarbonato básico de aluminioamonio (CBAA).....	25
1.10.9. Síntesis de χ -Alumina por descomposición de isopropóxido de aluminio en Tolueno.....	27
1.10.10. Síntesis de γ -Alúmina nanocristalina usando ovalbúmina.....	29
1.10.11. Síntesis de α -alúmina a partir de un precursor metal-orgánico formiato de aluminio $Al(O_2CH)_3$	30

Procesamiento de Polvos Cerámicos

<i>1.11. Síntesis de Polvos Cerámicos</i>	31
<i>1.11.1. Síntesis mecano-química</i>	31
<i>1.11.2. Métodos químicos</i>	32
<i>1.11.2.1. Reacción en estado sólido</i>	32
<i>1.11.3. Técnicas a partir de soluciones</i>	33
<i>1.11.3.1. Precipitación</i>	33
<i>1.11.3.2. Precipitación homogénea en la preparación de precursores cerámicos</i>	34
<i>1.11.4. Evaporación o extracción del solvente</i>	36
<i>1.11.5. Técnica de reacción en fase vapor</i>	36
<i>1.11.6. Técnica sol-gel y método del citrato precursor (Método Pechini)</i>	37
<i>1.11.7. Secado por pulverización (spray drying)</i>	38

Compuestos Organometálicos “Carboxilatos de aluminio”

<i>1.12. Compuestos Organometálicos</i>	40
<i>1.13.. Carboxilatos de Aluminio</i>	41
<i>1.13.1. Síntesis de Carboxilatos de Aluminio</i>	41
<i>1.13.2. Usos de los carboxilatos de Aluminio</i>	43
<i>1.13.3. Carboxilatos de Aluminio en Materiales Cerámicos</i>	43

Aluminio Al

1.14. Aluminio Al.....	48
1.14.1. El aluminio y el empaque.....	50
1.14.2. Cómo se fabrican las latas de aluminio.....	51
1.14.3. Reciclaje de Al.....	53

CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales.....	56
2.2 Síntesis del precursor metal-orgánico.....	57
2.2.1. Caracterización del aluminio utilizado como materia prima.....	57
2.2.2. Síntesis del formiato de aluminio $Al(HCOO)_3$	59
2.2.3. Caracterización del formiato de aluminio $Al(HCOO)_3$	59
2.3. Procesamiento Cerámico.....	60
2.3.1. Preparación de la solución precursora.....	60
2.3.2. Evaporación del solvente por Spray Drying.....	61
2.3.3. Caracterización de los polvos y análisis térmico de la descomposición del $Al(HCOO)_3$	63
2.3.4. Caracterización de los polvos de $\alpha-Al_2O_3$	63
2.4. Caracterización de agregación de partículas nanométricas de $\alpha-Al_2O_3$	64

CAPITULO III ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Síntesis del precursor meta-orgánico.....	68
3.1.1. Caracterización del aluminio utilizado como materia prima.....	68
3.1.2. Síntesis del formiato de aluminio $Al(HCOO)_3$	75
3.1.3. Caracterización del formiato de aluminio $Al(HCOO)_3$	76
3.2. Características de Productos obtenidos.....	84
3.2.1. Análisis térmico de la descomposición del $Al(HCOO)_3$ y caracterización de fases involucradas.....	84
3.2.2. Caracterización de los polvos de $\alpha-Al_2O_3$	93
3.3. Caracterización de agregados nanométricas de $\alpha-Al_2O_3$	105

CAPITULO IV CONCLUSIONES

CONCLUSIONES	111
BIBLIOGRAFIA	114

INDICE DE FIGURAS

CAPITULO I

<i>Figura 1.1. Partes cerámicas de alúmina (by Marketch Internacional.....</i>	3
<i>Figura 1.2. Celda unitaria estructural del corindón α-Al₂O₃.....</i>	4
<i>Figura 1.3. Difractograma de α-Al₂O₃ (*JCPDS file Card No. 10-0173).....</i>	5
<i>Figura 1.4. Secuencia de las transiciones de fase de alúminas.....</i>	8
<i>Figura 1.5. Proceso Bayer (By ASERAL).....</i>	10
<i>Figura 1.6. Mercados y aplicaciones de alúmina obtenida por el proceso Bayer.....</i>	12
<i>Figura 1.7. Distribución granulométrica de la α-alúmina sintetizada ARK-12 y de la alúmina A-16SG ALCOA(USA).....</i>	17
<i>Figura 1.8. Difractogramas de descomposición del precursor metalorgánico calcinado a varias temperaturas (* α-alúmina JCPDS File Card No. 10-173).....</i>	18
<i>Figura 1.9. Imagen de MEB de las partículas aglomeradas de γ-Alumina obtenidas a partir de alcóxidos y ácidos orgánicos.....</i>	20
<i>Figura 1.10. Imagen de MET de campo claro de los polvos de α-Al₂O₃ calcinados a 1025 °C.....</i>	21
<i>Figura 1.11. Difractograma de los polvos precursores calcinados a varias temperaturas.....</i>	22
<i>Figura 1.12. Micrografía óptica de la masa voluminosa, quebradiza y altamente frágil de una fase altamente porosa de α-Al₂O₃.....</i>	23
<i>Figura 1.13. Diagrama conceptual del proceso de producción de los polvos de α-Al₂O₃...</i>	24
<i>Figura 1.14. Imagen de MET de los polvos de α-Al₂O₃.....</i>	25
<i>Figura 1.15. Imagen de MET de los polvos nanocristalinos de α-Al₂O₃.....</i>	26
<i>Figura 1.16. Difractograma de los polvos precursores calcinados para la obtención de polvos nanocristalinos de α-Al₂O₃.....</i>	27
<i>Figura 1.17. Difractogramas de la calcinación del precursor a varias temperaturas.....</i>	28
<i>Figura 1.18. Imagen de los aglomerados de α-Al₂O₃ obtenidos por la calcinación de AIP en tolueno.....</i>	29

<i>Figura 1.19. Difractogramas de la calcinación del precursor por un tiempo de 2 horas a varias temperaturas: (a) precursor, (b) 330 °C, (c) 450 °C, (d) 560 °C, y (e) 630 °C.....</i>	30
<i>Figura 1.20. Imagen de MET de aglomerados obtenidos de la calcinación del gel precursor.....</i>	30
<i>Figura 1.21. Formación de aglomerados en el secado por pulverización.....</i>	38
<i>Figura 1.22. Tipos de coordinación del aluminio con aniones carboxilatos.....</i>	42
<i>Figura 1.23. Difractogramas de descomposición del precursor metalorgánico de YAG calcinado a varias temperaturas (*JCPDS File Card No. 33-40).....</i>	44
<i>Figura 1.24. Imagen de MEB de fibras cristalinas de YAG.....</i>	45
<i>Figura 1.25. Imagen de MEB de fibras de espinela.....</i>	45
<i>Figura 1.26. Variación del área superficial en función de la temperatura de calcinación.....</i>	46
<i>Figura 1.27. Geles de formiatos de aluminio envejecidos a 30, 200 días y calcinados a 1200 °C.....</i>	48
<i>Figura 1.28. Fabricación latas de aluminio.....</i>	51
<i>Figura 1.29. Formado de la lata.....</i>	52
<i>Figura 1.30. Pintado de las latas de Al (esquema simplificado).....</i>	52

CAPITULO II

<i>Figura 2.1. Diagrama de flujo 1: Estrategia experimental seguida.....</i>	57
<i>Figura 2.2. Diagrama de Flujo 2: Primera etapa Síntesis del precursor metalorgánico...</i>	58
<i>Figura 2.3. Diagrama de Flujo 3: Segunda etapa procesamiento cerámico.....</i>	61
<i>Figura 2.4. Diagrama del equipo de secado.....</i>	62
<i>Figura 2.5. Celda de análisis electroacústico.....</i>	64
<i>Figura 2.6. Diagrama de Flujo 4: Tercera etapa caracterización de agregados nanométricos de α-Al₂O₃.....</i>	66

CAPITULO III

<i>Figura 3.1. Imagen de MEB de la lámina de Aluminio</i>	68
<i>Figura 3.2. Espectro de EDX punto 1</i>	69
<i>Figura 3.3. Espectro de EDX punto 2</i>	69
<i>Figura 3.4. Imagen de MEB de la lámina de Aluminio</i>	70
<i>Figura 3.5. Espectro de EDX punto 1 lata Al</i>	70
<i>Figura 3.6. Espectro de EDX punto 2</i>	71
<i>Figura 3.7. Espectro de EDX punto 3</i>	71
<i>Figura 3.8. Imagen de MET para la lámina de aluminio adelgazada químicamente con HNO₃</i>	74
<i>Figura 3.9. Espectro de EDX lamina de aluminio adelgazada químicamente</i>	74
<i>Figura 3.10. Espectros de IR por ATR de Al(O₂CH)₃: a) cristalizado, b) lámina y c) lata (b y c son secados por pulverización)</i>	77
<i>Figura 3.11. Estructura tipo a</i>	77
<i>Figura 3.12. Estructura tipo b</i>	77
<i>Figura 3.13. Espectro RMN ¹H</i>	78
<i>Figura 3.14. Espectro RMN ¹³C</i>	78
<i>Figura 3.15. Estructura Ortorrómbica del formiato de Aluminio (modelos: izquierda densidad atómica y derecha puntos y líneas)</i>	79
<i>Figura 3.16. Difractograma del Al(O₂CH)₃ cristalizado (JCPDS file Card No.38-05839)</i> ...	79
<i>Figura 3.17. Difractograma del Al(O₂CH)₃ obtenido por spray dryer de: a) lámina y b) lata de aluminio</i>	80
<i>Figura 3.18. Imagen de MEB del Al(O₂CH)₃ cristalizado</i>	81
<i>Figura 3.19. Imagen de MEB del Al(O₂CH)₃ secado por pulverización</i>	81
<i>Figura 3.20. Imagen de MEB del Microanálisis Al(O₂CH)₃ a partir de la lámina aluminio</i>	82
<i>Figura 3.21. Espectro de EDX (zona analizada)</i>	82
<i>Figura 3.22. Imagen de MEB del Microanálisis Al(O₂CH)₃ a partir de latas de Aluminio</i>	83
<i>Figura 3.23. Espectro de EDX (zona analizada)</i>	83

<i>Figura 3.24. TGA de $Al(O_2CH)_3$ corrido en atmósfera de nitrógeno $100\text{ cm}^3/\text{min}$.....</i>	85
<i>Figura 3.25. TGA de $Al(O_2CH)_3 \cdot 3H_2O$ corrido en atmósfera de nitrógeno-aire de 40 y $60\text{ cm}^3/\text{min}$ [8].....</i>	85
<i>Figura 3.26. DSC y DTA de $Al(O_2CH)_3$ corrido en atmósfera de nitrógeno $100\text{ cm}^3/\text{min}$...</i>	87
<i>Figura 3.27. DTA de $Al(O_2CH)_3 \cdot 3H_2O$ corrido en atmósfera de aire $50\text{ cm}^3/\text{min}$ [8].....</i>	88
<i>Figura 3.28. Espectros de IR de $Al(O_2CH)_3$ calcinado a varias temperaturas (primera etapa de descomposición).....</i>	89
<i>Figura 3.29. Difractogramas de $Al(O_2CH)_3$ calcinado a varias temperaturas (primera etapa de descomposición).....</i>	90
<i>Figura 3.30. Espectros de IR de $Al(O_2CH)_3$ calcinado a varias temperaturas (segunda etapa transición a $\alpha-Al_2O_3$).....</i>	91
<i>Figura 3.31. Difractogramas de $Al(O_2CH)_3$ calcinado a varias temperaturas (segunda etapa transición a $\alpha-Al_2O_3$).....</i>	92
<i>Figura 3.32. Fotografía MEB de los polvos de $\alpha-Al_2O_3$ calcinados a 1100°C.....</i>	93
<i>Figura 3.33. a) Distribución del tamaño de Partícula $d=0.789\text{ }\mu\text{m}$ y b) Distribución de Tamaño de partícula acumulativo de los polvos de $\alpha-Al_2O_3$.....</i>	93
<i>Figura 3.34. Fotografía MEB esfera de $\alpha-Al_2O_3$ calcinada a 1100°C.....</i>	94
<i>Figura 3.35. Imagen MEB microanálisis puntual de $\alpha-Al_2O_3$ (lámina Al).....</i>	94
<i>Figura 3.36. Espectro de EDX microanálisis puntual de $\alpha-Al_2O_3$ (lámina Al).....</i>	95
<i>Figura 3.37. Imagen MET del microanálisis de $\alpha-Al_2O_3$ (lámina Al).....</i>	96
<i>Figura 3.38. Espectros de EDX del microanálisis punto 1 y 2 de $\alpha-Al_2O_3$ (lámina Al)...</i>	96
<i>Figura 3.39. Imagen MEB del microanálisis puntual de $\alpha-Al_2O_3$ (lata Al).....</i>	97
<i>Figura 3.40. Espectro de EDX del microanálisis puntual de $\alpha-Al_2O_3$ (lata Al).....</i>	97
<i>Figura 3.41. Variación del área superficial en función de la temperatura calcinación de la alúmina.....</i>	99
<i>Figura 3.42. Potencial Zeta de Alumina calcinada a 1100°C.....</i>	101
<i>Figura 3.43. Efecto del precursor sobre la temperatura de formación de $\alpha-Al_2O_3$.....</i>	104
<i>Figura 3.44. Imagen de MEB de aglomerados de $\alpha-Al_2O_3$.....</i>	105
<i>Figura 3.45. Imagen MET vista cadenas residuales a 1000°C.....</i>	106
<i>Figura 3.46. Imagen MET vista cadenas residuales a 1100°C.....</i>	106

<i>Figura 3.47. Imagen MET acercamiento de Nanopartículas de α-Al₂O₃.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 3.48. Espectros de IR de Al(O₂CH₃) calcinado a varias temperaturas: a) α-Al₂O₃ a 1100 °C y b) η-Al₂O₃ a 1000 °C.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 3.49. Difractogramas de Al(O₂CH)₃ calcinado a varias temperaturas : a) α-Al₂O₃ a 1100 °C y b) η-Al₂O₃ a 1000 °C.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 3.50. Imagen de alta resolución MET (a) y su transformada de Fourier, correspondientes a las nanopartículas de α-Al₂O₃.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 3.51. Imagen de alta resolución MET (a) y su transformada de Fourier, correspondientes a las nanopartículas de α-Al₂O₃.....</i>	<i>109</i>

INDICE TABLAS

CAPITULO I

Tabla 1.1. Comparación de aluminas ARK-12 y A-16SG.....	18
Tabla 1.2. Variación del tamaño de partícula con TEA.....	21
Tabla 1.3. Constantes Físicas y Químicas del Aluminio.....	49

CAPITULO III

Tabla 3.1. Microanálisis punto 1.....	69
Tabla 3.2. Microanálisis punto 2.....	69
Tabla 3.3. Microanálisis Matriz lámina de aluminio.....	69
Tabla 3.4. Microanálisis punto 1.....	70
Tabla 3.5. Microanálisis punto 2.....	71
Tabla 3.6. Microanálisis punto 3.....	71
Tabla 3.7. Microanálisis Matriz lata de aluminio.....	72
Tabla 3.8. Comparación de las impurezas encontradas en las dos materias primas (sin tomar en cuenta el contenido de carbono).....	73
Tabla 3.9. Bandas IR del $Al(O_2CH)_3$	76
Tabla 3.10. Desplazamientos químicos de RMN.....	78
Tabla 3.11. Microanálisis del $Al(HCOO)_3$ a partir de la lámina aluminio.....	82
Tabla 3.12. Microanálisis $Al(HCOO)_3$ a partir de latas de aluminio.....	83
Tabla 3.13. Entalpías de transformación de fases del precursor metalorgánico $Al(O_2CH)_3$	88
Tabla 3.14. Bandas de IR de la Transformación de $Al(O_2CH)_3$ a Al_2O_3 amorfa.....	90
Tabla 3.15. Microanálisis puntual de $\alpha-Al_2O_3$ (lámina Al).....	94
Tabla 3.16. Microanálisis puntual por MET-EDX de $\alpha-Al_2O_3$ (lámina Al).....	95
Tabla 3.17. Microanálisis puntual de $\alpha-Al_2O_3$ (lata Al).....	97
Tabla 3.18. Propiedades de alúminas reactivas [74].....	103
Tabla 3.19. Propiedades de alúminas calcinadas [74].....	103

INTRODUCCIÓN

Los materiales avanzados, particularmente las cerámicas avanzadas juegan un papel importante en el futuro de la economía de un país. El desarrollo y uso de cerámicas avanzadas están revolucionando el campo de la ciencia y tecnología, por los cambios dramáticos que están teniendo lugar en el procesamiento de dichos materiales. El resultado de esto fomenta la mejoría de productos existentes y el nacimiento de nuevas tecnologías.

Las características de un componente cerámico son influenciadas grandemente por las características del polvo precursor. Entre los más importantes son la pureza química, distribución de tamaño de partícula y la manera en que los polvos se conforman para formar un cuerpo cerámico.

La alúmina es el compuesto químico que se produce en mayor volumen a nivel mundial, actualmente existen en el mercado una gran cantidad de productos que utilizamos cotidianamente y que contribuyen a hacer nuestra vida más placentera. Tal es el caso de la pasta dentífrica, antiácidos, antitranspirantes, plásticos, papel, pintura, retardadores de flama, supresores de humo, vidrio óptico, abrasivos, catalizadores, desecantes, adsorbentes selectivos, refractarios, productos cerámicos decorativos, aislantes eléctricos, mármol sintético y muchos otros productos.

Los métodos principales que se utilizan para la obtención de α -alúmina son: La calcinación de hidróxidos de aluminio, transición de alúminas, sales de aluminio y solidificación de las fusiones. Los métodos menos comunes son: la síntesis hidrotérmica a alta presión, transición fase-vapor y oxidación del aluminio a altas temperaturas [1].

El proceso Bayer se utiliza casi exclusivamente para la extracción de alúmina del mineral bauxita. Aproximadamente, el 90 % de la producción se destina a la obtención de aluminio metálico y el 10 % restante, a la obtención de otros productos químicos a base de alúmina.

Mediante el proceso Bayer se produce una gran cantidad de residuos contaminantes. La presencia de estos contaminantes, así como la carencia de esta materia prima en ciertos países, ha llevado a la búsqueda de otros minerales de aluminio y otros métodos de procesamiento para obtener alúmina. Por consiguiente dichos métodos son los responsables en desarrollar nuevas rutas de procesamiento para la obtención de alúmina de alta calidad. Por ejemplo el uso de polímeros como precursores y modificaciones a los procesos sol-gel existentes [2,3].

Los carboxilatos de Aluminio, se usan ampliamente en la industria farmacéutica, textil, del papel y recientemente como precursores de cerámicas avanzadas [4,5]. Martin L. Hoppe y Richard M. Laine (1992) obtuvieron fibras conductoras a partir de soluciones de mezclas estequiométricas de carboxilatos de itrio, bario y cobre [6]. Y.Lui et al. (1998) mencionan que pueden usarse precursores metalorgánicos como acetato de itrio tetrahidratado ($Y(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$), formiato de aluminio trihidratado ($Al(O_2CH)_3 \cdot 3H_2O$) y isobutirato de aluminio ($Al[O_2CCH(CH_3)_2]_3$) como precursores de garnets de itrio-aluminio (YAG). [7,8].

R. M. Laine, et al. (1999) informan que sales metalorgánicas podrían ser útiles para hacer materiales híbridos [9]. Y. Liu and R.M. Laine (1999) obtuvieron fibras de espinela en una relación 1:2 a temperatura de sinterización de $1500^\circ C$ de $Al(HCOO)_3 \cdot 3H_2O$ y $Mg(O_2CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ respectivamente [10]. En 1999 M. Rajendran y A.K. Bhattacharya obtuvieron polvos de α -alúmina a partir de precursores de carboxilatos de aluminio como: citrato, oxalato, acetato y formiato básico de aluminio, donde encontraron que los polvos de α -alúmina pueden ser formados a baja temperatura alrededor de $1000^\circ C$, con tiempo de calcinación de 7 horas para el acetato y formiato básico de aluminio, a diferencia del citrato y oxalato de aluminio que requieren una temperatura de 1150 a $1200^\circ C$ [11].

R. Narayanan y R. M. Laine (2000) sintetizaron carboxilatos de aluminio derivados de compuestos, como $AlCl_3$ y $Al(OR)_3$, dichos carboxilatos los sintetizaron respectivamente en un o dos pasos con exceso de anhídridos de ácidos y/o ácidos del carboxílicos [12]. C.Clar et al. (2003) obtuvieron geles a partir de formiato básico de aluminio y pseudoboehmita comercial, en donde el precursor es calcinado a $1200^\circ C$ para producir α -alúmina mezclada con la fase θ [13].

Se ha encontrado que la naturaleza del precursor influye en el curso de descomposición térmica así como la evolución de las fases y en particular la temperatura de formación de α -alúmina. Los carboxilatos metálicos son los precursores potenciales para la formación de óxidos a baja temperatura. Hay un interés creciente para producir partículas de α -alúmina con propiedades físicas controladas para contrarrestar la demanda creciente.

La alúmina generalmente es un producto de importación, por lo tanto, se requiere la aplicación de nuevas técnicas para el desarrollo y producción de este material. De ahí el gran interés de aportar una ruta metalorgánica.

En este trabajo, se propone la obtención de polvos de α -alúmina que involucra la síntesis de un precursor metalorgánico formiato de aluminio $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$, que posea características de un polvo cerámico ideal; es decir, un tamaño submicrométrico, forma esférica, distribución de tamaños de partícula estrecha y elevada pureza química.

Como primer paso en la obtención de este objetivo, se propone un análisis de las impurezas del aluminio utilizado como materia prima, seguido de una síntesis metalorgánica para la obtención del precursor formiato de aluminio $\text{Al}(\text{HCOO})_3$. Dicha ruta sintética involucra el uso de un catalizador cloruro mercuríco HgCl_2 para la activación de la superficie (formándose una amalgama en la superficie) para facilitar la disolución del aluminio con ácido fórmico y formar la respectiva sal; la cual es obtenida por un proceso de secado por pulverización (spray dryer). Como paso consecutivo se realiza la caracterización del precursor y de las transiciones de fases intermedias involucradas en la formación de α -alúmina a baja temperatura. Finalmente se da el estudio de las características del polvo cerámico producido.

CAPITULO I

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Generalidades sobre alúmina

1.1. Materiales cerámicos.

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos. Por ejemplo la alúmina (Al_2O_3) es un cerámico que tiene átomos metálicos (aluminio) y no metálicos (oxígeno). Los materiales cerámicos tienen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas. Las aplicaciones varían desde productos de alfarería, fabricación de ladrillos y azulejos, utensilios de cocina, tubos de albañal, hasta vidrio, materiales refractarios, imanes, dispositivos eléctricos, fibras y abrasivos. Las losetas que protegen al traspasador espacial están hechas de sílice, un material cerámico. En la mayoría de estas aplicaciones el producto tiene una propiedad esencial o una combinación particular de propiedades que no puede ser obtenida con ningún otro material; siendo esto la base de selección. Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, los materiales cerámicos por lo general son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, tienen baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad química y térmica, y elevada resistencia a la compresión. Sin embargo, a veces constituyen un enigma, pues aunque de hecho son frágiles, algunos compuestos con matriz cerámica (como el Si_3N_4 -SiC) tienen valores de tenacidad a la fractura superiores a los de algunos metales (como las aleaciones de aluminio endurecidas por envejecimiento) e incluso algunos son súper plásticos. Aunque la mayoría de los productos cerámicos son buenos aislantes eléctricos y térmicos, el SiC y el AlN tienen conductividades térmicas parecidas a las de los metales. Los productos cerámicos como el FeO y el ZnO, son semiconductores y además, han sido descubiertos materiales cerámicos superconductores como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [14].

Actualmente la industria cerámica ocupa un amplio sector de producción, tanto a nivel mundial como a escala nacional, donde destaca como una de las industrias de mayor auge. Esto se ve favorecido por su gran abanico de aplicaciones, que abarca desde los más sencillos productos de arcilla cocida hasta los más innovadores, como las cerámicas avanzadas, pasando por las biocerámicas y los refractarios [15].

El concepto tradicional de cerámica como *el arte de fabricar objetos a partir de una materia prima arcillosa que adquiere consistencia con la aplicación de calor*, está actualmente desfasado, habiendo sido sustituido por el concepto de material cerámico, que adquiere un carácter científico, formando parte de la Ciencia de Materiales.

El estudio de los materiales cerámicos se puede agrupar en:

- a) materiales cerámicos tradicionales, formulados principalmente a partir de arcillas y
- b) materiales cerámicos avanzados, formulados a partir de óxidos puros.

Los materiales cerámicos tradicionales deben satisfacer menos requerimientos específicos que los materiales cerámicos avanzados. Pueden ser químicamente heterogéneos y pueden tener microestructuras complejas. Por otra parte, Los materiales cerámicos avanzados deben cumplir con requisitos muy específicos, y por lo tanto, se debe controlar adecuadamente su composición química y microestructura. Por consiguiente, a medida que los requerimientos tecnológicos son más estrictos, las aplicaciones avanzadas de los materiales cerámicos requieren de materias primas con mayor consistencia y uniformidad en sus propiedades. Este hecho, es el que ha provocado la investigación y desarrollo sobre la producción química de materiales cerámicos con propiedades controladas.

1.2. Alúmina para uso cerámico.

Los minerales que contienen alúmina representan un 15% de la corteza terrestre. Por lo tanto es un material abundante y virtualmente inagotable a diferencia de muchas materias primas de aleaciones desarrolladas para aplicaciones especiales. La combinación de una conductividad térmica alta, una resistencia a la compresión elevada y una expansión térmica baja resultan en una buena resistencia al impacto térmico. Por eso la alúmina conviene para crisoles utilizables en hornos, tubos y cubiertas de termopares. La alúmina también ofrece un buen aislamiento eléctrico a altas temperaturas [16], buena resistencia al desgaste y dureza elevada lo que hace de este material el ideal para su uso en válvulas, herramientas de extracción profunda, herramientas de corte, empaques para sellar juntas, partes de bombas mecánicas, cilindros, en

esferas para molienda, blindajes, refractarios, abrasivos, cementos, retardadores de llama, adsorbentes, adhesivos y en cerámicas avanzada es usada en el aislamiento nuclear, medios de comunicación magnetofónicos y magnéticos [17]. En la figura 1.1 se muestran algunas partes cerámicas de alúmina producidas por la empresa Marketech Internacional.



Figura 1.1. Partes cerámicas de alúmina (by Marketech Internacional).

1.3. Estructura y propiedades mineralógicas de las fases de alúmina.

Un rango notable de propiedades de las fases cristalinas de alúminas hidratadas y no hidratadas, ha inducido mucha curiosidad científica sobre su estructura. Los ejemplos de estas peculiaridades estructurales son los factores que determinan la reactividad química de las fases, la transición, cambios de área superficial, la excepcional fuerza y dureza [1,18].

Las propiedades de las alúminas son principalmente determinadas por la estructura del cristal. En general, las fases de la mayoría de las alúminas son producidas por una deshidratación pseudomórfica. Los métodos de polvos de Rayos X son los mayormente utilizados para determinar la estructura de los cristales (ver figura 1.3.).

En las celdas cristalinas de las fases de alúmina pueden tener cabida, sistemas cúbicos y hexagonales. En el sistema cúbico el empaquetamiento de la superposición de los átomos en la celda unitaria se repite de la forma (ABC ABC) para una celda cúbica centrada en las caras. En el empaquetamiento hexagonal, se repite de la forma (ABAB). En ambas estructuras cristalinas, los iones situados en huecos octaédricos pertenecen a seis octaedros adyacentes. En general, el octaedro y tetraedro son deformados por el catión.

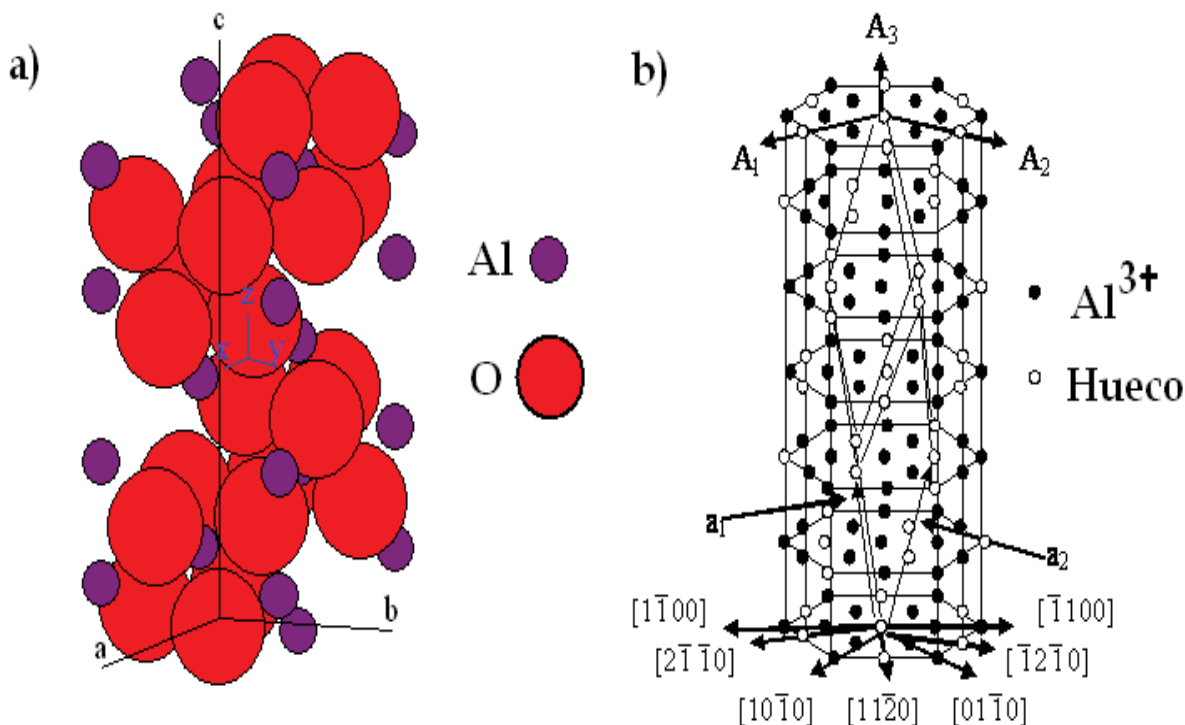


Figura 1.2. Celda unitaria estructural del corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El corindón se basa en una relación estequiométrica 2:3 catión: anión, por consiguiente hay asociados 12 iones de aluminio y 18 de oxígeno como se aprecia en la figura 1.2 (a). Los cationes tienen una coordinación octaédrica con 2/3 de los sitios octaédricos llenos. En la figura 1.2 (b), solo se indican los iones aluminio y los emplazamientos octaédricos que no están ocupados [14,18].

En la figura 1.3, se muestra un difractograma característico de la fase cristalina de α -alúmina, obtenida por calcinación de un formiato de aluminio a 1400 °C.

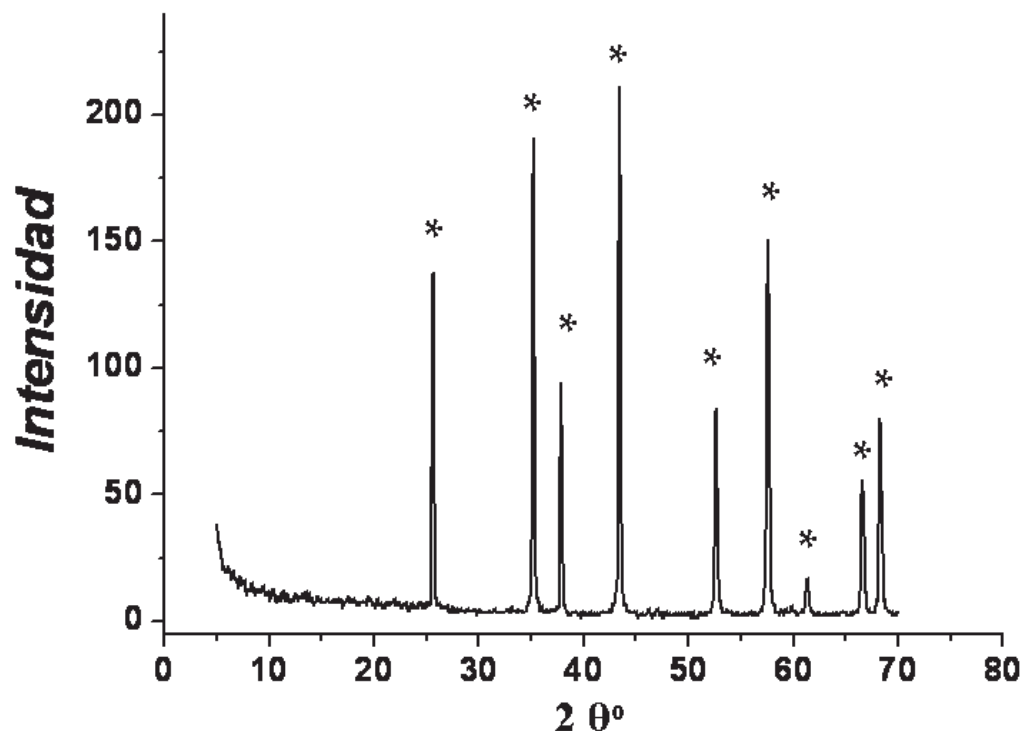


Figura 1.3. Diffractograma de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*JCPDS file Card No. 10-0173).

1.4 Clasificación de Alúminas calcinadas.

Las alúminas calcinadas suelen ser clasificadas en tres categorías importantes, de acuerdo a su composición química, en el contenido de sodio como impurezas totales.

- Primera: Alúmina calcinada normal

Contenido de óxido de sodio mayor al 0.1 %, el óxido de aluminio varía entre 99.0 -99.5 %

- Segunda: Alúmina baja en sodio o térmicamente reactiva

Contenido de óxido de sodio menor al 0.1 %, contenido de óxido de aluminio entre 99.7 %

- Tercera: Alúmina calcinada de alta pureza.

Pureza 99.9 % de óxido de aluminio.

Cabe señalar que la mayor parte de estos productos se producen a partir de sales de aluminio de elevada pureza (cloruros, sulfatos, nitratos, alumbre de amonio), oxidación del aluminio a alta presión o de aluminio metálico y no del proceso Bayer.

Con la excepción de las alúminas calcinadas de alta pureza, todas las alúminas activadas son producidas por calcinación de hidróxido de aluminio (gibbsita) procedente del proceso Bayer. Si bien el volumen de producción de alúmina calcinada de alta pureza es mucho menor que las alúminas de las categorías primera y segunda, el precio de este producto es mayor. En promedio, el precio de una tonelada métrica de alúmina normal es de aproximadamente \$500.00; en tanto que una alúmina de alta pureza (>99.9%) puede cotizarse hasta en \$70.00 por libra [21].

Si bien es cierto que se puede obtener alúmina alfa con 99.9% de pureza mediante el proceso Bayer, sin embargo, se le deben adicionar otras etapas de procesamiento, como reprecipitación en etapas y lavados repetidos, para eliminar la mayor parte de las impurezas de sodio, sílice y óxido de hierro, con lo cual el precio de estos productos se encarece. El mayor inconveniente de las alúminas obtenidas por el proceso Bayer, radica en la dificultad para obtener alúminas exentas de sodio y de uranio, lo cual restringe su aplicación en productos electrónicos de alta tecnología. Por esta razón, hay un mayor crecimiento en la producción de alúminas ultra puras, obtenidas a partir de otras fuentes diferentes a las de las alúminas del proceso Bayer, para ser utilizadas en el campo de los productos cerámicos avanzados.

1.5. Alúminas de alta pureza.

El desarrollo de alúmina de alta pureza, de tamaño fino y con baja emisión de partículas alfa, entre otros factores, se contraponen al proceso Bayer para la producción de alúmina, debido a que este proceso ha sido diseñado para la producción en masa de alúmina grado "smelter", que se utiliza en la obtención de aluminio metálico.

Los procesos de producción de alúminas de alta pureza, a nivel industrial, incluyen la hidrólisis de alcóxidos de aluminio, la descomposición térmica de alumbre de amonio y el arco de aluminio en medio acuoso [22,23]. Generalmente, éstos involucran la descomposición de sales de aluminio de elevada pureza (sulfatos, cloruros, nitratos o alumbre de amonio) o aluminio metálico [24]. Por ejemplo, por calcinación de alumbre de amonio se obtiene alúmina con 99.99% de pureza.

La morfología de las partículas y su estado de aglomeración es diferente de las correspondientes a la alúmina Bayer. El tiempo y la temperatura de calcinación del alumbre se pueden ajustar para producir alúmina con diferentes áreas superficiales. Este tipo de alúmina generalmente no se muele en molino de bolas, sino que se desaglomera en un molino tipo Jet, puesto que los cristales se encuentran enlazados débilmente, una vez que han sido calcinados.

1.5.1. Aplicaciones de las alúminas de alta pureza.

Una aplicación muy especial de la alúmina de alta pureza la constituye la fabricación de tubos para lámparas de vapor de sodio. La obtención de estos artículos cerámicos translúcidos no sería posible sin la producción comercial de alúminas calcinadas de alta pureza [25,26].

Otra aplicación importante de las alúminas calcinadas de alta pureza se lleva a cabo en el área de la medicina. Se han fabricado cuerpos cerámicos de alúmina para reemplazar huesos y articulaciones, tales como articulaciones de la cadera e implantes dentales. El éxito alcanzado por las alúminas en este campo, se debe a la elevada resistencia mecánica, al fino acabado superficial, elevada densidad y pureza que es posible alcanzar con este material.

1.6. Transiciones de fase de alúminas.

Ha sido descubierto que la alúmina puede existir en una variedad de estructuras, las cuales son reproducidas y estables a cierto rango de temperatura. Las secuencias de las transiciones de fase son mostradas gráficamente en la figura 1.4, con rangos aproximados de estabilidad térmica, estas secuencias son generalmente aceptadas, aunque todavía hay confusión sobre la identificación de algunas fases y existencia de otras [1].

Los factores que afectan la temperatura transición o la secuencia de fases son: el material de partida, el tamaño de partícula, la extensión del desorden o actividad de transformación, gases en la atmósfera de calcinación, velocidades de calentamiento, impurezas y aditivos usados para promover o retardar el crecimiento de los cristales.

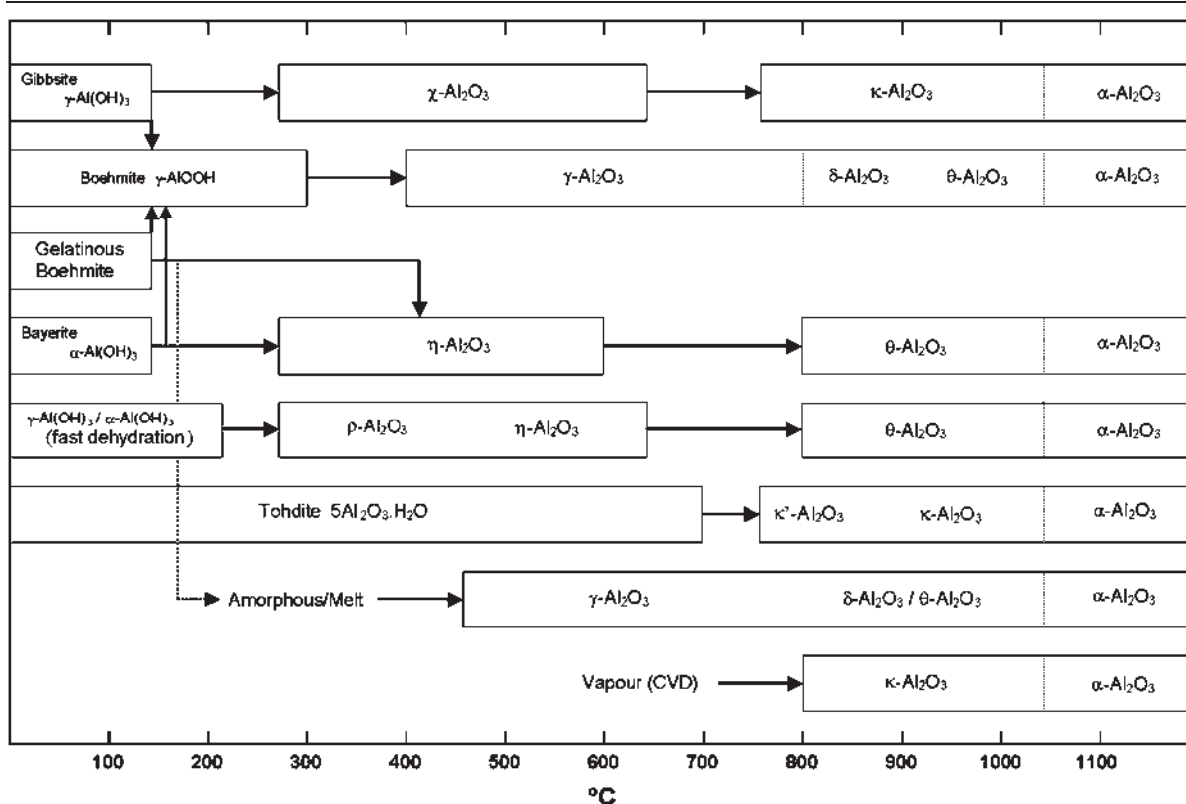


Figura 1.4. Secuencia de las transiciones de fase de alúminas.

1.7. Mineralizadores de alumina.

LeChatelier observó una disminución en la temperatura de transformación durante la calcinación (850°C) de alumina preparada de nitratos y cloruros, pero no para alumina proveniente del aluminato de sodio. La transformación en este caso puede inducirse por pequeñas cantidades de fluoruros. Este método se usa prácticamente para aumentar la mineralización de la alumina, para conservar el combustible y reducir la temperatura de calcinación.

Los compuestos mas efectivos al respecto son especialmente los fluoruros como BF_4 , NaF , CaF_2 , AlF_3 , N_3AlF_6 y $x(\text{BF}_4)_n$. A su vez una atmósfera de fluoruro de hidrógeno también puede producir el mismo efecto [27]. Otra clase particular de efectivos mineralizadores son los compuestos derivados de los fluoroboranos $x(\text{BF}_4)_n$, donde la x es para elementos metálicos, en particular elementos con valencia 1 o 2 y n es el factor estequiometrico dependiente de la valencia del metal x [28].

Los compuestos halogenados (mineralizadores) se usan para catalizar la transformación y orientar la morfología de los cristales de alfa alúmina. Los mineralizadores también forman componentes volátiles con los óxidos de sodio, y silicio por lo cual son muy utilizados en la obtención de alúmina de alta pureza [29].

Messing et al. [30,31], han reportado que usando semillas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en alúminas hidratadas, alfa alúmina es formada a 950°C . Las semilla proporcionan sitios heterogéneos de nucleación en la matriz de transición de la alúmina y la transformación de fase se efectúa a más baja temperatura. La concentración de los núcleos de la semilla determina la magnitud de la transformación y la alfa hematita sembrada ayuda disminuir la temperatura de sinterización a 1200°C , aunque la alúmina sin semilla requiere 1600°C . Por otra parte Messing y colaboradores han reportado también que el uso de de una fase de vapor de AlF_3 , para ayudar la formación de alfa alumina a temperaturas tan bajas como 900°C [32].

Procesos para la obtención de alúmina

1.8. Métodos de extracción de Alúmina.

Los procedimientos generales [1], para extracción incluyen los siguientes:

- Procesos alcalinos: Proceso bayer
- Procesos ácidos: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_3 y sales ácidas
- Procesos alcalinos en horno: Uso de sales alcalinas Na_2CO_3 , CaCO_3 , mezclas de sulfatos, cloruros u otras sales y agentes reductores.
- Proceso carbotérmico: utilización de carbón como agente reductor.
- Proceso electrolítico: Separación de la alumina de soluciones de aluminatos

1.8.1 Alúmina por el Proceso Bayer.

El proceso más utilizado para producir alúmina a partir de bauxita es el método de Bayer, aproximadamente el 90 % de la alumina producida por el proceso bayer es utilizada para la obtención de aluminio metálico (ver figura 1.5). Las etapas esenciales de este proceso comprenden la extracción del hidróxido de aluminio contenido en el mineral, por medio de una solución caliente de hidróxido de sodio, seguida por la separación de las impurezas insolubles, por sedimentación y filtración, las cuales están constituidas principalmente por óxidos de hierro, titanio y silicio. Posteriormente, se realiza la cristalización del hidróxido de aluminio (gibbsita) en el seno de la solución de aluminato de sodio. Esta etapa es seguida por la deshidratación térmica de la gibbsita, la cual se efectúa por calcinación entre 1000-1200 °C, para producir el óxido de aluminio [1,34].

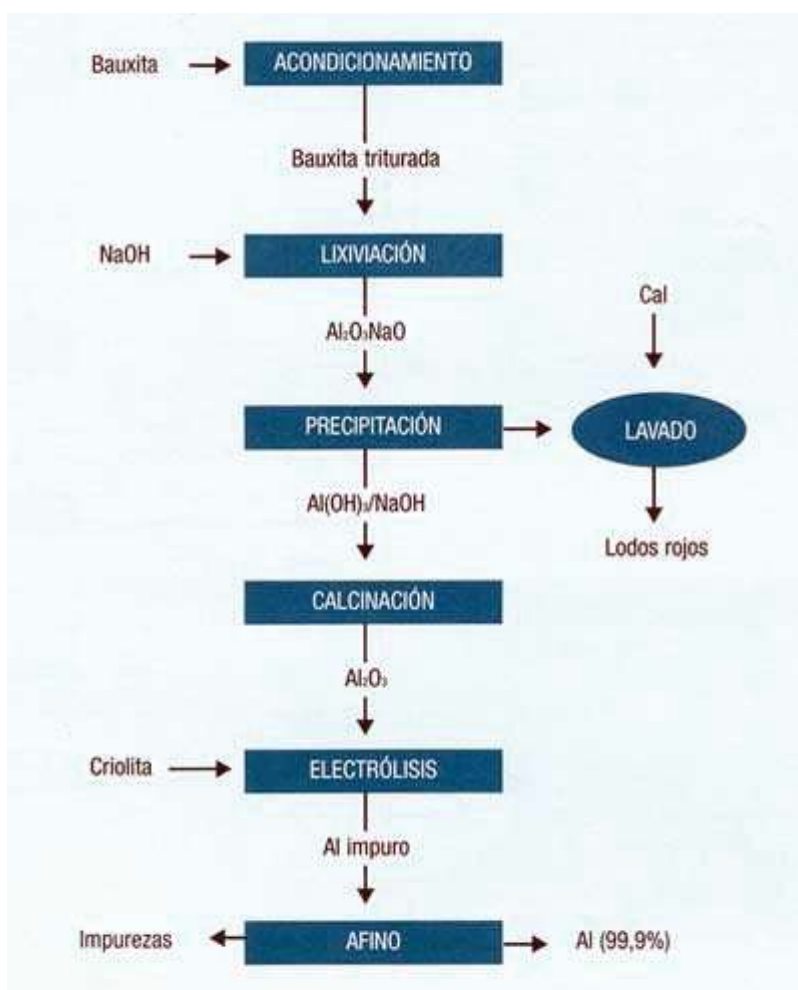


Figura 1.5. Proceso Bayer (By ASERAL Asociación Española de Refinadores de Aluminio).

El proceso bayer es principalmente una refinación y eliminación de impurezas (SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 principalmente). El producto final, de calcinación contiene un 99.5 % de óxido de aluminio y 0.5-0.05 de óxido de sodio como la impureza mas importante [18,19].

Se han encontrado importantes yacimientos de bauxita en Australia, Guinea, Jamaica, Surinam, Yugoslavia, Hungría, Grecia y recientemente en Brasil. Se considera que las reservas probadas de bauxita, a nivel mundial, son suficientes para garantizar el suministro a la industria mundial de aluminio durante varias centurias.

Las reservas mundiales de bauxita se estiman en 40-50 billones de toneladas, según el reporte de U. S. Geological Survey. Si se toma en consideración el volumen de producción de gibbsita, mediante el proceso Bayer, se puede deducir la gran cantidad de residuos contaminantes que se generan. Se calcula que, aunado al lodo residual del proceso Bayer, una planta de elevada capacidad de producción de alumina libera anualmente al medio ambiente: 0.5 millones de toneladas de Fe_2O_3 , 150-200 mil toneladas de Al_2O_3 , 100-150 mil toneladas de Na_2O , 40-50 mil toneladas TiO_2 , 2 mil toneladas de Cr_2O_3 etc. El contenido de metales tóxicos en la materia prima del proceso Bayer, constituye otro peligro potencial de los residuos de dicho proceso.

El éxito del proceso Bayer en la producción de alúmina se debe a la disponibilidad de enormes yacimientos de bauxita, a la economía del proceso y a la gran variedad de productos que se pueden obtener. En la figura 1.6 se muestran los principales mercados y aplicaciones de alúmina obtenida por esta ruta.

Se ha determinado que la bauxita contiene arsénico ($\approx 30-100$ g/ton), torio ($\approx 40-60$ g/ton), plomo (hasta 190 g/ton) y cromo (hasta 2000-5000 g/ton). Por consiguiente, si se considera la posibilidad de acumulación de estos metales tóxicos en algunos productos intermedios, estos residuos podrían ocasionar serios problemas a los seres humanos y al medio ambiente. La presencia de estos contaminantes en la bauxita, especialmente de torio, así como la carencia de esta materia prima en ciertos países, ha llevado a la búsqueda de otros minerales de aluminio y otros métodos de procesamiento para obtener alúmina.

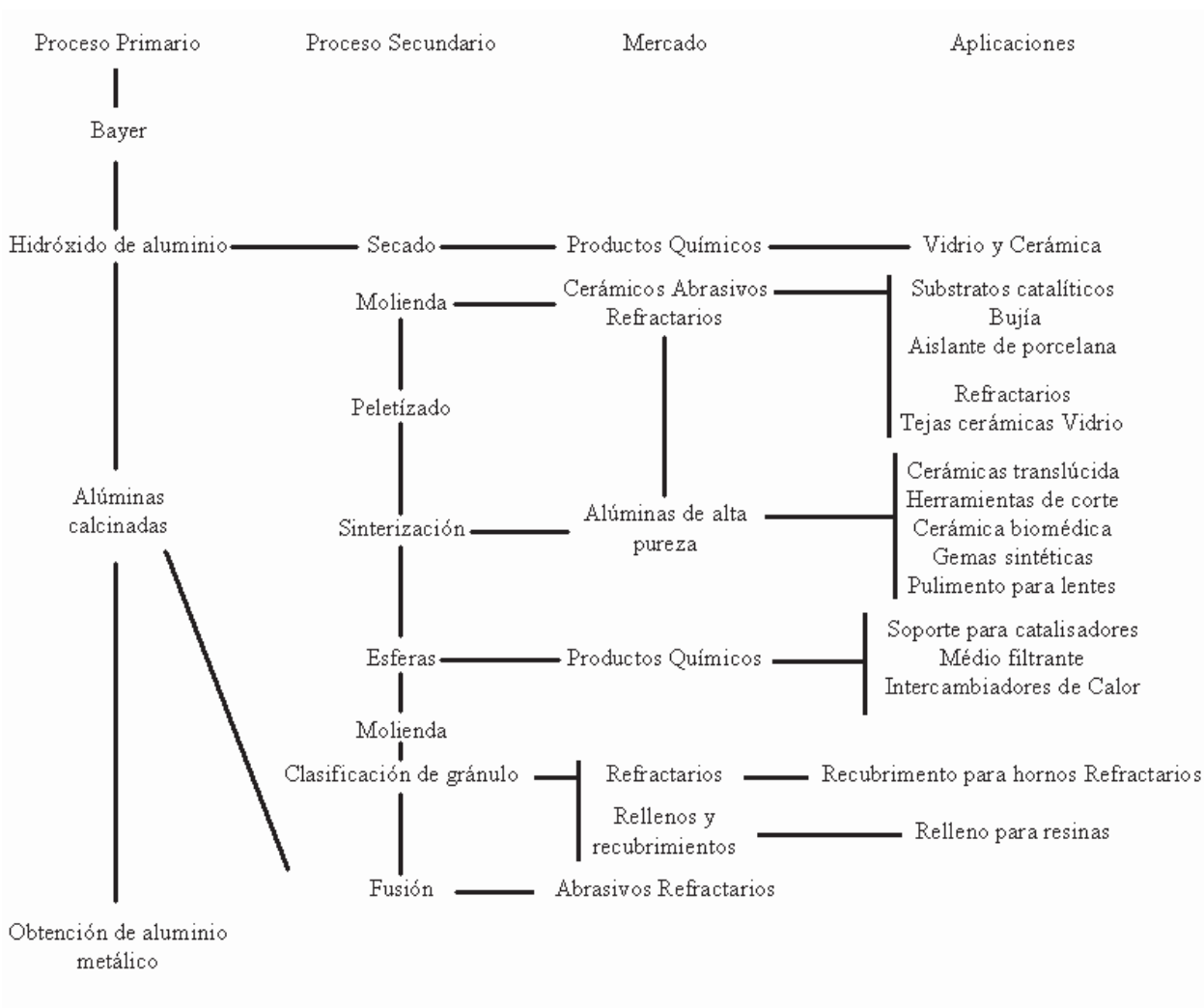
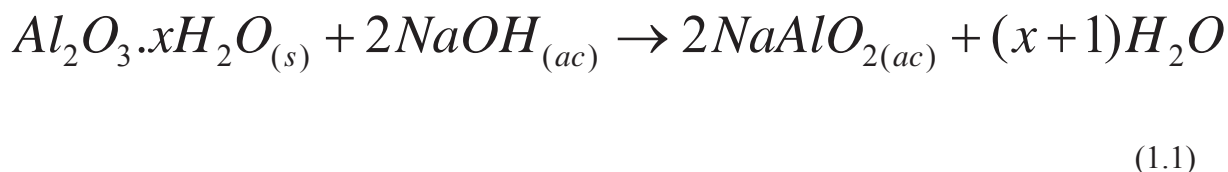


Figura 1.6. Mercados y aplicaciones de alúmina obtenida por el proceso Bayer.

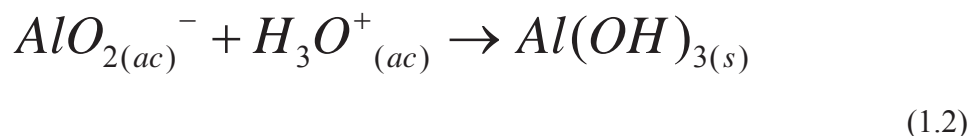
Los principales minerales que han sido propuestos como materia prima para la extracción de aluminio son: nefelina, alunita, dawsonita, caolinita, anortita y silimanita. Una ventaja importante que tienen los procesos alternativos, es que no son tan contaminantes como el proceso Bayer, ya que el residuo de estos procesos puede tener ciertas aplicaciones y además, se puede obtener subproductos que poseen cierto valor agregado.

1.8.1.2. Reacciones involucradas en el Proceso Bayer.

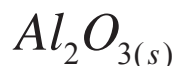
Conversión del ion aluminato y eliminación de silicatos solubles



Tratamiento ácido para precipitar el hidróxido



Calentamiento para producir el óxido



El óxido de aluminio, se reduce a aluminio por el proceso Hall [34] inventado en 1886. La alúmina es disuelta mediante un baño electrolítico de criolita fundida (fluoruro aluminico sódico) mas carbón produciendo aluminio líquido y monóxido de carbono.

1.8.2 Alúmina por precipitación homogénea Proceso UG.

En nuestro país no se encuentran yacimientos importantes de bauxita, desafortunadamente; sin embargo, se cuenta con grandes yacimientos de alunita, especialmente en los estados de Guanajuato, Durango e Hidalgo, por mencionar los más importantes. La existencia de alunita en el Estado de Guanajuato fue el detonante que provocó el desarrollo de un proceso ácido (proceso UG) llevado a cabo mediante precipitación homogénea [35].

Este proceso es diseñado para obtener alúmina con características adecuadas para ser utilizada en la obtención de aluminio metálico y además la obtención de fertilizantes como el sulfato de amonio y sulfato de potasio, como subproductos.

Por otra parte, el residuo final que se genera después de la extracción de aluminio, puede ser utilizado en la fabricación de cemento y agregados ligeros, entre otros materiales. Cuando el proceso UG fue publicado, en 1977, se establecía que era posible obtener alúmina con características, adecuadas para la obtención de aluminio metálico, mediante la calcinación del producto final de dicho proceso, el cual es un sulfato básico de aluminio hidratado (SBA).

Sin embargo, a medida que se profundizó en el proceso mismo, así como en la naturaleza del producto final se encontró que la alúmina obtenida era un polvo fino y poco denso, que no reunía las características de una alúmina grado "smelter", que se utiliza en las celdas electrolíticas para producir aluminio metálico. La razón por la cual el polvo de alúmina del proceso UG no cumple con las especificaciones de una alúmina Bayer, se debe a la naturaleza química del sulfato básico de aluminio y al proceso mediante el cual se obtiene.

En el proceso UG, el producto se genera por precipitación homogénea de una mezcla de soluciones de sulfato y bisulfato de aluminio. Bajo estas condiciones, se forma un sulfato básico de aluminio cuyas partículas son esféricas, de tamaño menor de un micrómetro, y fuertemente aglomeradas. Si bien estas características texturales representan una desventaja para la obtención de aluminio metálico, para otras aplicaciones constituyen una ventaja.

1.9. Preparación de α -alúmina.

Las fuentes principales de α -alúmina son el corindón nativo y la producción manufacturada derivada de la bauxita. Minas de corindón en Carolina del Sur funcionaron durante la guerra. El corindón de África del Sur (Northern Transvaal) se usa actualmente, principalmente para abrasivos. El producto africano, analizado según Palmour, Waller et al., presenta aproximadamente 85% Al_2O_3 , 4% TiO_2 , 8% SiO_2 y 1% Fe_2O_3 [1].

El método más importante para preparar alfa alúmina para propósitos cerámicos, así como para la producción de metal, es la calcinación de la alúmina trihidratada del proceso Bayer. Hay muchos procedimientos propuestos para obtener rutas más accesibles y baratas que el uso de la bauxita. Entre estas rutas están incluidas arcillas comunes, leucita, alunita y andalucita.

Otros métodos principales son: la calcinación de hidróxidos de aluminio, transición de alúminas, sales de aluminio y solidificación de las fusiones. Los métodos menos comunes son: la síntesis hidrotérmica a alta presión, transición fase-vapor y oxidación de aluminio a altas temperaturas.

La α -alúmina puede ser preparada en una amplia gama de propiedades a medida en que es afectada por el tamaño de cristal, hábito cristalino y pureza. Cristales de tamaños dentro de un rango de aproximadamente 0.03 a 30,000 micras son comercialmente más disponibles; cristales de diferentes formas como platos delgados, agujas y nanofibrillas puede ser producidas para varias aplicaciones [1,19,20].

Dawihl y Kuhn prepararon corindón puro y fino con un contenido menor de 4 ppm de Na_2O , calcinando metilato de aluminio $\text{AlO}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ a 1200°C . Brundin y Palmqvist reaccionaron una sal de aluminio y un carbonato soluble en agua para obtener un producto microporoso calcinado de óxido.

La Compañía de Linde tiene dos tipos comerciales (A y B) de alúminas submicrónicas preparadas a partir de alumbre de amonio. El tipo A es calcinado para obtener alfa alúmina de pureza del 99.9 %, y es usada como abrasivo, soporte catalítico y como alúmina fina sinterizable. El tipo B tiene una estructura cúbica, y se obtiene por el proceso de Verneuil, y se utiliza para la elaboración de joyas de alúmina.

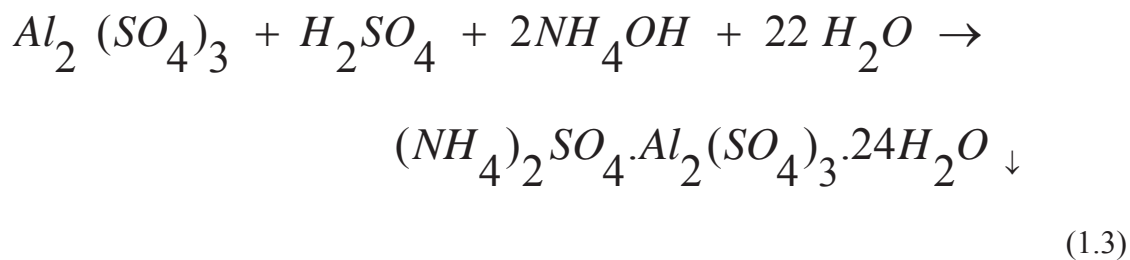
Se ha encontrado que a presiones mas bajas que la atmosférica, el aluminio metálico con un área superficial alta, reacciona rápidamente con el agua y sin el uso de activadores como yodo o mercurio. Además de formar diásporo a presiones de aproximadamente 100 atm, otra fase importante es la preparada como: alfa alúmina metaestable reactiva (α^* - Al_2O_3), formada entre 320 y 400°C .

1.10. Enfoque químico en la preparación de precursores de α -alúmina.

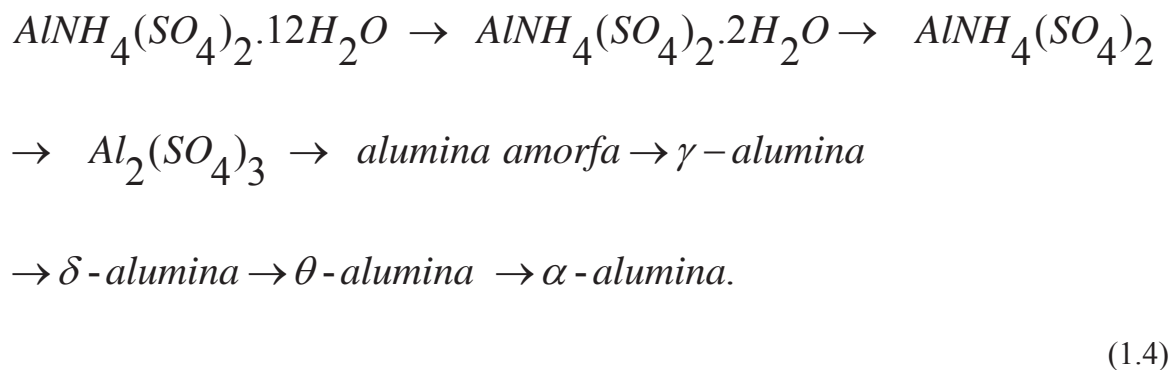
1.10.1 Obtención de α -alúmina a partir de caolinita.

S. M. P. Flores y R. F. Neves (1977), reportan una ruta de obtención de alumina a partir de residuos de caolinita del proceso de fabricación del papel [36], mediante un método de síntesis de dos etapas, el cual consiste en un tratamiento térmico apropiado, para la transformación a metacaolinita. La que a su vez es lixiviada con ácido sulfúrico fácilmente a temperaturas de 70 a 90 °C a presión atmosférica, para arrastrar a el Al, Fe y cantidades pequeñas de Sí.

La siguiente etapa es la neutralización y cristalización de la solución de sulfato de aluminio, conteniendo un exceso de H_2SO_4 , para prevenir la hidrólisis de las sales de hierro. La reacción (1.3) simplificada se presenta a continuación:



La alúmina es obtenida de la calcinación del sulfato hidratado de aluminio y amonio sintetizado, pasando por las transformaciones siguientes:



Cabe señalar que la α -alúmina obtenida **ARK-12** es a una temperatura de 1200 °C y molida en seco por 60 horas en un molino de bolas. En la figura 1.7 se presenta la granulometría de esta y de una comercial A-16SG de la empresa ALCOA (USA).

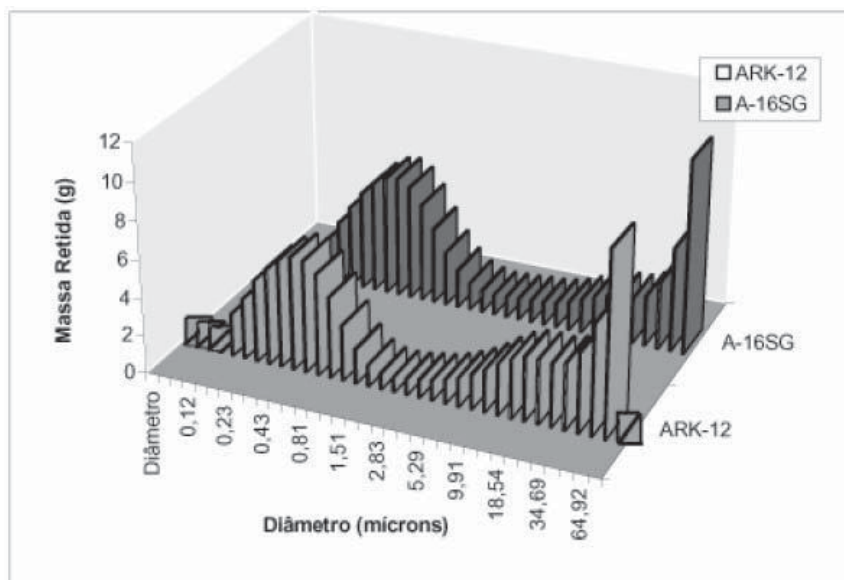


Figura 1.7. Distribución granulométrica de la α -alúmina sintetizada ARK-12 y de la alúmina A-16SG ALCOA(USA).

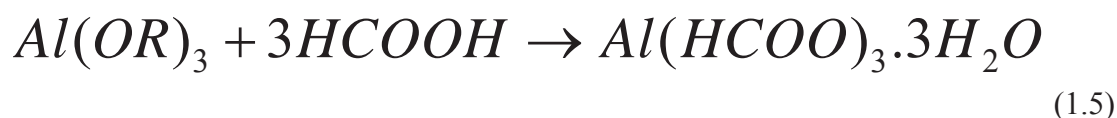
En la tabla 1.1 también se observa la comparación de estas dos alúminas con respecto al contenido de impurezas donde se ve una gran similitud de estos productos.

Tabla 1.1. Comparación de alúminas ARK-12 y A-16SG.

Óxidos (%)	ARK-12	A-16SG
Fe₂O₃	0,553	0,0120
SiO₂	0,135	0,0240
TiO₂	<0,001	<0,0010
ZnO	0,001	0,0020
V₂O₅	< 0,001	<0,0010
CaO	0,001	0,0210
Ga₂O₃	0,009	0,0030
Na₂O	0,00	0,0700
P₂O₅	0,0321	0,0008
SO₃	<0,001	0,0100
MnO	0,0005	0,0006

1.10.2. α -Alúmina a partir de formiato de aluminio trihidratado ($\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y isobutirato de aluminio ($\text{Al}[\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2]_3$).

Y.Lui et al., (1998) mencionan que pueden usarse precursores Metalorgánicos, como el formiato de aluminio trihidratado ($\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y isobutirato de aluminio ($\text{Al}[\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2]_3$) en la obtención de α -alúmina [7,8]. Realizaron la síntesis del formiato de aluminio trihidratado mediante la reacción de un alcóxido de aluminio (tri(sec-butoxido) de aluminio), con ácido fórmico como se puede apreciar en la reacción (1.5).



Dan a su vez estudios sobre la evolución química que ocurre durante la transformación de fases de las muestras calcinadas, que en primera instancia es la descomposición del carboxilato, para formar el respectivo óxido amorfo el cual es cristalizado a una temperatura de 1100°C por un periodo de 2 horas (ver figura 1.8).

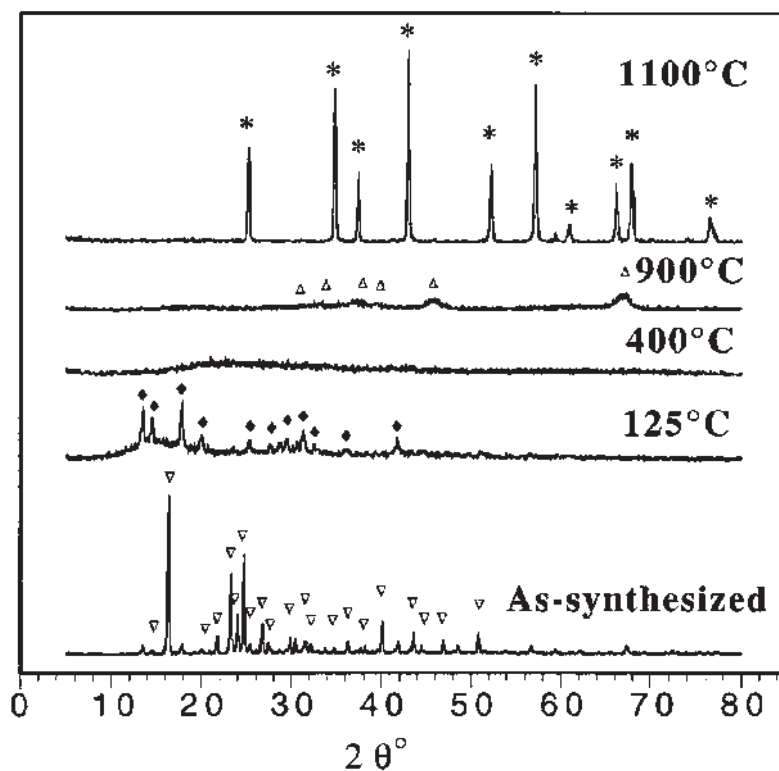
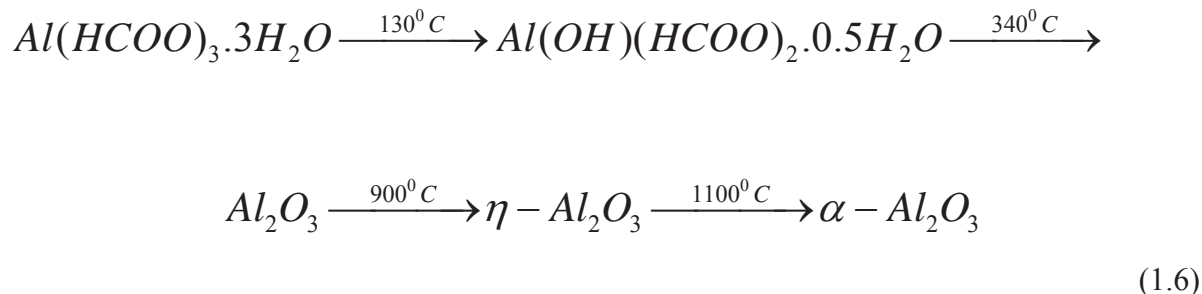


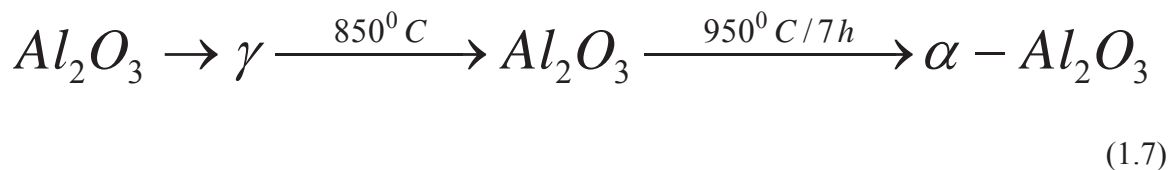
Figura 1.8. Difractogramas de descomposición del precursor metalorgánico calcinado a varias temperaturas (* α -alúmina JCPDS File Card No. 10-173).

La alúmina es obtenida de la calcinación del formiato de aluminio trihidratado sintetizado, pasando por las transformaciones de fase siguientes:



1.10.3. α -Alúmina a partir de precursores de carboxilatos de aluminio.

En 1999, M. rajendran y A.K. Bhattacharya [11], obtuvieron polvos de α -alúmina a partir de precursores de carboxilatos de aluminio como: citrato, oxalato, acetato y formiato básico de aluminio. Encontraron que los polvos de α -alúmina con área superficial de 11 m²/g, pueden ser formados a baja temperatura alrededor de 1000 °C, con un tiempo de calcinación de 7 horas, a partir del acetato y formiato básico de aluminio, a diferencia del citrato y oxalato de aluminio que requieren una temperatura de 1150 a 1200 °C. La secuencia de transformación de fases de la alumina obtenida que se desarrolla durante la calcinación del acetato y formiato básico de aluminio es la siguiente:



1.10.4. γ -Alúmina a partir de alcóxidos y ácidos orgánicos.

S. Ramesh, E. Sominska, B. Cina, R. Chaim, y A. Gedanken (2000), sintetizaron agregados de polvos nanocristalinos de γ -alúmina con un tamaño de partícula promedio de 5 nm, por medio de la hidrólisis de triisopropóxido de aluminio bajo la influencia de ultrasonido con ácidos orgánicos (ácido fórmico e oxálico) como peptizadores, seguidos por una calcinación [37].

Todos los productos formados, después de la hidrólisis y después de la calcinación subsecuente, eran muy agregados como se puede ver en la figura 1.9. Sin embargo, son dispersados mediante ultrasonido. El grado de aglomeración es influenciado por la naturaleza del peptizador (ácido orgánico) obteniéndose una mayor aglomeración para el ácido oxálico. La fase γ -alúmina es obtenida a 700 °C durante un tiempo de calentamiento 16 horas.

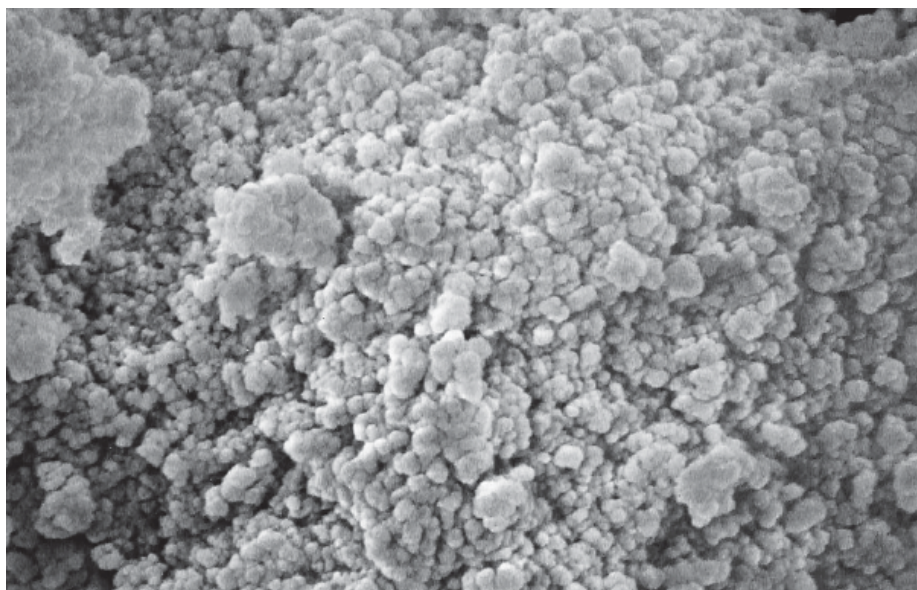


Figura 1.9. Imagen de MEB de las partículas aglomeradas de γ -Alumina obtenidas a partir de alcóxidos y ácidos orgánicos.

1.10.5. Síntesis de polvos nanocristalinos de α -alúmina con Trietanolamina TEA.

Ranjan K. Pati, Jagadish C. Ray y Panchanan Pramanik (2001), informan de una nueva ruta química para la preparación de polvos nanocristalinos de α -alúmina, con un tamaño promedio de partícula 25 nm [38]. En esta ruta se usa como un agente acomplejante TEA, para contener los iones metálicos, en un sistema homogéneo a lo largo de la reacción sin sufrir precipitación. La ruta involucra la deshidratación de la solución de complejo de metal-ion-TEA, seguido por la descomposición del complejo en CO, CO₂, NH₃, NO₂ y H₂O. La deshidratación completa de la solución resultante a la sequedad produce una masa negra voluminosa orgánica como precursor.

La calcinación del precursor a 1025 °C por una hora, da como resultado los polvos de α -Al₂O₃, con un área superficial de 160 m²/g (ver figura 1.10). Se observa también que la aglomeración de las partículas disminuye con el aumento en la concentración de TEA. Esto puede estar debido al efecto de la dilución del polímero en la matriz generada durante la pirolisis.

En la tabla 1.2 se muestra la variación en los tamaños de partícula al aumentar la relación de TEA con respecto al Al³⁺.

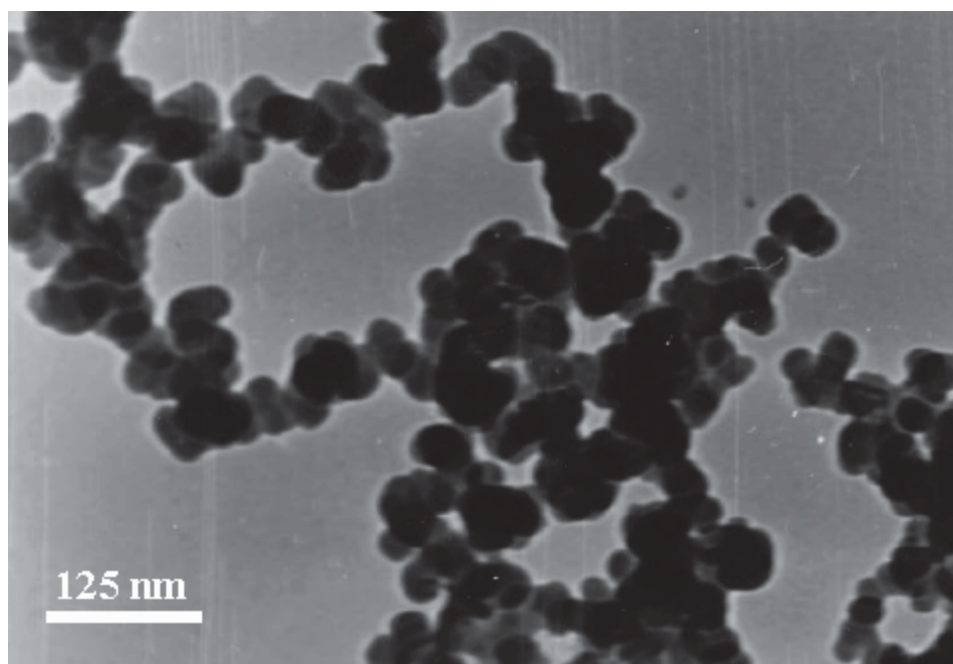


Figura 1.10. Imagen de MET de campo claro de los polvos de α -Al₂O₃ calcinados a 1025 °C.

Tabla 1.2. Variación del tamaño de partícula con TEA.

Al³⁺:TEA relación molar	Temperatura (°C)	Diámetro Partícula (nm)
1:1	1025	90
1:2	1025	78
1:4	1025	60
1:6	1025	25
1:8	1025	25

La alúmina obtenida de la calcinación de este complejo sintetizado, pasa por las transformaciones siguientes (ver difractograma figura 1.11):



(1.8)

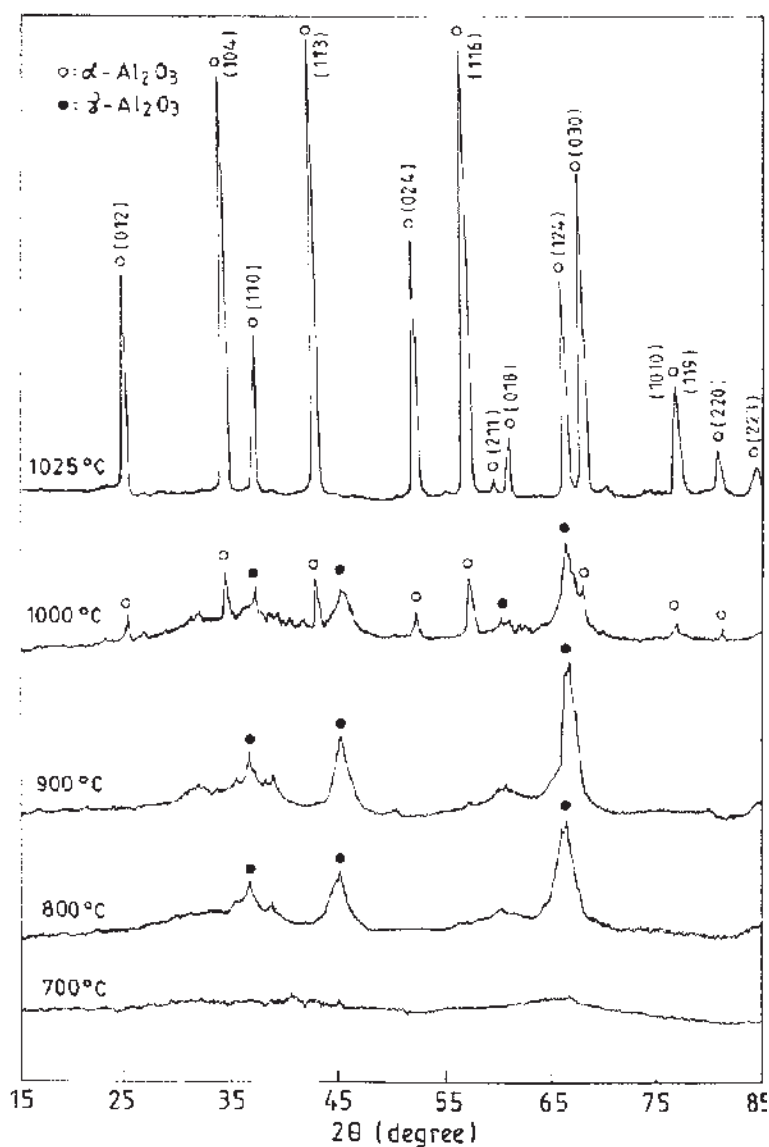


Figura 1.11. Difractograma de los polvos precursores calcinados a varias temperaturas.

1.10.6. Síntesis de polvos nanocristalinos de α -alúmina usando sucrosa.

Rabindra N. Das, Amit Bandyopadhyay, y Susmita Bose (2001), reportan la preparación de polvos nanocristalinos de α -alúmina, con un tamaño promedio de partícula de 18-25 nm y un área superficial elevada de 190 m²/g, a partir de una solución acuosa de nitrato aluminio y sucrosa [39]. La solución del ion-sacarosa forma el material precursor que es completamente deshidratado y calcinado a una temperatura de 600°C por doce horas, para la formación de una masa voluminosa, quebradiza y altamente frágil de una fase altamente porosa de α -Al₂O₃ como se observa en la figura 1.12.

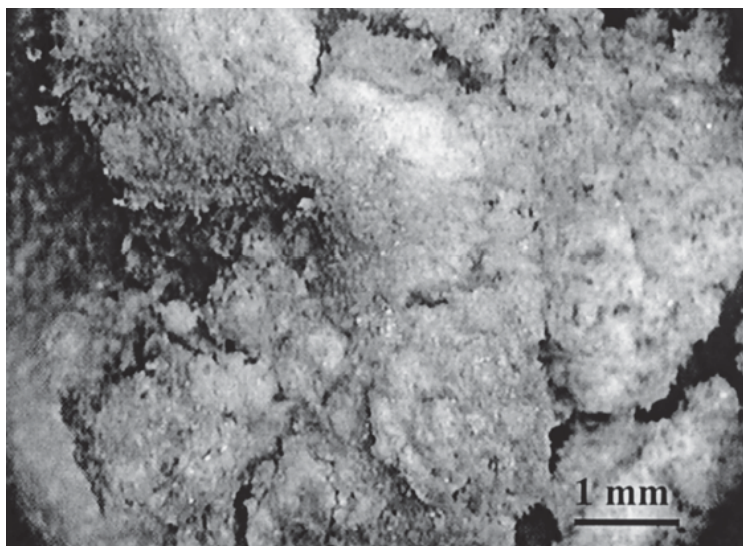


Figura 1.12. Micrografía óptica de la masa voluminosa, quebradiza y altamente frágil de una fase altamente porosa de α -Al₂O₃.

1.10.7. Síntesis de polvos ultrafinos de α -alúmina con bohemita y ácido oleico.

Chih-Peng Lin, Shaw-Bing Wen y Ting-Tai Lee (2002), proponen un método para formar polvos nanométricos de α -Al₂O₃ [40,41], a partir de ácido oleico mezclado con un gel de bohemita, el cual es el precursor de Al₂O₃. Después de que es obtenida la mezcla, ésta es añejada por 24 horas y calcinada en atmósfera pobre de oxígeno entre 25° y 1100°C. Donde el ácido oleico es evaporado y descompuesto en carbono durante el proceso de calcinación, el cual previene el crecimiento de las nanopartículas durante la formación de α -Al₂O₃.

En la figura 1.13 se muestra el diagrama conceptual del proceso de calcinación de los aditivos químicos para el proceso de producción de los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: donde (A) y (B) son la formación del sol-gel, (C) la agregación del surfactante al gel de boehmita y mezclado para romper el gel en coloides pequeños, (D) corresponde a la mezcla del gel, agua y surfactante para formar la emulsión del aceite en agua, (E) y (F) la calcinación de la superficie de Al_2O_3 , la cual es cubierta por carbono en una atmósfera pobre en oxígeno y por ultimo (G) corresponde a la calcinación de los polvos con carbón residual para obtener la masa esponjosa y frágil que contiene los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

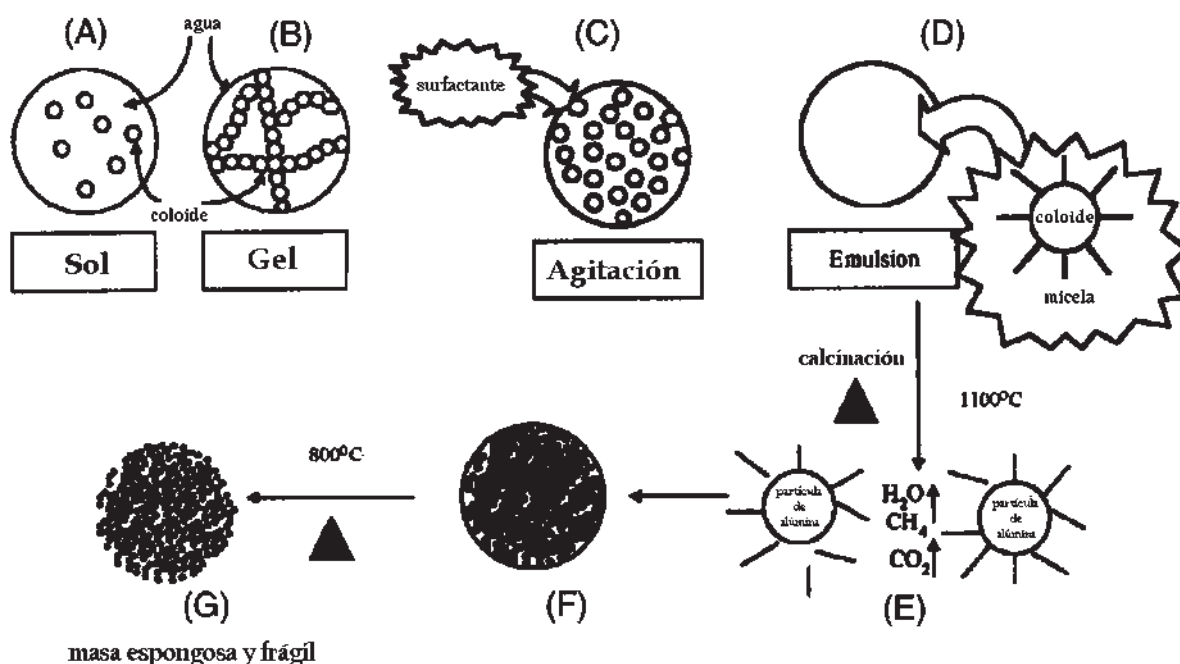
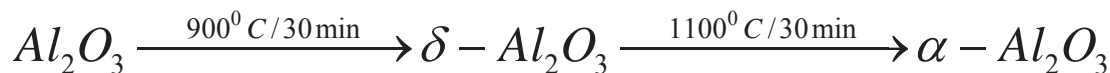


Figura 1.13. Diagrama conceptual del proceso de producción de los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La alúmina obtenida de la calcinación de la masa esponjosa sintetizada, pasa por las siguientes transformaciones:



(1.9)

El diámetro promedio de las partículas existentes en los aglomerados frágiles es de 60 nm, como se puede observar en la imagen de MET de la figura 1.14.

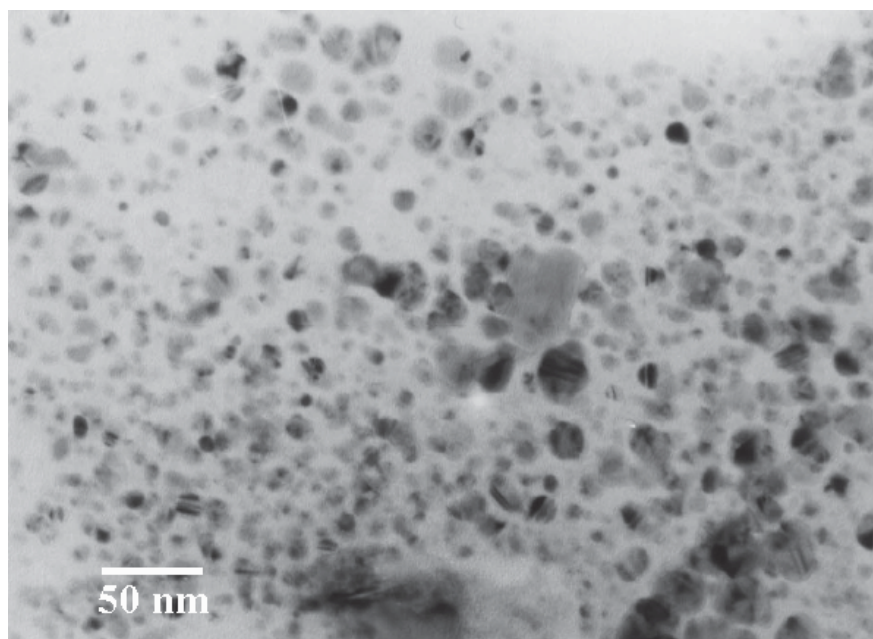
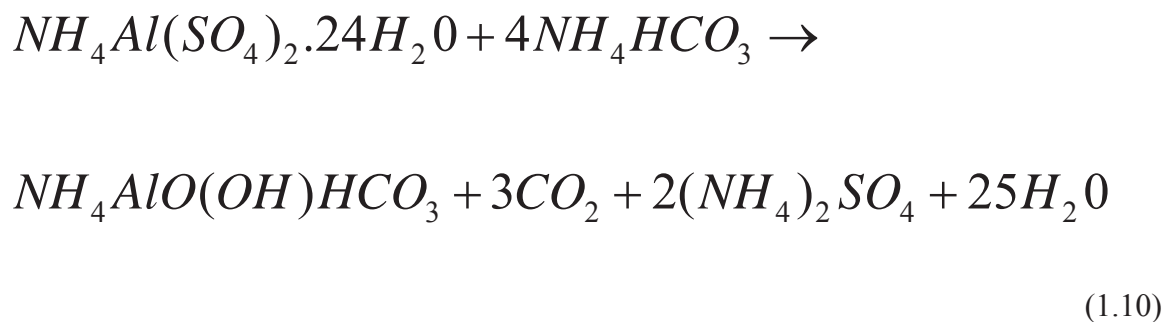


Figura 1.14. Imagen de MET de los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.10.8. Síntesis de polvos nanocristalinos de α -alúmina a partir de bicarbonato básico de aluminioamonio (CBAA).

X. Sun, J. Li, F.Zhang, X. Qin, Z. Xiu, and H. Ru. (2003), sintetizaron partículas nanométricas de CBAA, para la producción de polvos nanocristalinos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a una temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ [42]. El precursor formado, es obtenido a partir de bicarbonato de amonio más sulfato de aluminioamonio como se muestra en la siguiente reacción (1.10):



Para la obtención de los polvos nanocristalinos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con un tamaño de partícula de aproximadamente 5 nm (figura 1.15) se mezcla el precursor con polietilenglicol con el fin de formar un complejo el cual permite una menor aglomeración de las partículas.

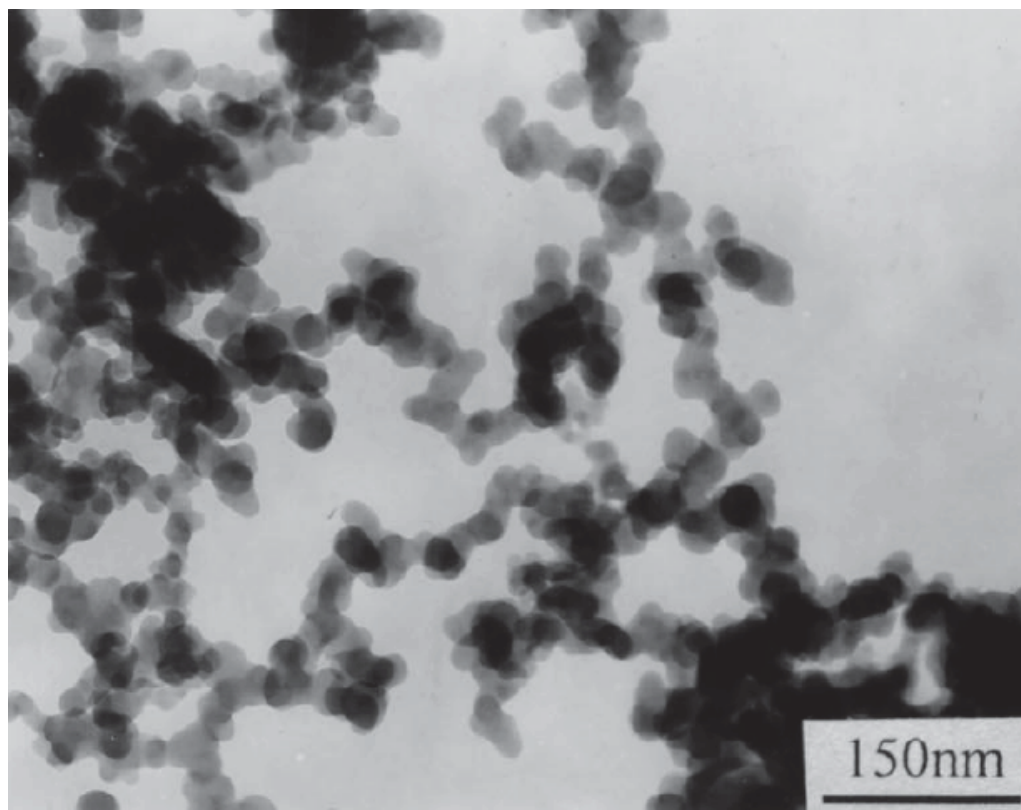
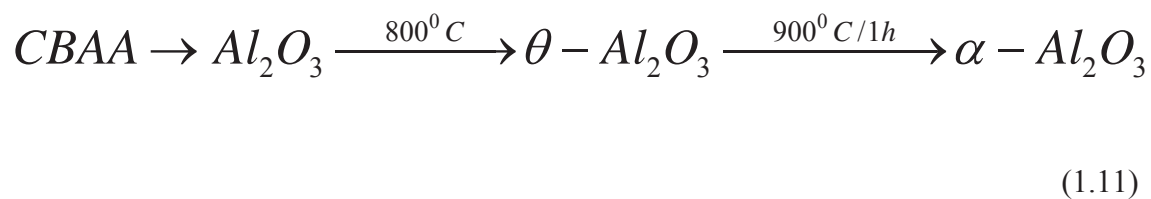


Figura 1.15. Imagen de MET de los polvos nanocristalinos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La alúmina obtenida de la calcinación de la mezcla homogenizada, pasa por las siguientes transformaciones de acuerdo con los difractogramas de la figura 1.16:



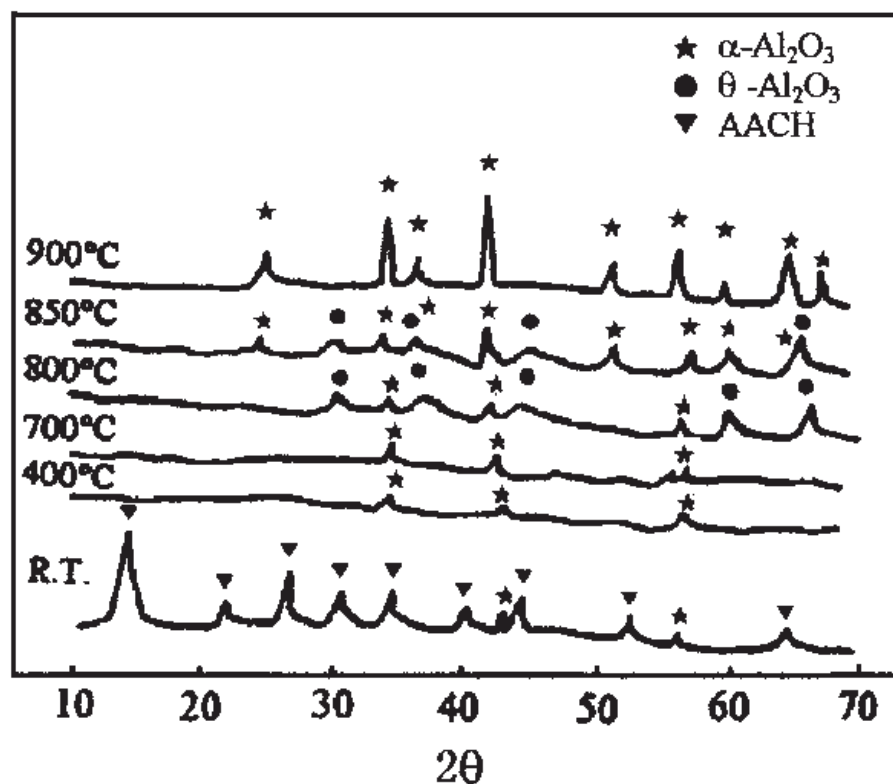
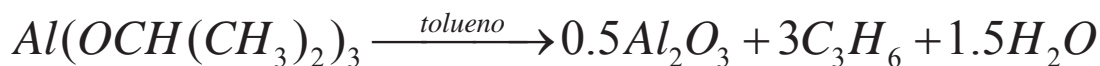


Figura 1.16. Difractogramas de los polvos precursores calcinados para la obtención de polvos nanocristalinos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.10.9. Síntesis de χ -Alumina por descomposición de Isopropóxido de Aluminio en Tolueno.

O. Mekasuwandumrong, H. Kominami, P. Prasertdam y M. Inoue (2004), citan que la descomposición térmica del isopropóxido aluminio (AIP) en tolueno, forma la fase estable de χ -Alumina. La preparación del precursor se realiza disolviendo el AIP en tolueno, para obtener una mezcla la cual es descompuesta en una autoclave a 315 °C, que da como producto una fase χ -Alumina, de acuerdo con la siguiente reacción:



(1.12)

La Figura 1.17 muestra los difractogramas de la calcinación del precursor a varias temperaturas, donde se ve que la transformación de la fase α -alúmina empieza a 1100 °C y se completa a 1150 °C.

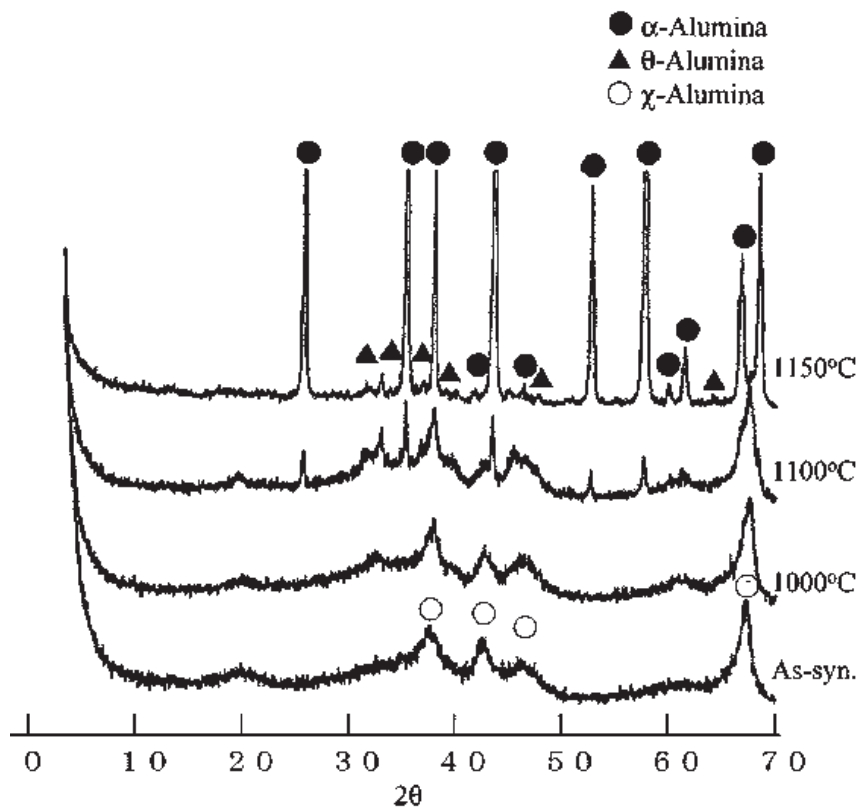
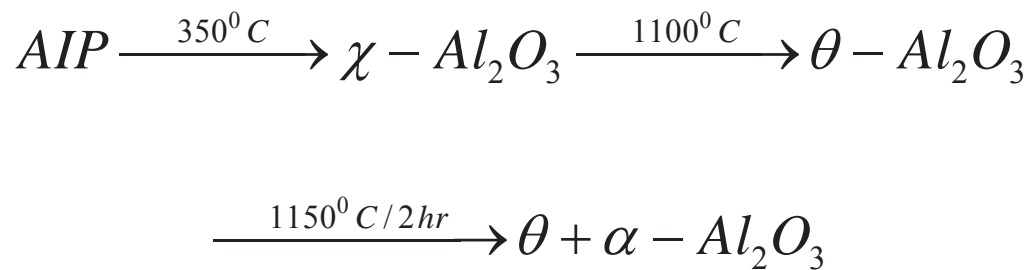


Figura 1.17. Difractogramas de la calcinación del precursor a varias temperaturas.

La secuencia de las transformaciones de fases de la α - Al_2O_3 , obtenida de la calcinación del precursor es la siguiente:



(1.13)

Los aglomerados obtenidos por este proceso son de aproximadamente de 1 μm como se observa en la figura 1.18:

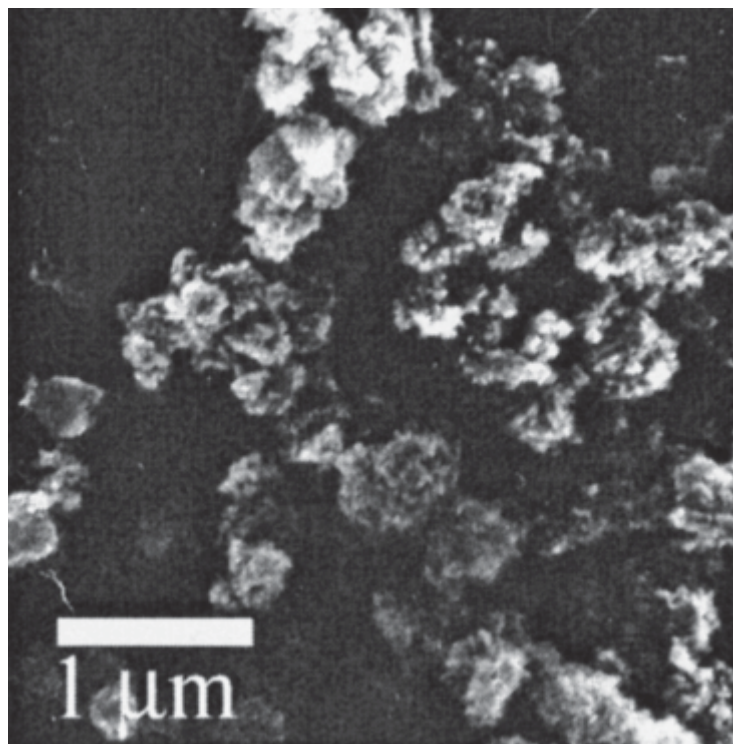


Figura 1.18. Imagen de los aglomerados de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos por la calcinación de AIP en tolueno.

1.10.10. Síntesis de γ -Alúmina nanocrystalina usando ovalbúmina.

Santanu Dharaw (2005), propone una nueva ruta simplificada para preparar los polvos de alúmina nanocrystalina [44]. El método involucra el uso de una proteína de huevo ovalbúmina obtenida fresca y nitrato aluminio en un medio acuoso. Los cambios en la fuerza iónica bajo la adición de nitrato aluminio produce la gelación de la matriz de ovalbúmina.

La calcinación del gel produce una masa que contiene las partículas nanométricas de γ -alúmina a una baja temperatura de 330 $^{\circ}\text{C}$, la cuales alcanzan su completa cristalización a 630 $^{\circ}\text{C}$ en 2 horas, como se observa en el difractograma de la figura 1.19. El análisis por MET muestra que el tamaño de las partículas es de 15 a 80 nm, como se puede observar en la figura 1.20, de los aglomerados obtenidos de la calcinación del gel precursor.

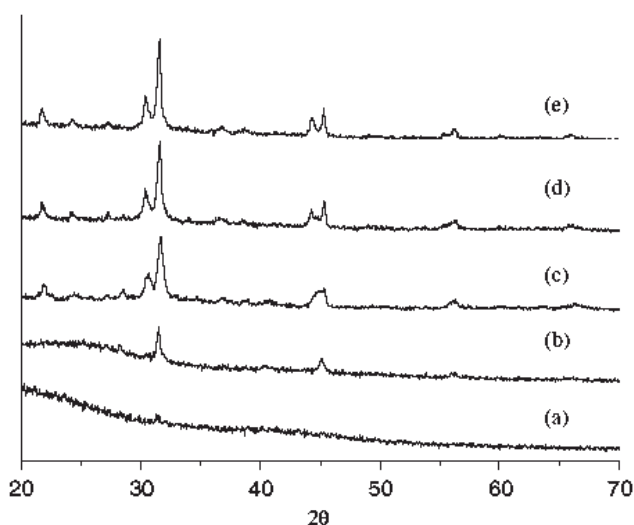


Figura 1.19. Difractogramas de la calcinación del precursor por un tiempo de 2 h a varias temperaturas: (a) precursor, (b) 330 °C, (c) 450 °C, (d) 560 °C, y (e) 630 °C.

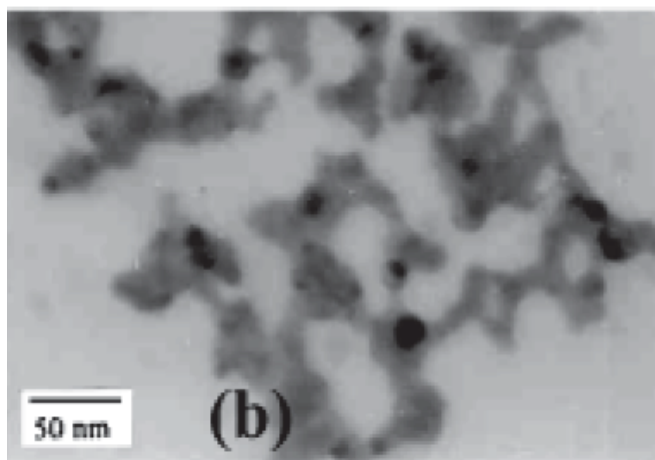


Figura 1.20. Imagen de MET de aglomerados obtenidos de la calcinación del gel precursor.

1.10.11. Síntesis de α -alúmina a partir de un precursor metalorgánico formiato de aluminio $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$.

Simón Y. Reyes López, Juan Serrato Rodríguez y Satoshi Sugita Sueyoshi (2006), describen un proceso de obtención de polvos de α -alúmina a baja temperatura 1100 °C, mediante el desarrollo de una ruta metalorgánica que involucra la síntesis de un precursor metalorgánico, formiato de aluminio $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$ [45]. Esta ruta es el motivo de la presente tesis, donde los pasos seguidos en la obtención del precursor y de la fase α -alúmina son discutidos en los capítulos siguientes.

Procesamiento de Polvos Cerámicos

1.11. Síntesis de Polvos Cerámicos.

La utilización actual y de un futuro inmediato de las cerámicas en actividades de alto desempeño, para aplicaciones de “alta tecnología” ha estimulado el interés en una gran variedad de nuevas técnicas para la preparación de polvos cerámicos especiales o avanzados con características únicas. Entre estas características esta la pureza, homogeneidad química, reproducibilidad de las composiciones de dopantes, y el control de tamaño de partícula, entre otras. Se han utilizado un gran número de reactivos con diferentes propiedades, con la finalidad de encontrar una ruta experimental que sea redituable a nivel industrial. En el transcurso del tiempo se han desarrollado una variedad de técnicas para la síntesis de productos cerámicos. Estas técnicas pueden agruparse en: métodos mecánicos y métodos químicos [46,47]. El método mecánico más importante que se debe mencionar es el llamado síntesis mecano-química. Los métodos químicos involucran la reacción en estado sólido o método convencional de polvos, las técnicas a partir de soluciones y las reacciones en fase vapor.

1.11.1. Síntesis mecano-química.

La síntesis mecano-química es un proceso de molienda que hace uso de un molino de bolas altamente energético. La fractura y aglomeración continua producida por los eventos entre el medio de molienda y los reactivos, producen polvos finos de un compuesto químico constituido de partículas con cierta distribución de tamaño de partícula [48]. El mecanismo exacto de la síntesis mecano-química no está claramente entendido actualmente, pero se considera que ocurre mediante un mecanismo de difusión del estado sólido. Debido a que el proceso de difusión en el estado sólido requiere de una energía de activación, la cual puede ser suministrada por la elevada energía generada en el molino y considerando la elevación de la temperatura debido a la naturaleza del proceso, es muy factible que el mecanismo considerado sea el más probable. Mediante esta técnica se ha sintetizado MoSi_2 [47].

1.11.2. Métodos químicos.

Los métodos químicos permiten obtener cerámicos avanzados ya que permiten controlar el tamaño de partícula, composición química y pureza de los productos [47,50], desde el inicio de la preparación del precursor a elaborar. Los métodos químicos involucran la reacción en estado sólido o método convencional de polvos, las técnicas a partir de soluciones y las reacciones en fase vapor.

1.11.2.1 Reacción en estado sólido.

Esta técnica consiste en combinar compuestos, como carbonatos, sulfatos, y otros compuestos que se descomponen fácilmente para la producción de óxidos simples, como MgO, CaO, etc. La reacción química entre los materiales iniciales también puede ser utilizada para la producción de polvos de óxidos compuestos, como titanatos, ferritas, y silicatos, partiendo de una mezcla de óxidos simples, oxalatos o acetatos.

Las reacciones de descomposición son extremadamente endotérmicas, por lo cual requieren una temperatura considerable. Los productos de la descomposición consisten de sólidos y gases, por lo que el equilibrio de la reacción en algunas ocasiones depende de la presión parcial de los productos gaseosos. Considerando que la reacción involucra sólidos, la cinética de la reacción puede estar controlada por la reacción en la superficie sólida, la transferencia de energía en la superficie, o la difusión de gases a través de la capa de productos sólidos formada.

Es importante considerar que la morfología de las partículas generadas depende de la naturaleza de los reactivos, el tamaño de partícula inicial, de las condiciones atmosféricas y del tiempo de descomposición, de tal forma que es difícil controlar la morfología de los productos, constituyendo una limitante de este método que se suma a la elevada temperatura requerida en el proceso. Es muy conocida la producción de MgO a partir de MgCO₃ o de Mg(OH)₂, el tamaño de partícula puede fluctuar entre 2 y 3 nm, si la reacción se realiza en vacío.

1.11.3. Técnicas a partir de soluciones.

Estas técnicas pueden consistir en la evaporación de líquido, o en la precipitación adicionando un agente a la solución original. En la etapa inicial se mezclan los componentes deseados dando como resultado una solución homogénea. Posteriormente se forma la fase sólida mediante precipitación, evaporación, o extracción del solvente. La segregación de los componentes es mínima al formarse los precipitados.

Los polvos resultantes están compuestos de sales que se descomponen a bajas temperaturas generando un producto cristalino, que finalmente se puede moler fácilmente para obtener polvos submicrónicos.

1.11.3.1. Precipitación.

Esta técnica es ampliamente utilizada para la preparación de una gran variedad de semiconductores, como el ZnO. El método se basa en la adición de un agente precipitante a la solución de iones, de forma tal que se forma una sal insoluble de manera continua. La sal formada se filtra, se lava varias veces para eliminar algunos iones indeseables y su posterior calcinación genera la fase cristalina buscada. El agente precipitante con más adeptos por ser barato y por descomponerse a baja temperatura es la urea, pero pueden tenerse en mente algunos otros, como el bisulfito de amonio. La precipitación puede ser homogénea o por coprecipitación.

En la precipitación homogénea se genera o se agrega de forma continua el agente precipitante de manera que se forman pequeños núcleos de sólido que crecen conforme pasa el tiempo. El tamaño de partícula puede controlarse controlando la velocidad de generación o alimentación del agente precipitante. Este método precipita los iones de manera individual, uno inmediatamente después del otro, esto genera segregación. Para resolver este problema se utiliza la coprecipitación, en donde se precipitan todos los cationes al mismo tiempo.

1.11.3.2. Precipitación homogénea en la preparación de precursores cerámicos.

Desde el punto de vista de los materiales cerámicos; la aplicación de la precipitación homogénea en la preparación de precursores presenta las siguientes ventajas [51]:

- (a) Se obtienen materiales con mayor grado de homogeneidad, reactividad y sinterabilidad.
- (b) Se logra un control más preciso de la estequiometría del material y una mayor uniformidad en la dispersión de aditivos traza.
- (c) Se evita la contaminación inherente a las operaciones de mezclado y molienda.

En esta técnica el precipitado se genera en el seno de la solución mediante una reacción lenta, en lugar de formarse por adición directa del reactivo precipitante.

La precipitación homogénea se basa en el control de la nucleación y crecimiento de las partículas mediante la generación química de uno de los reactivos, de tal manera que la sobresaturación se mantiene en un nivel bajo durante el curso de la precipitación. De esta manera, se producen pocos núcleos en el inicio del proceso.

Las partículas se producen en la solución al mismo tiempo y bajo idénticas condiciones de la solución; por lo tanto, las partículas generadas tienen tamaño y forma uniformes. En contraposición a lo anterior, la precipitación convencional generalmente produce polvos con amplia distribución de tamaño de partícula y morfologías variadas, debido a que se realiza bajo condiciones de elevada sobresaturación, donde la nucleación y crecimiento ocurren simultáneamente.

La relación entre el tamaño de las partículas y el grado de sobresaturación relativa fue investigada por Weimarm, quien estableció que el número de núcleos generados durante la precipitación es proporcional a la sobresaturación relativa.

$$\text{Número de núcleos} = K(Q - S) / S$$

Donde: K= Constante; S = Solubilidad de la sustancia que precipita;

Q = Concentración total de la sustancia que precipita.

Si la sobresaturación relativa $(Q - S)/S$ es elevada, durante la precipitación se forma una gran cantidad de núcleos, los cuales no pueden, aumentar mucho de tamaño, debido a que ha quedado muy poco soluto disuelto en exceso, con respecto a la solubilidad de las especies que precipitan. Por lo tanto, gran parte del producto precipita en forma de partículas pequeñas.

Por otra parte, si la sobresaturación relativa es pequeña, se formarán pocos núcleos, que podrán seguir creciendo en tamaño a partir de los iones que se encuentran en la solución. Bajo estas condiciones, se obtendrá un precipitado constituido por partículas grandes [52].

Las condiciones más importantes para lograr una precipitación homogénea son:

- (a) Los reactivos utilizados no deberán reaccionar mientras se añaden al sistema.
- (b) El reactivo precipitante deberá formarse mediante una reacción lenta,

frecuentemente por hidrólisis.

En los procedimientos más comunes de precipitación homogénea, se recurre a las siguientes reacciones [53]:

- (a) Desprotonación de un catión hidratado;
- (b) Generación controlada de los aniones precipitantes; y
- (c) Descomposición de complejos metálicos.

1.11.4. Evaporación o extracción del solvente.

Un procedimiento alternativo para la producción de polvos es preparar una solución con los iones de interés, entonces el solvente se remueve en forma de vapor dando como resultado una sal. El mezclado es homogéneo e íntimo debido a una eliminación rápida del solvente, para esta técnica se recomienda que los componentes tengan solubilidades muy similares. La técnica del secado mediante pulverización se ha utilizado con éxito para preparar algunos compuestos como se mencionará con más detalle en sección posterior.

Cuando al secado por pulverización se le realizan algunas modificaciones para calcinar inmediatamente los polvos, se le denomina spray pirolisis. Mediante esta técnica se han producido polvos muy finos de magnesia partiendo de una solución de acetato de magnesio [47]. Otro procedimiento que se puede aplicar es la adsorción de una solución en un material orgánico poroso como la celulosa, la que posteriormente se calcina en una atmósfera controlada. Esta técnica ha sido usada para producir partículas coloidales y fibras de una amplia variedad de óxidos, carburos y metales.

1.11.5. Técnica de reacción en fase vapor.

Esta técnica se utiliza principalmente para la elaboración de polvos de óxidos refractarios. El ejemplo más claro es la elaboración comercial del Si_3N_4 . Bajo una reacción de síntesis que involucra la reacción de Si sólido, con nitrógeno gaseoso a una temperatura elevada (1200-1400 °C) por 10 o 30 horas. El estudio del proceso revela que el silicio sólido se vaporiza, combinándose con el nitrógeno en una reacción en fase gas.

La preparación de Si_3N_4 también puede realizarse con SiCl_4 líquido y amoníaco gaseoso, en una reacción con hexano a 0°C, dando un producto más libre de impurezas metálicas (< 0.03 %). El polvo generado es amorfo por lo que cristaliza tratándolo entre 1200 a 1400 °C.

1.11.6. Técnica sol-gel y método del citrato precursor (Método Pechini).

El procesamiento mediante sol-gel es aplicable para preparar polvos finos así como recubrimientos delgados. El procesamiento implica el mezclado de moléculas o partículas coloidales en una suspensión y con algunos aditivos, estas partículas se unen en redes continuas denominadas gel. Las redes formadas restringen la difusión y por lo tanto la segregación de los diferentes componentes. El gel es secado, calcinado y molido hasta obtener polvos. Una limitante de esta técnica es el costo de los reactivos y de las diversas etapas de lavado y molienda donde se pueden introducir impurezas, por otro lado, se obtienen productos de mayor pureza y la fase buscada se forma a menor temperatura si comparamos con el método de precipitación.

Un método que recientemente ha tenido gran importancia en la síntesis de productos cerámicos es el denominado método “Pechini” o del citrato precursor. El método utiliza nitratos o carbonatos de los metales deseados, ácidos orgánicos y alcoholes. La función que juegan los diversos reactivos de naturaleza orgánica es promover una mejor distribución de los cationes en la solución antes de reaccionar para obtener la resina deseada, evitando la segregación de los componentes, contribuyendo a la disminución de las distancias de difusión.

Los alcoholes y ácidos orgánicos contienen grupos funcionales OH y COOH respectivamente, estos grupos son altamente reactivos y forman cadenas entrelazadas de macromoléculas, y en los espacios de estas cadenas se colocan los cationes, que por impedimentos estéricos, deben distribuirse homogéneamente en todo el volumen de la resina resultante. Los cationes por tener cargas eléctricas del mismo signo y debido a que tienen un tamaño diferente, no pueden concentrarse o aglutinarse en un solo volumen, de tal forma que son distribuidos homogéneamente para evitar fuerzas de repulsión, al mismo tiempo las macromoléculas formadas están unidas por enlaces covalentes y las energías de enlace impiden la acumulación de un solo tipo de iones, que de otra manera romperían la macromolécula. Durante el proceso, se requiere de tratamientos térmicos durante varias horas, con la finalidad de homogeneizar la solución. El agua en exceso se elimina por evaporación produciendo una resina polimérica consistente de ésteres.

Esta resina es transparente antes de ser calcinada, posteriormente se eliminan los compuestos orgánicos, los polvos se muelen y calcinan para obtener los polvos finales. Las etapas de molienda que son necesarias pueden introducir impurezas que son indeseables en cualquier material cerámico para aplicaciones específicas. Este método se utilizó originalmente para la síntesis de SrTiO_3 ,

1.11.7. Secado por pulverización (spray drying).

El secado mediante pulverización es una técnica para eliminar el solvente, ya sea de una suspensión o una solución. El equipo en el cual se lleva a cabo el proceso es llamado Spray Dryer. El equipo consiste de una cámara la cual es alimentada por la solución o suspensión adecuadamente preparada. Al mismo tiempo a dicha cámara se inyecta un flujo de algún gas, que por lo general se trata de aire a presión. La forma en que la alimentación y el aire son inyectados puede tener dos diferentes arreglos, en corriente directa o en contracorriente.

La eliminación del solvente toma fracciones de segundo, produciendo aglomerados suaves de composición homogénea y de fácil prensado; en la figura 1.21 se observa en esquema del proceso de secado para la eliminación del solvente.

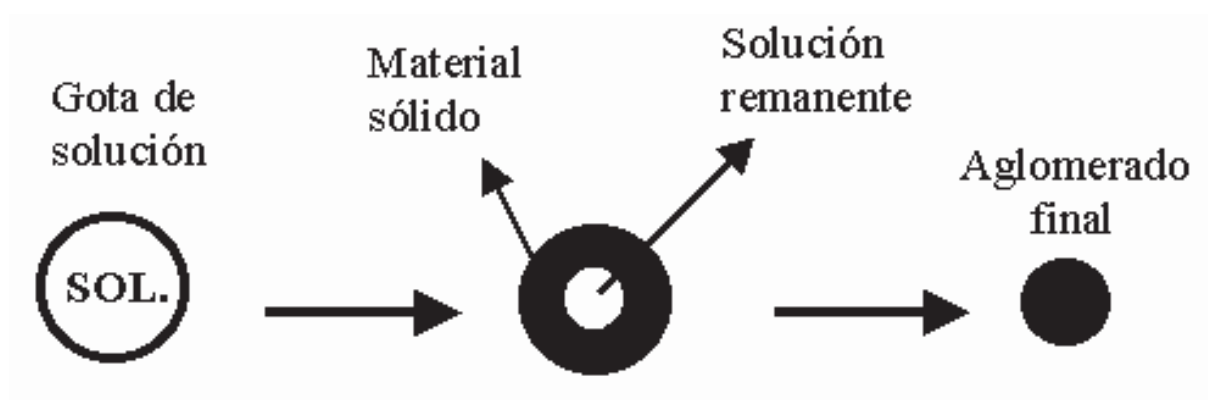


Figura 1.21. Formación de aglomerados en el secado por pulverización.

Existen algunas variables importantes que pueden manipularse ya sea en el equipo o en la preparación de la alimentación para obtener aglomerados esféricos y de tamaño controlado, entre éstas se encuentra la temperatura, la concentración, la presión de aspersion. Sin embargo también se pueden obtener algunas otras morfologías, como donas y esferas porosas, si el solvente forma burbujas de vapor que colapsan, y si el material es plástico [47]. Además de la forma, también el contenido de humedad se puede controlar, dependiendo de las necesidades en los procesos que siguen al secado, además que los polvos resultantes tienen buena fluidez.

Esta técnica de secado tiene importancia industrial, la mayoría de las empresas que fabrican componentes electrónicos como capacitores, componentes piezoeléctricos, etc, donde secan sus polvos por este método antes del proceso prensado. El secado por pulverización mantiene la homogeneidad, evitando la segregación de componentes, por ello se han producido ferritas, titanatos y niobatos mediante esta técnica [48,50],

Costa *et al.*[55] han sintetizado niobatos de plomo y magnesio por esta técnica, empleando nitratos de plomo, magnesio, y un complejo de niobio disueltos en ácido nítrico. Dicha solución alimentada al secador da aglomerados esféricos de partículas amorfas que mediante una calcinación entre 700 y 1300 °C produce polvos cristalinos de niobato de plomo y magnesio. Con esta técnica Costa et al, lograron sintetizar este compuesto a temperatura baja, debido al mezclado que ofrece el secado por pulverización.

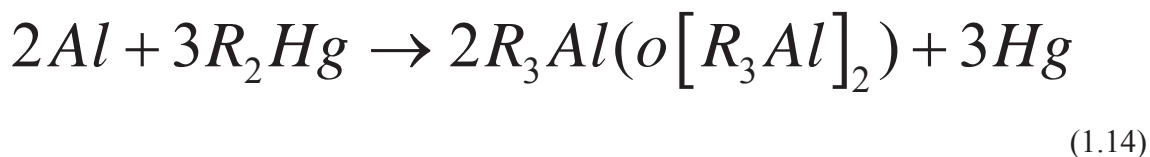
Para obtener buenos resultados en el secado, se recomienda, en caso que la alimentación sea una solución, que se encuentre lejos de la saturación y en caso de una suspensión, es importante controlar la reología, ya sea con el pH, viscosidad u otro parámetro [56].

Compuestos Organometálicos “Carboxilatos de aluminio”

1.12. Compuestos Organometálicos.

Un compuesto organometálico se define generalmente como aquel que contiene un enlace entre un metal y el carbono. La interacción del enlace, según describe la revista *Organometallics*, debe ser “iónica o covalente, localizada o deslocalizada entre uno o más átomos de carbono de un grupo orgánico o molécula y un átomo metálico de transición, lantánido, actínido o de algún grupo principal” [57].

Los compuestos organometálicos del aluminio son muy importantes y conocidos [58]. Se pueden preparar por la reacción clásica del aluminio con el compuesto apropiado de organomercurio reacción (1.14):

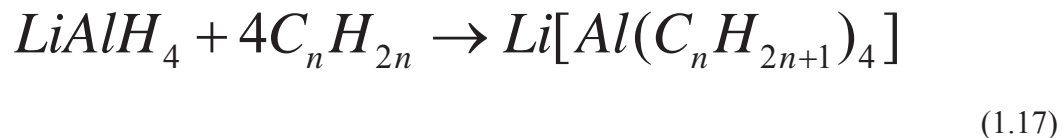


o por reacción de los reactivos de Grignard con el $AlCl_3$ reacción (1.15):



Se dispone actualmente de métodos más directos, apropiados para su uso a gran escala. Estos procedimientos provienen de los estudios de K. Ziegler, quien demostró que el hidruro de aluminio o el $LiAlH_4$ reacciona con las olefinas para dar alquilos o aniones de alquilo (una reacción específica para los hidruros de B y Al) reacciones (1.16 y 1.17):





1.13. Carboxilatos de Aluminio.

Por otro lado se ha reportado que otro tipo de organometálicos de aluminio como los carboxilatos pueden estar ligados de forma mono, bi-, tri y tetradentada, dependiendo del tipo de coordinación del catión metálico. Los carboxilatos de aluminio $Al(O_2CR)_3$ existen en la naturaleza en dos tipos de coordinación. Un “tipo a” de coordinación ortorrómbica, donde un átomo de aluminio se enlaza al anión carboxilato bidentado y un “tipo b” de coordinación tetraédrica donde el anión carboxilato se une a dos átomos de aluminio como se aprecia en la siguiente figura [59,60].

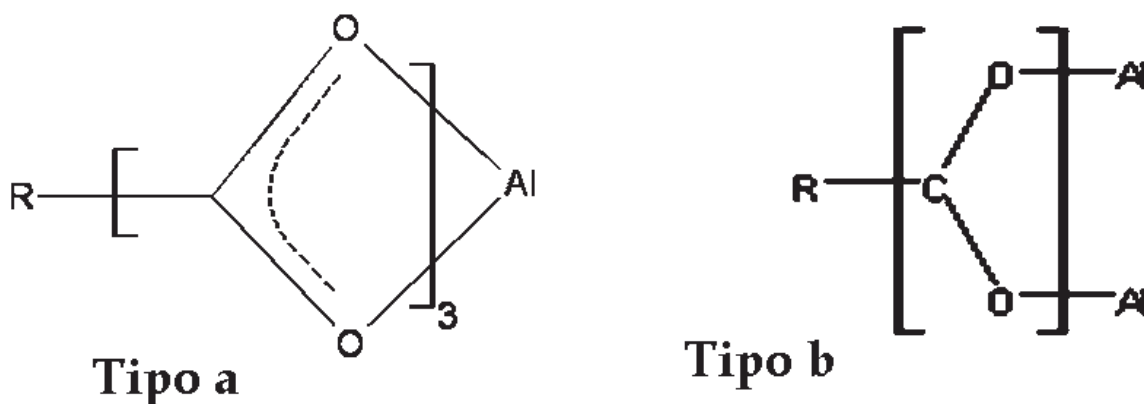
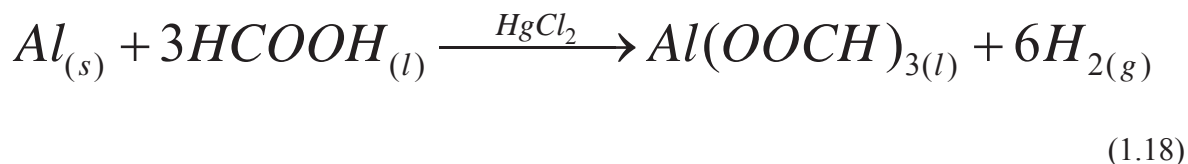


Figura 1.22. Tipos de coordinación del aluminio con aniones carboxilatos.

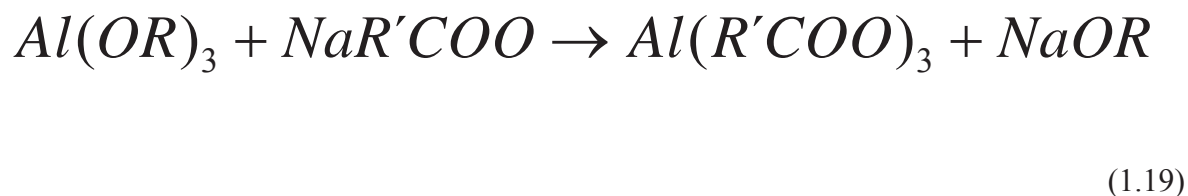
1.13.1. Síntesis de carboxilatos de Aluminio.

Las sales de aluminio de los ácidos carboxílicos se derivan del hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$, por sustitución sucesiva de los grupos oxhidrilo por aniones carboxilato. Por ejemplo, con ácido fórmico, la familia del formiato de aluminio incluiría el formiato de aluminio dibásico, $Al(OH)_2(OOCH)$, el formiato de aluminio monobásico $Al(OH)(OOCH)_2$ y un formiato de aluminio normal $Al(OOCH)_3$ [4].

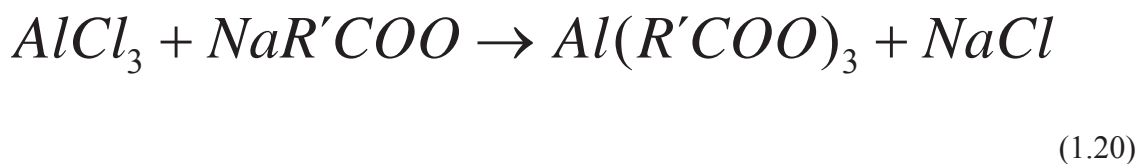
Los métodos generales de preparación de los carboxilatos de aluminio mono- y dibásicos utilizan la reacción directa del aluminio que actúa como electrodo catalítico con una solución acuosa del ácido en un proceso electrolítico; también la reacción del metal con el ácido en presencia de cantidades catalíticas de mercurio o cloruro mercúrico [reacción (1.18)]:



y de la reacción por doble sustitución entre el alcóxido de aluminio y la sal de sodio del ácido orgánico reacción (1.19) [4,12,61,62]:



Los carboxilatos de aluminio normales, por ejemplo, el tris(formiato) de aluminio, se preparan por acción directa del ácido con cloruro de aluminio en un disolvente orgánico [62] o por reacción de doble sustitución utilizando una sal soluble de aluminio y sal de sodio del ácido orgánico [reacción (1.20)]. El carboxilato de aluminio de mayor venta es el diestearato de aluminio [4].



La síntesis de estos precursores mediante estas rutas, involucra tiempos de reacción largos y la necesidad de realizar una destilación posterior para la concentración de la solución, para así precipitar los carboxilatos de aluminio correspondientes.

1.13.2. Usos de los carboxilatos de Aluminio.

De 15 a 20 de los carboxilatos de aluminio son compuestos importantes a nivel industrial con aplicaciones comerciales. Éstas se dividen en tres áreas generales: en preparaciones farmacéuticas, en particular con acetato de aluminio y formiato de aluminio, debido a la muy baja toxicidad de sus sales y de sus propiedades básicas o astringentes (Medicamentos gastrointestinales, antibióticos, lactamas), como agentes gelantes, en particular los mono-, di- y triestearatos de aluminio, el palmitato de aluminio y el octanoato de aluminio (2-ethylhexanoato), en la fabricación de cosméticos, recubrimientos y combustibles para cohetes. Los carboxilatos de aluminio se utilizan en la industria textil, como agentes de acabado para telas a prueba de agua y como mordientes en el proceso de teñido [4].

1.13.3. Carboxilatos de Aluminio en Materiales Cerámicos.

Los carboxilatos metálicos son los precursores potenciales para la formación de óxidos a baja temperatura. Hay un interés creciente para producir partículas de alfa-alúmina con propiedades físicas deseadas para contrarrestar la demanda creciente.

Martin L. Hoppe and Richard M. Laine (1992), obtuvieron fibras superconductoras de 60-70 mm de diámetro, a partir de soluciones en tetrahidrofurano THF, de mezclas estequiométricas molares en una relación 1:2:3 de carboxilatos de itrio, bario y cobre [6] respectivamente; dichas fibras son extrudadas y posteriormente calcinadas a una velocidad, temperatura y atmósfera controlada. En una atmósfera de oxígeno se encuentran las mejores propiedades de las fibras y una mejor definición de la fase ortorrómbica encontrada, mediante difracción de rayos X.

Y.Lui et al., (1998) mencionan que pueden usarse precursores metalorgánicos como acetato de itrio tetrahidratado ($Y(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$), formiato de aluminio trihidratado ($Al(O_2CH)_3 \cdot 3H_2O$) y isobutirato de aluminio ($Al[O_2CCH(CH_3)_2]_3$) en una relación molar estequiométrica de 5:3, en tetrahidrofurano en la fabricación de garnets de itrio-aluminio (YAG) cristalinos [7,8].

Dan a su vez estudios sobre la evolución química que ocurre durante la transformación de fases de las muestras calcinadas, que en primera instancia es la descomposición del precursor orgánico, para formar el respectivo óxido amorfo el cual es cristalizado a una temperatura de 1500 °C (figura 1.23).

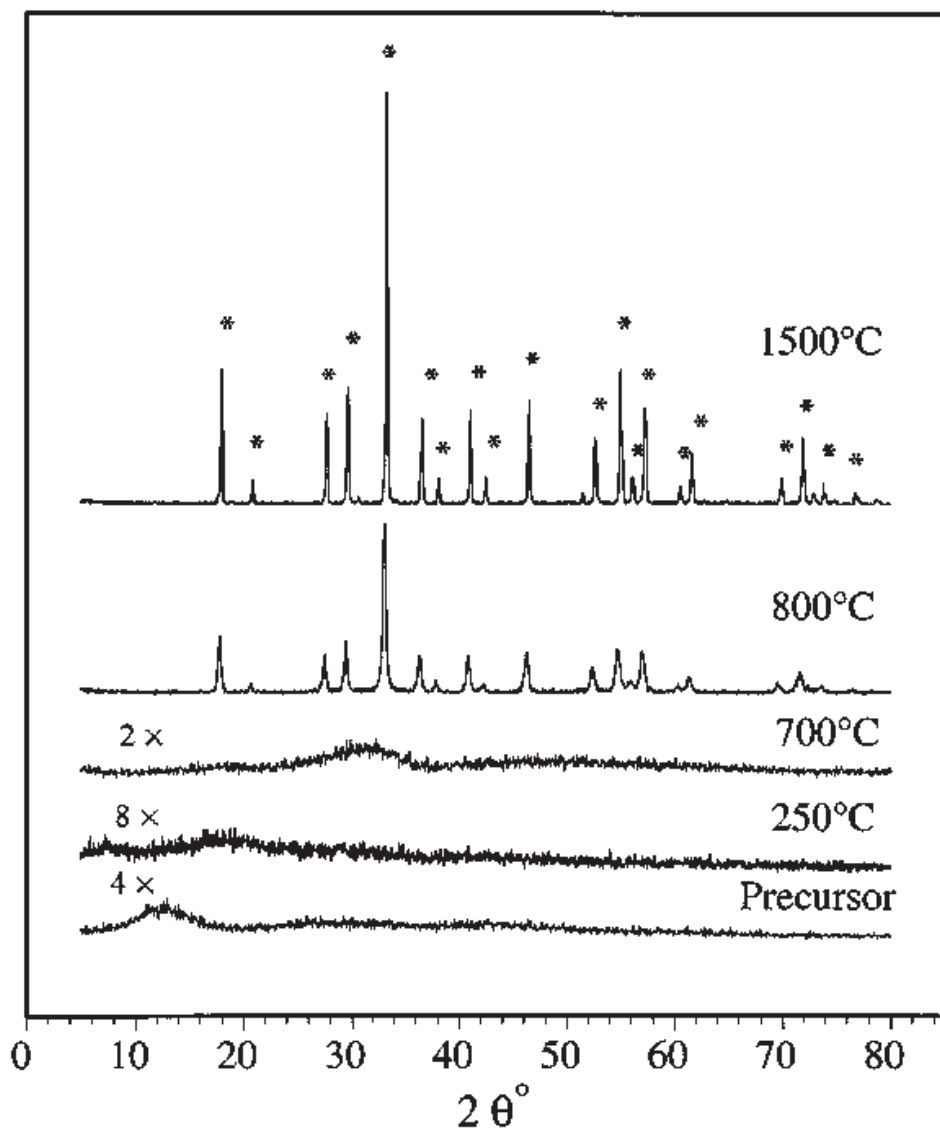
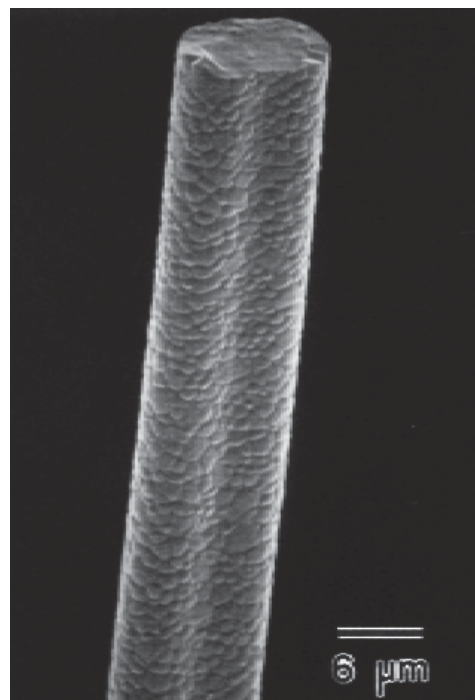


Figura 1.23. Difractogramas de descomposición del precursor metalorgánico de YAG calcinado a varias temperaturas (*JCPDS File Card No. 33-40).

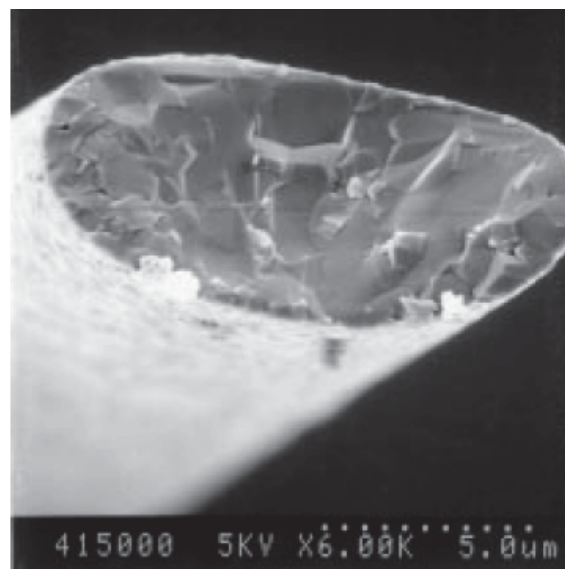
A una temperatura de sinterización de 1570 °C, las fibras de YAG, presentan un diámetro de aproximadamente 10.5 μm , una dureza de 1.7 ± 0.2 GPa y un tamaño de grano de ≈ 1.2 μm como se puede apreciar en la figura 1.24.

Figura 1.24. Imagen de MEB de fibras cristalinas de YAG.

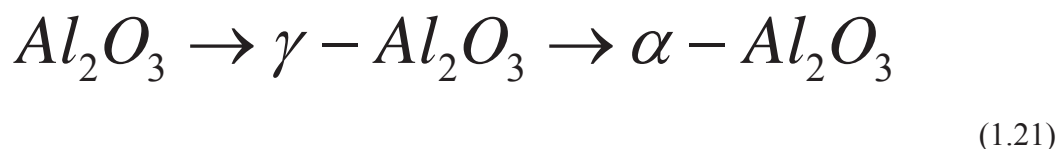


En 1999 R. M. Laine, informa que sales metalorgánicas podrían ser útiles para hacer materiales híbridos [9]. Y. Liu and R.M. Laine, (1999) obtuvieron Fibras de espinela de $\approx 10 \mu\text{m}$ de diámetro a 1500°C (ver figura 1.25). La relación estequiométrica usada fue 1:2 en relación molar de $\text{Al}(\text{HCOO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ respectivamente en ácido fórmico, con etilenglicol y ácido isobutírico [10]. Dichas fibras formadas presentan una dureza de $1.0 \pm 0.4 \text{ GPa}$, y un tamaño de grano de aproximadamente de $1 \mu\text{m}$.

Figura 1.25. Imagen de MEB de fibras de espinela.



En 1999, M. Rajendran y A.K. Bhattacharya [11], obtuvieron polvos de α -alúmina a partir de precursores de carboxilatos de aluminio como: citrato, oxalato, acetato y formiato básico de aluminio. Encontraron que los polvos de α -alúmina, pueden ser formados a baja temperatura alrededor de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un tiempo de calcinación de 7 horas, a partir del acetato y formiato básico de aluminio, a diferencia del citrato y oxalato de aluminio que requieren una temperatura de 1150 a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. La secuencia de transformación de fases de la alumina obtenida que se desarrolla durante la calcinación del acetato y formiato básico de aluminio es la siguiente:



En la figura 1.26 se muestra un estudio de la variación del área superficial en función de la temperatura de calcinación para los polvos de alúmina obtenidos por estos autores. La muestra calcinada a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 7 h, presenta un área superficial alta de $120\text{ m}^2/\text{g}$. Pero cuando la temperatura de calcinación es aumentada, el área se reduce a $80\text{ m}^2/\text{g}$ mostrando una caída empinada seguida por la disminución gradual a $11\text{ m}^2/\text{g}$, para la muestra calcinada a las 975°C por 7 h que se encuentra constituida en un 100% α - Al_2O_3 .

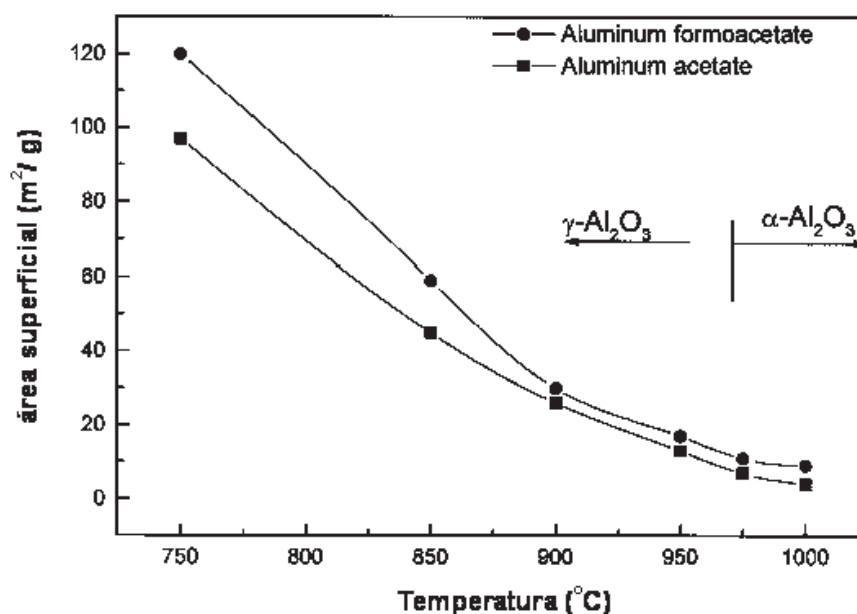
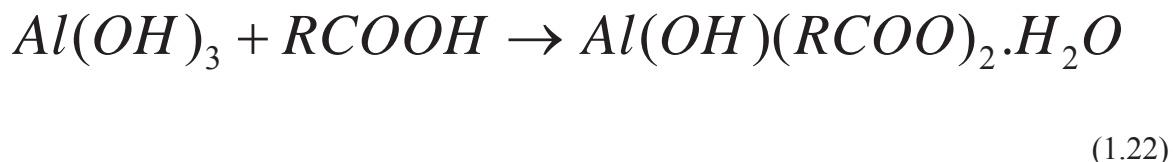


Figura 1.26. Variación del área superficial en función de la temperatura de calcinación.

R. Narayanan y R. M. Laine (2000) sintetizaron carboxilatos básicos de aluminio derivados de espacerita fresca $Al(OH)_3$, obtenida a partir de tricloruro o isopropóxido de aluminio [12]. Los carboxilatos se sintetizaron mediante una disolución y doble sustitución del anión carboxilato por el hidróxilo, en una reacción bajo reflujo con exceso del ácido carboxílico correspondiente reacción (1.22).



Cabe señalar que para la síntesis de estos precursores los tiempos de reacción son largos y se realiza una destilación posterior para la concentración de la solución, para así precipitar una mezcla de formiato y formiato básico de aluminio hidratados. La temperatura de destilación influye en la obtención de cada uno de estos dos carboxilatos, a mayor temperatura de destilación se favorece la obtención del formiato básico de aluminio, el cual es insoluble en agua, a un temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$.

La síntesis de estos precursores de alumina es importante ya que R. Narayanan, R. M. Laine y colaboradores utilizan dichas sales metalorgánicas para producción de la fase pura de α -alumina o de algún compuesto hecho a partir de carboxilatos.

El C. Clar et al. (2003) obtuvieron geles a partir de formiato básico de aluminio y pseudoboehmita comercial. Donde el precursor es calcinado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ para producir α -alumina mezclada con fase θ [13]. Se observan dos fases en la descomposición térmica del formiato y formiato básico de aluminio. La primera fase corresponde a la descomposición de los compuestos en agua, dióxido de carbono y alumina amorfa. En la segunda fase, corresponde a la transición de la alumina amorfa a la fase alfa. El tiempo de envejecimiento afectó a los dos carboxilatos preparados, de una manera diferente. Al envejecer, el gel de formiato aluminio en 200 días este se transforma casi completamente en $\alpha\text{-}Al_2O_3$ a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ a diferencia del de 30 días como se observa en la figura 1.27.

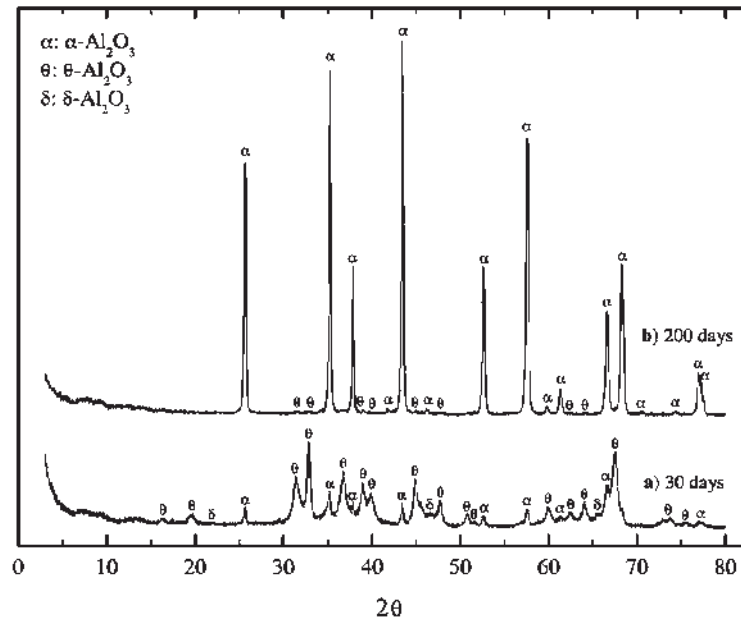


Figura 1.27. Geles de formiatos de aluminio envejecidos a 30, 200 días y calcinados a 1200°C .

Aluminio Al

1.14. Aluminio Al.

El aluminio es el tercer elemento más común encontrado en la corteza terrestre. Los compuestos de aluminio forman el 8% de la corteza de la tierra y se encuentran presentes en la mayoría de las rocas, de la vegetación y de los animales.

El aluminio puro es un metal suave, blanco y de peso ligero. Al ser mezclado con otros materiales como: silicio, cromo, tungsteno, manganeso, níquel, zinc, cobre, magnesio, titanio, circonio, hierro, litio, estaño y boro, se producen una serie de aleaciones con propiedades específicas que se pueden aplicar para propósitos diferentes [68]. El aluminio puede ser fuerte, ligero, dúctil y maleable. Es un excelente conductor del calor y de la electricidad; el valor de su densidad es de 2.7 y las temperaturas de fusión y ebullición son de 660°C y $2,467^\circ\text{C}$, respectivamente (propiedades física y químicas se presentan en la tabla 1.3). No se altera en contacto con el aire ni se descompone en presencia de agua, debido a que su superficie queda recubierta por una fina capa de óxido que lo protege del medio.

Sin embargo, su reactividad con otros elementos es elevada: al entrar en contacto con oxígeno produce una reacción de combustión que origina una gran cantidad de calor, y al combinarse con halógenos y azufre da lugar a la formación de haluros y sulfuros.

Tabla 1.3. Constantes Físicas y Químicas del Aluminio:

» Peso atómico	26.9
» Punto de fusión	660°C
» Punto de ebullición	2.467°C
» Gravedad específica	2.7 g/ml
» Estructura cristalina	red cúbica centrada en las caras
» Radio atómico	1.43 Å
» Valencia	3
» Configuración electrónica	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

Pero una de las mayores ventajas del aluminio es que puede ser reciclado una y otra vez sin perder su calidad ni sus propiedades. Como se discutió anteriormente el aluminio se obtiene principalmente de la alúmina proveniente del proceso Bayer. Y la base de todas las plantas fundidoras de aluminio primario es el proceso Hall-Hérault, inventado en 1886. Donde la alúmina se disuelve mediante un baño electrolítico de criolita fundida (fluoruro aluminico sódico) en un recipiente de hierro revestido de carbón o grafito conocido como "crisol".

El aluminio fundido es depositado en el fondo del crisol y se revuelve periódicamente, se lleva a un horno, de vez en cuando se mezcla a una aleación especificada, se limpia y generalmente se funde. El aluminio se forma cerca de 900°C pero una vez que se ha formado tiene un punto de fusión de solo 660°C. En algunas fundidoras este ahorro de calor es utilizado para fundir metal reciclado que luego es mezclado con el metal nuevo.

El metal reciclado requiere solo 5% de la energía necesaria para producir el metal nuevo. Mezclar metal reciclado con un nuevo metal permite ahorrar energía considerablemente así como el uso eficiente del calor procesado. No hay diferencia entre el metal primario y el metal reciclado en términos de calidad y propiedades.

La mayoría de los hornos produce aluminio del 99.7% de pureza que es aceptable para la mayoría de las aplicaciones. Sin embargo, el aluminio muy puro de 99.99% es utilizado para aplicaciones especiales, generalmente aquellas dónde la alta ductilidad y conductividad es requerida. El margen de diferencia en pureza del aluminio da cambios significantes en las propiedades del metal.

1.14.1. El aluminio y el empaque.

El aluminio se utiliza de manera extensa en la protección, el almacenamiento y la preparación de comidas y bebidas. Al conducir de manera muy eficiente el calor, es muy útil para preparar tanto alimentos calientes como congelados. El aluminio se utiliza en diversos tipos de empaques por servir como importante barrera contra los microorganismos, el aire y la luz, evitando que estos afecten en contenido.

El papel aluminio tiene características sobresalientes, es ligero, fuerte, flexible y durable. Con sólo una micra de espesor es completamente impermeable. Al enrollarlo sobre la comida, la protege contra la luz ultravioleta, las bacterias y su entorno. Los paquetes de aluminio son seguros, higiénicos, fáciles de abrir e impermeables.

Las latas de aluminio son excelentes contenedores ya que son fuertes, ligeras, compactas, impermeables y reciclables. Además, no afecta el sabor natural del contenido y mantiene el oxígeno, la luz y la humedad afuera. Por su ligereza, son fáciles de transportar, de llevar a casa y de recolectar para ser recicladas. Se almacenan con mayor facilidad en los estantes, en el refrigerador y en los camiones a diferencia del vidrio y el plástico, y necesitan menor protección.

Las aleaciones usadas para aplicaciones de empaquetamiento incluyen las siguientes : 1100 (99.0 a 99.3 Al), 1145 (99.45 a 99.60 Al), 3003 (Al-1.25 Mn), y 5052 (Al-2.5 Mg-0.25 Cr). Donde la aleación 1100 es la principalmente utilizada en la producción de la lámina de aluminio para la manufactura de las latas [69].

1.14.2. Cómo se fabrican las latas de aluminio.

Para fabricar las latas de bebidas se usa el sistema de estampado por embutido en frío. El proceso comienza a partir de una lámina de aluminio especial (obtenida por "laminación") que ingresa a la fábrica en forma de grandes rollos.

El primer paso consiste en cortar discos de aluminio a partir de los rollos iniciales, donde estos discos sufren la primera deformación en una primera fase de estampa, donde por medio de un golpe dado en una matriz, se obtiene un cilindro de aproximadamente nueve centímetros de diámetro y poco más de tres centímetros de altura ver figura 1.28.

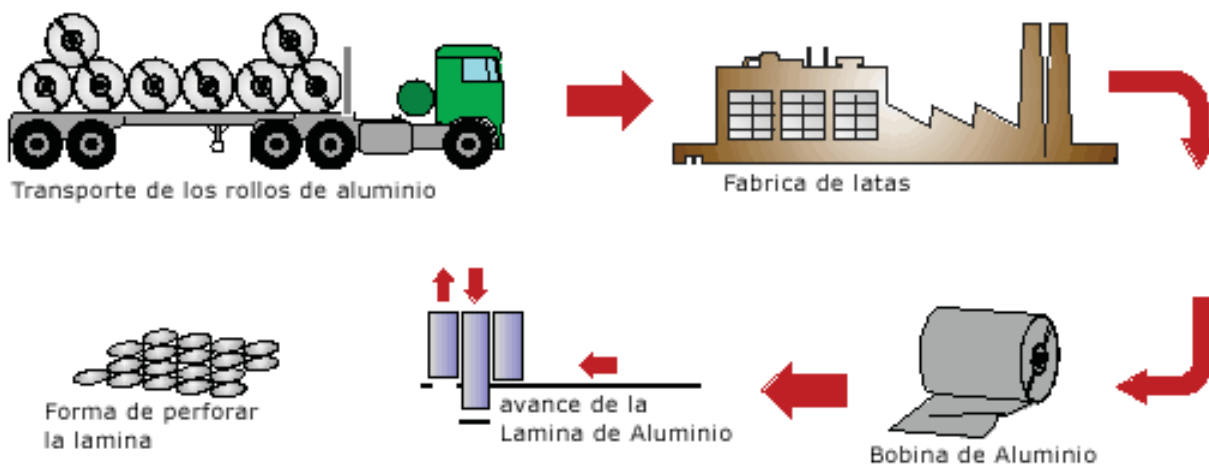


Figura 1.28. Fabricación latas de aluminio.

Esta pieza sufre luego una nueva deformación (esta vez en dos etapas) que ya le va dando la forma a la lata como se aprecia en la figura 1.29.

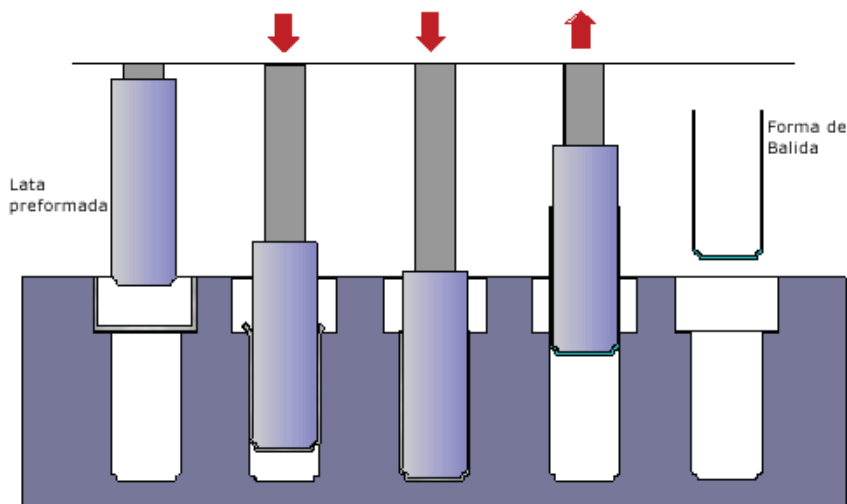


Figura 1.29. Formado de la lata.

Luego de esta etapa las latas son pintadas (figura 1.30), tanto por su parte exterior por medio de rodillos con pinturas especiales que les imprimen la marca y el tipo de producto, como en su interior con una laca especial que las protegerá contra los posibles ataques químicos del contenido (cabe aclarar que por ejemplo las bebidas de cola son sumamente ácidas).

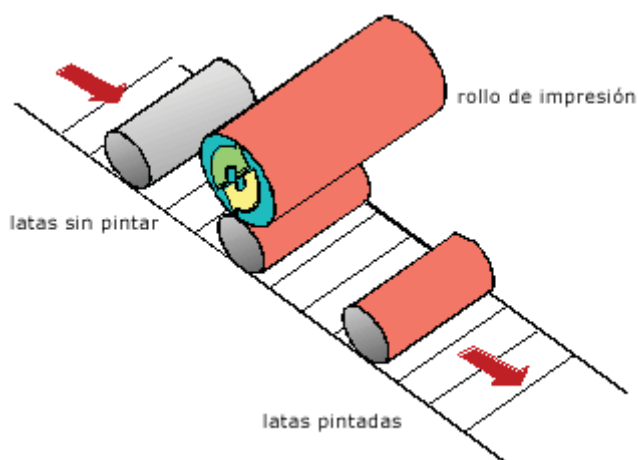


Figura 1.30. Pintado de las latas de Al (esquema simplificado).

Inmediatamente, luego de este proceso se realiza el secado de las latas. Luego de las tareas de pintado, se realizan además controles automáticos, dentro de los cuales se destaca uno para determinar si existen orificios en la lata que se realiza por medio de luz eléctrica. Consiste en iluminar el interior de la lata y verificar que no existe ninguna fuga. Si esto ocurre, la lata es inmediatamente descartada. Luego de realizarse estos controles, se procede al doblado de la parte superior de la lata para darle su forma característica. Finalmente las latas terminadas son embaladas para su entrega a las envasadoras. Cabe destacar que la tapa de la lata se realiza con un proceso de estampa en otra línea de fabricación ya que aunque se trata básicamente de aluminio, la aleación es distinta ya que se necesita una aleación más dura [69-71].

1.14.3. Reciclaje de aluminio.

El reciclaje del aluminio es una actividad normal, técnicamente resuelta y rentable. Cuando hablamos de aluminio hay que distinguir entre el aluminio primario y el aluminio secundario. El aluminio primario es aquel que se extrae directamente de la bauxita y su producción en Europa occidental durante el año 2002 fue en torno a las 4 millones de toneladas [71,72].

El aluminio secundario es aquel que ha sido recuperado a través de un proceso de fusión de chatarras de aluminio y de recortes de fabricación de productos de aluminio. Hablando de cifras, durante el año 2002 se produjeron en España 243,000 toneladas de aluminio reciclado y en el conjunto de Europa occidental esta cifra ascendió a 3.6 millones de toneladas.

El aluminio se empezó a recuperar muy pronto, debido a su alto valor intrínseco ya que se ahorra el 95% de la energía que sería necesaria para producir el metal primario, lo que hace que su aprovechamiento sea rentable y que la proporción de aluminio recuperado por esta vía en el mercado mundial crezca continuamente. Al final de la vida útil de las piezas de aluminio, este puede ser utilizado una y otra vez sin que se pierda su calidad, ahorrando energía y materiales en bruto. Reciclando un kilogramo de aluminio se pueden ahorrar 8 kilogramos de bauxita, 4 kilogramos de productos químicos y 14 kW/hr de electricidad [72,73].

Cualquier cosa hecha de aluminio puede ser reciclada repetidamente: no solo latas, también hojas, láminas, moldes, marcos de ventanas, muebles de jardín, componentes de automóvil son derretidos y se usan para hacer los mismos productos de nuevo. La tasa de reciclaje para latas de aluminio está ya por encima del 70% en algunos países.

El material de desecho en todas sus fases es meticulosamente recolectado y clasificado por tipos de aleación por todas las compañías de aluminio. A diferencia de otros metales, el aluminio de desecho tiene un valor significativo y buenos índices de precios en el mercado. En Europa las latas de bebida de aluminio ya alcanzaron el objetivo mínimo marcado por la directiva europea en Empaque y Desecho para el año 2001. Suecia con 92% y Suiza con 88% son los campeones europeos de reciclaje de lata. El promedio europeo es de 40% aumentando 10% desde 1994.

Las latas de aluminio son buenas para el medio ambiente, para la economía y son 100% reciclables. Las latas de aluminio de ahora requieren cerca del 40% menos metal que las latas hechas hace 25 años; además de la necesidad de menos energía y materia prima por cada lata. Valen de 6 a 20 veces más que otros materiales de empaque. El aluminio es el único material de empaque que cubre más allá de su costo de recolección, proceso y traslado al centro de reciclaje.

En este mismo contexto de reutilizar aluminio y aportar nuevas técnicas para el desarrollo en la producción de α -alúmina, se propone una “*Síntesis Metal Orgánica de α -alúmina a partir de Aluminio*” la cual es detallada en los capítulos siguientes. Donde se describen los procedimientos utilizados y se discuten los resultados obtenidos, en la elaboración de polvos de α -alúmina a baja temperatura 1100 °C.

CAPITULO II

DESARROLLO

EXPERIMENTAL

CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el procedimiento llevado a cabo para la obtención de la ruta metalorgánica para la obtención de α -alúmina; la cual se realiza mediante las siguientes etapas:

- *Síntesis del precursor formiato de aluminio $Al(HCOO)_3$.*
- *Procesamiento Cerámico para la obtención de los polvos precursores de α -alúmina.*
- *Caracterización de agregados nanométricos.*

En la figura 2.1 se muestra el diagrama de flujo principal, para la ruta metal orgánica seguida en esta ruta experimental.

Cabe señalar que tanto las materias primas, fases intermedias y los polvos de α -alúmina obtenidos son caracterizados por diferentes técnicas, como se desglosan a continuación en cada etapa del proceso.

2.1. Materiales

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron: una lamina de Aluminio con una pureza del 99.5 % (La Paloma Compañía De Metales Leon, Gto. México), Ácido Fórmico HCOOH pureza de 85 % (Karal, S.A. de C.V. Leon, Gto. México), Cloruro mercuríco $HgCl_2$ 99.99 % (J.T.Baker), Hidróxido de Sodio NaOH 98.2 % (J.T.Baker), ácido nítrico HNO_3 66.5 % (J.T.Baker) y agua desionizada.

A los reactivos a excepción del aluminio no se les realiza ningún tratamiento previo y son usados como son recibidos. Para la síntesis del formiato a partir latas de aluminio no se cambio ningún reactivo y se siguieron los procedimientos de síntesis y caracterización del precursor metalorgánico.

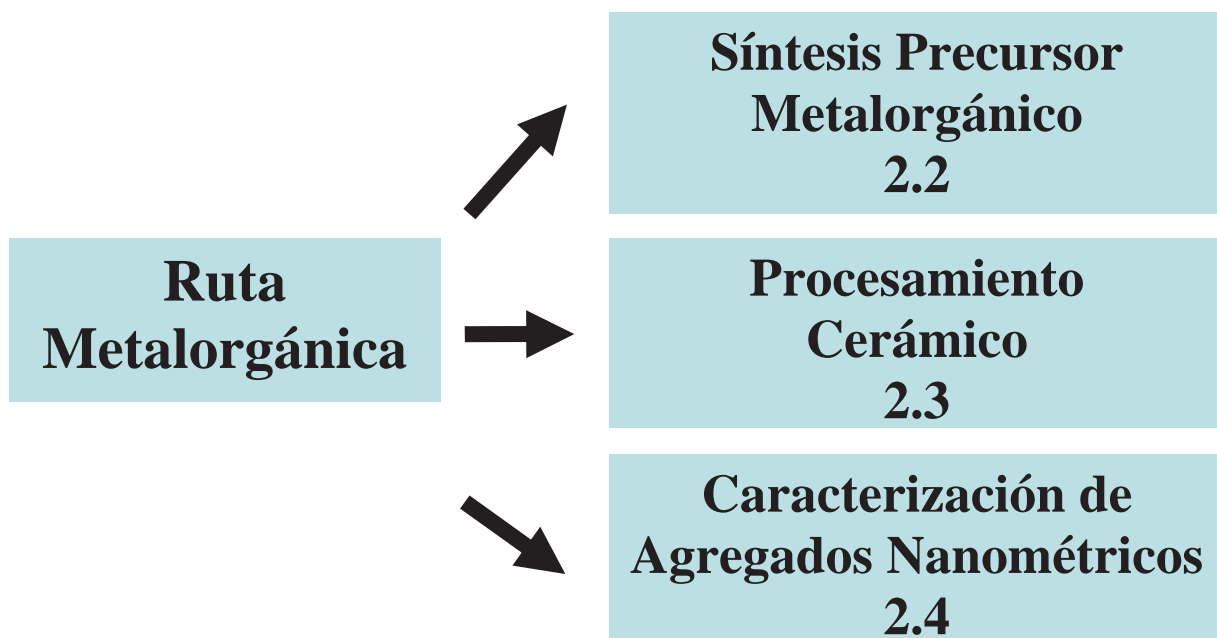


Figura 2.1. Diagrama de flujo1: Estrategia experimental seguida.

2.2 Síntesis del precursor metalorgánico.

En el diagrama mostrado en la figura 2.2, se observan de manera resumida los pasos para la síntesis del precursor metalorgánico que se usa como precursor para la obtención de α -alúmina. Como primera instancia se realiza la caracterización de la materia prima como se detalla a continuación.

2.2.1. Caracterización del aluminio utilizado como materia prima.

Se realizó un microanálisis y estudio morfológico utilizando Microscopía electrónica de barrido MEB y de transmisión MET. Donde se observa la composición química mediante un análisis de energía dispersa de rayos x (EDX). Así como la morfología del aluminio de la lámina y de las latas, haciendo uso de un microscopio de barrido JEOL JSM-5910LV y de transmisión PHILIPS TECNAI F20.

Para el análisis por MEB se cortaron pequeñas muestras de aluminio las cuales se analizaron sin ningún pretratamiento previo. Las muestras para el estudio por MET se prepararon por un medio de un método de adelgazamiento químico, hasta obtener espesores muy delgados, con una disolución de ácido nítrico HNO_3 concentrado al 50 % en agua desionizada, para propiciar un adelgazamiento de 0.0018 mm/min de la muestra.

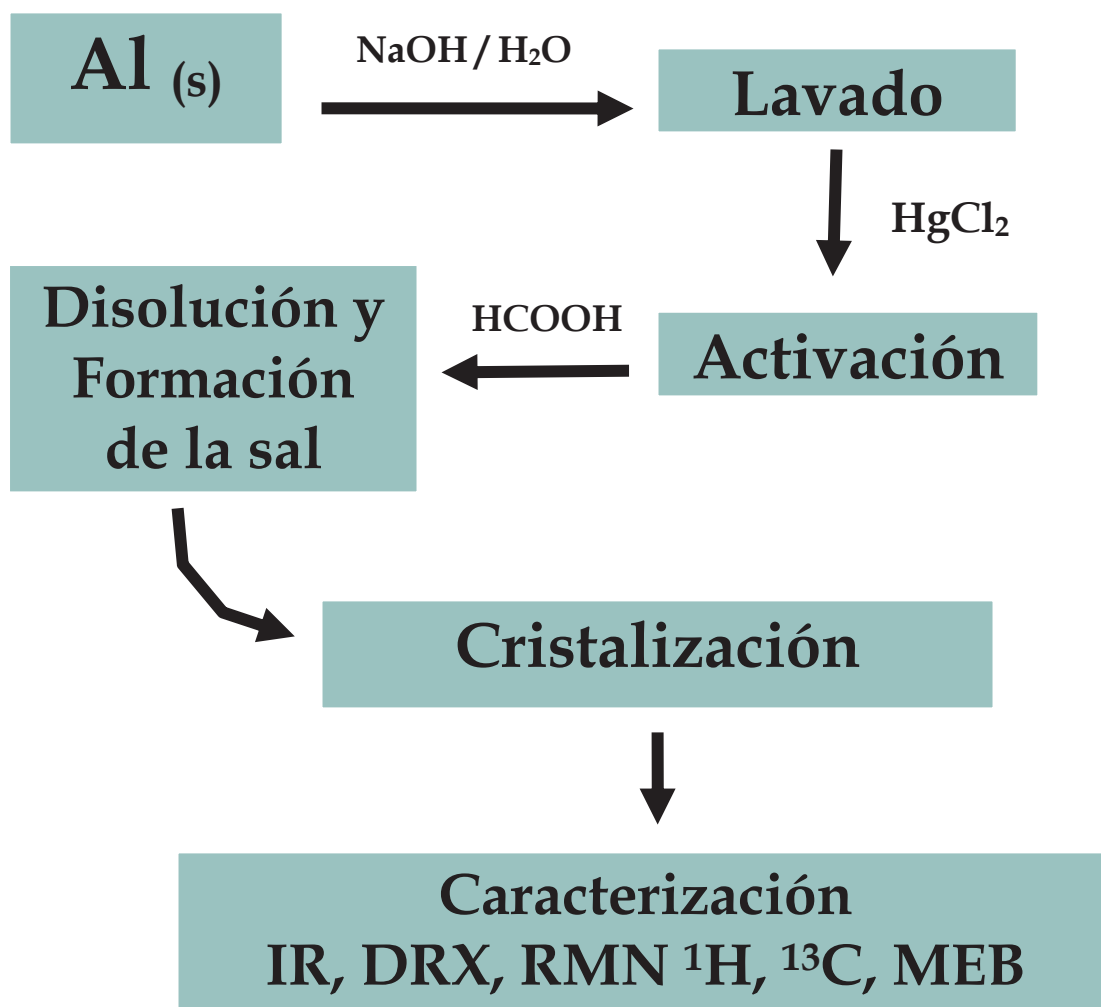
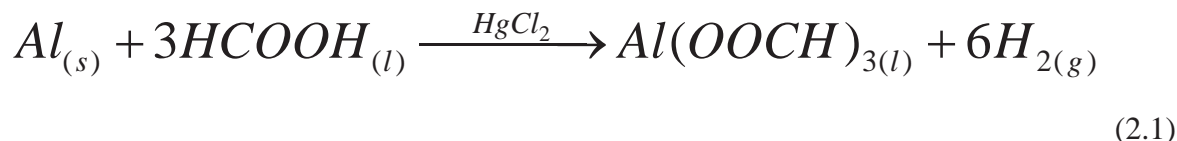


Figura 2.2. Diagrama de Flujo 2: Primera etapa síntesis del precursor metalorgánico.

2.2.2 Síntesis del formiato de aluminio $Al(HCOO)_3$.

La síntesis del $Al(HCOO)_3$, se basa en el uso de un catalizador cloruro mercuríco para la activación de la superficie (formación de amalgama superficial), para facilitar la disolución del aluminio con ácido fórmico y formar la respectiva sal mediante la reacción (2.1).



En donde hay una relación estequiométrica de 1:3 del aluminio con respecto al ácido fórmico. La relaciones molares utilizadas en esta reacción son de 1:3, 2.25 y 1.5, dejando como reactivo limitante al ácido fórmico, con el fin de propiciar una mayor disolución del aluminio como reactivo en exceso.

El aluminio es recortado para obtener una mayor área superficial y una vez recortado se procede a darle un lavado con hidróxido de sodio para limpiarlo de impurezas y así tener una superficie más reactiva como se puede apreciar en diagrama de flujo 2 (figura 2.2).

2.2.3. Caracterización del formiato de aluminio $Al(HCOO)_3$

En esta etapa se realizó la caracterización estructural y morfológica del $Al(HCOO)_3$ cristalizado en agua mediante precipitación y del obtenido por el proceso de secado por pulverización obtenido en el apartado siguiente del procesamiento cerámico. La caracterización se llevó a cabo mediante los siguientes métodos instrumentales de análisis:

- Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, mediante la técnica Reflexión Total Atenuada ATR (con un cristal de ZnSe), utilizando un espectrómetro TENSOR™ 37 serie FT-IR (Ópticas de Bruker Inc.).

- Resonancia Magnética Nuclear RMN de ^1H y ^{13}C , mediante en un espectrómetro NMR Varian Géminis 200, usando 30 mg de muestra disuelta en D_2O .
- Difracción de rayos X, utilizando un difractómetro de rayos X SIEMENS D5000 con radiación $\text{Cu K}\alpha$ de 1.54056 nm operado a 20 KV y con un barrido en un rango de 5 a 80° mediante el método de polvos.
- Microscopia electrónica de barrido MEB, haciendo uso de un microscopio JEOL JSM-6400. Por la naturaleza no conductora de las muestras fueron recubiertas con una capa delgada de Cu para así permitir la conductividad en la superficie.
- Se hizo el microanálisis utilizando Microscopia electrónica de barrido MEB. Donde se observa la composición química mediante un análisis de energía dispersa de rayos x (EDX), haciendo uso de un microscopio de barrido JEOL JSM-5910LV.

2.3. Procesamiento Cerámico.

En el diagrama mostrado en la figura 2.3, se observan de manera resumida los pasos del proceso cerámico seguido, para la obtención de α -alúmina. Como primera instancia se realiza la preparación de la solución precursora como se detalla a continuación.

2.3.1. Preparación de la solución precursora.

En paso no se disolvió en la solución resultante de la reacción de la sal de aluminio ni ningún agente quelante o gelante, ya que solo se toma la solución resultante y se diluye con agua desionizada en cantidades adecuadas para obtener una concentración de sal de aproximadamente 150 g/l.

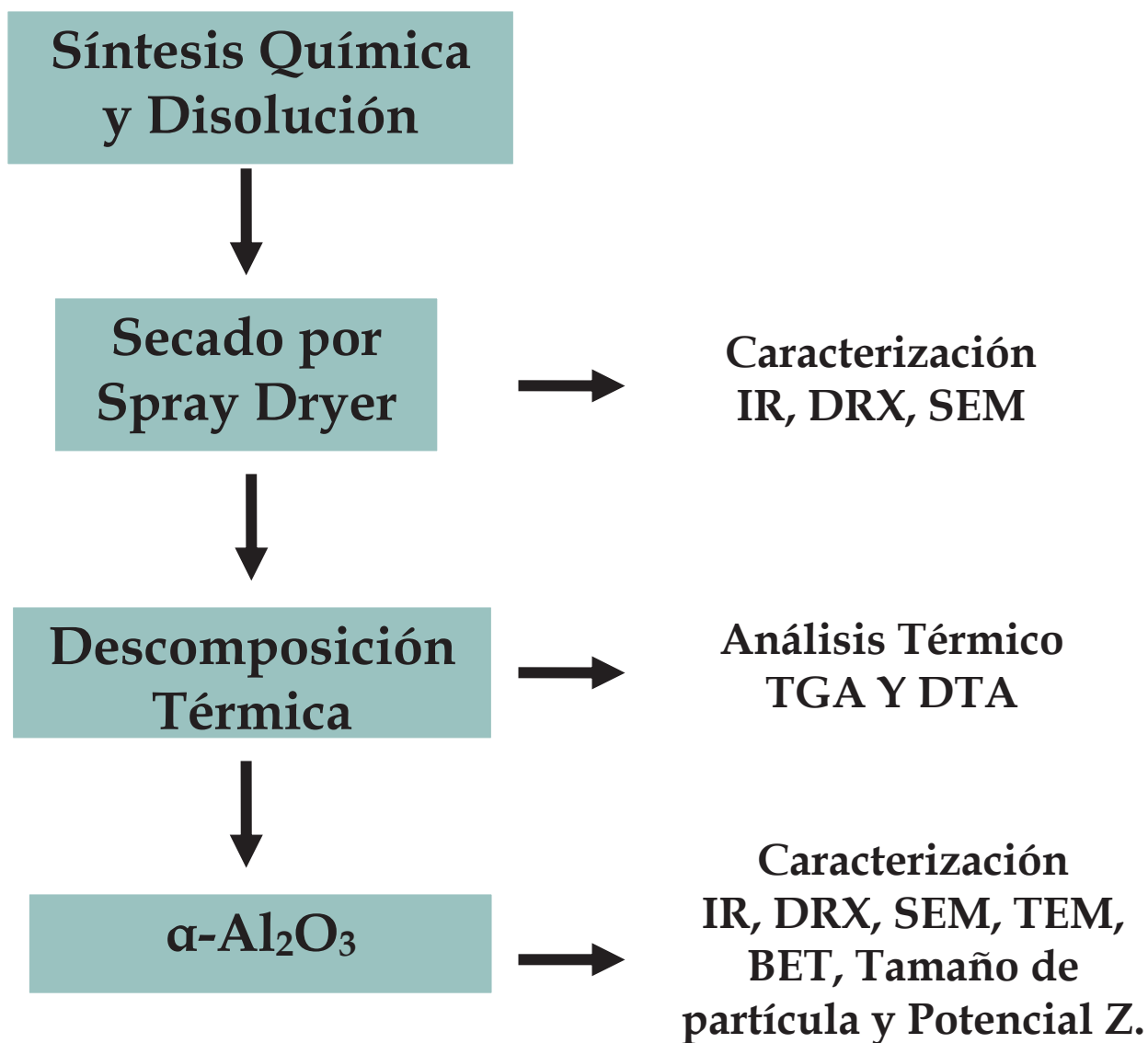


Figura 2.3. Diagrama de Flujo 3: Segunda etapa procesamiento cerámico.

2.3.2. Evaporación del solvente por Spray Dryer.

La solución de formiato de aluminio fue alimentada al secador por pulverización (Spray Dryer), de tal manera que el solvente fue evaporado en fracciones de segundo, dando como resultado un “polvo” húmedo homogéneo.

2.3.3. Análisis térmico y caracterización de fases presentes en la descomposición del $\text{Al}(\text{HCOO})_3$.

En esta etapa se realizó un análisis térmico de los polvos obtenidos por spray dryer de $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ y de las fases presentes en su descomposición. Las cuales fueron determinadas por análisis termogravimétrico TGA y térmico diferencial DTA con un equipo calorimétrico Modelo Q600 (TA Instruments, New Castle, DE).

Para el análisis térmico se corrieron muestras de aproximadamente 10 mg en un crisol de alúmina a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en un rango de 25 a 1400°C y con un flujo de nitrógeno de $100\text{ cm}^3/\text{min}$.

Cada transición de fase encontrada por el análisis térmico, en la descomposición de la sal metalorgánica, se analizó por espectroscopia infrarroja y Difracción de rayos X utilizando el mismo procedimiento del apartado 2.2.3.

Las muestras analizadas a la temperatura de transición de cada fase se prepararon de la siguiente manera: 2 g de muestra se calcinaron en una mufla a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire y un período de permanencia de 1 hora a la temperatura seleccionada en crisoles de alúmina.

2.3.4. Caracterización de los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Con la finalidad de observar el tamaño y morfología de los aglomerados se utilizó microscopía electrónica de barrido MEB, haciendo uso de un microscopio JEOL JSM-6400 y microscopía electrónica de transmisión (MET) con un microscopio Phillips TECNAI F20.

- Se hizo un microanálisis utilizando Microscopía electrónica de barrido MEB y de transmisión MET. Donde se observa la composición química de los polvos de α -alúmina, mediante un análisis de energía dispersa de rayos X (EDX).

- Se determinó la variación de área superficial específica BET en función de la temperatura de calcinación de la alúmina, mediante un equipo de absorción-desorción de nitrógeno Modelo ASAP 2010, Micrometrics, USA.
- La distribución de tamaño de partícula se obtuvo mediante el equipo AcoustoSizerIIs™ (Colloidal Dynamics Inc.), utilizando la técnica electroacústica ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude).

El efecto electroacústico llamado ESA (amplitud sónica electrocinética) se refiere a una onda generada de un campo eléctrico aplicado a una suspensión coloidal. La medición de ESA se efectúan cuando la muestra se pone en una celda que contiene dos electrodos como se muestra en la figura 2.5. El campo eléctrico (del orden 100 volt/cm) se aplica a los dos electrodos a una frecuencia muy alta (en el rango 0.2 a 20 MHz.), donde las partículas coloidales normalmente son cargadas eléctricamente y movidas por el campo eléctrico aplicado. Al estar cargadas las partículas, estas chocan entre si, pero este efecto se anula por la aplicación del campo eléctrico. Pero esta anulación no ocurre cerca del electrodo generando una onda la cual es medida por un transductor, el cual vibra y genera cierto voltaje dependiendo de la amplitud de la onda lo que hace saber la cantidad de voltaje aplicado por el electrodo. El movimiento de las partículas por el campo generado esta íntimamente relacionado con el tamaño de grano.

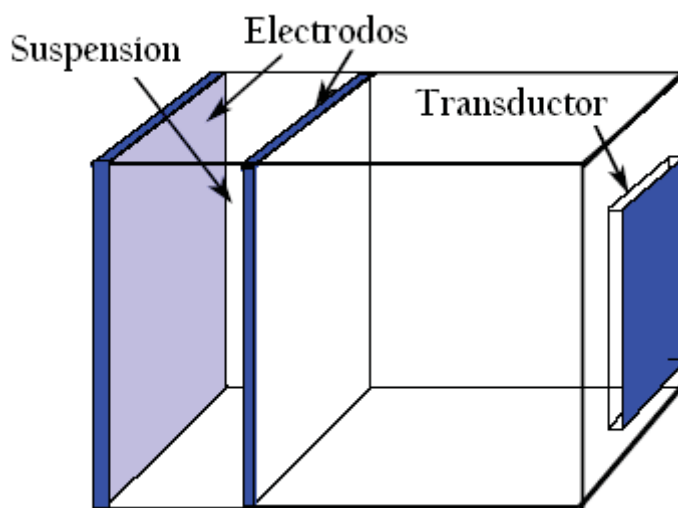


Figura 2.5. Celda de análisis electroacústico.

- Finalmente se determina el punto isoeléctrico con el equipo AcoustoSizer IISTM (Colloidal Dynamics Inc.), realizando una titulación y variación automática de pH en un rango de 1 a 13.

2.4. Caracterización de agregados nanométricos de α -Al₂O₃.

En el diagrama mostrado en la figura 2.6, se observan de manera resumida los pasos seguidos en la caracterización de agregados nanométricos de α -alúmina.

El proceso que se usó en esta etapa es el siguiente:

- A) Disolución de los polvos de formiato de aluminio en agua a temperatura ambiente en una relación de 0.5 g/ml.
- B) Calcinación de la solución resultante en dos rangos de temperatura 1000 y 1100°C en una atmósfera pobre de oxígeno con tiempo de permanencia de una hora para cada temperatura, lo cual se logra tapando el crisol de platino donde es calcinada la solución.
- C) Enfriamiento a 800°C y exposición de la muestra a una atmósfera mas rica en oxígeno (destapar el crisol).
- D) Enfriamiento y molienda de los polvos frágiles y esponjados en presencia de KOH.
- E) Lavado y centrifugado de los polvos resultantes con agua desionizada.
- F) Caracterización por espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X utilizando el mismo procedimiento del apartado 2.2.3.
- G) Análisis de la morfología por microscopia electrónica de transmisión.

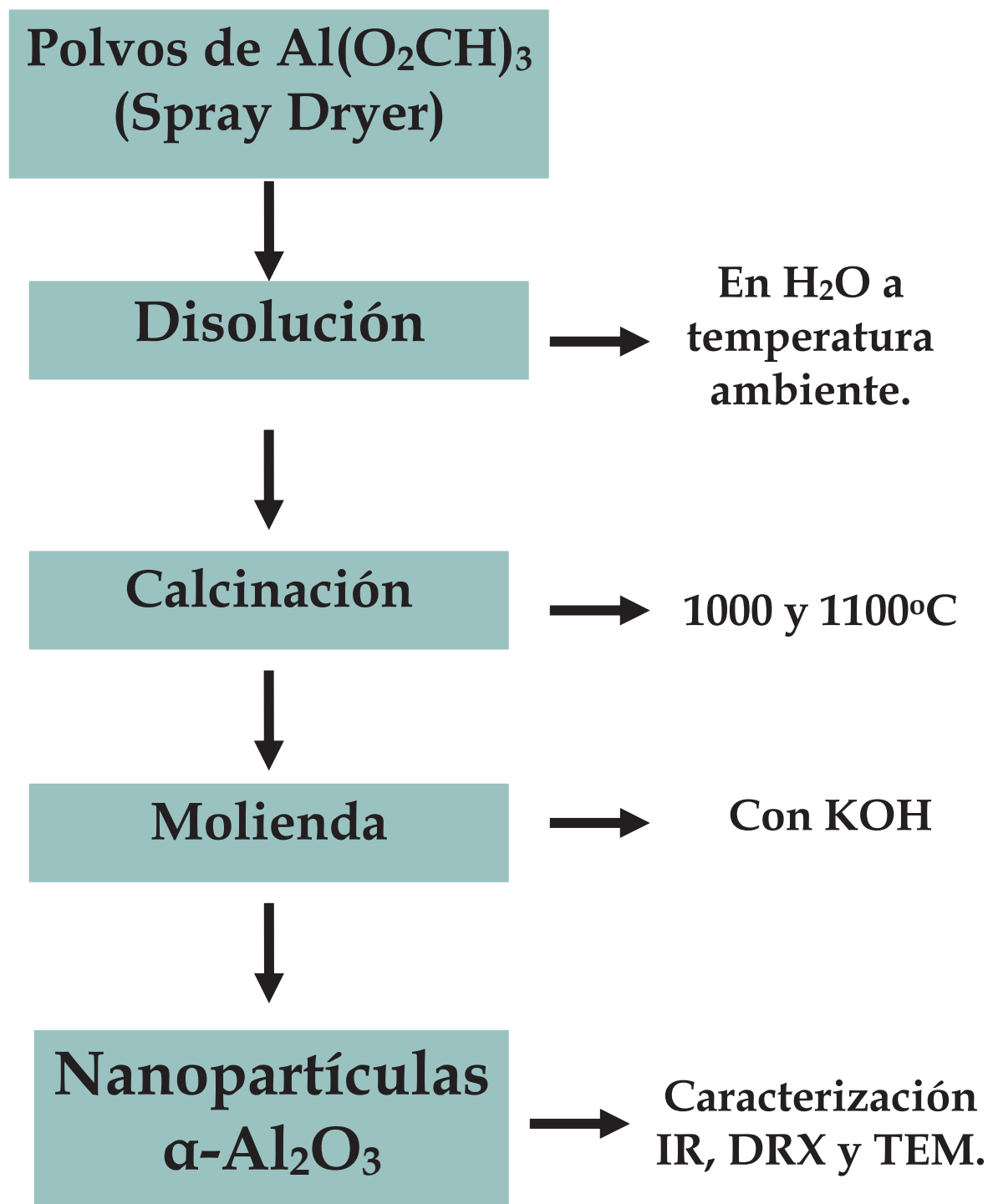


Figura 2.6. Diagrama de Flujo 4: Tercera etapa caracterización de agregados nanométricos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

CAPITULO III

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

DE RESULTADOS

CAPITULO III

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se reportan, analizan y discuten los resultados del procedimiento llevado a cabo para la obtención de la ruta metal-orgánica en la obtención de α -alúmina. Se presentan los resultados de la síntesis del formiato de aluminio $\text{Al}(\text{HCOO})_3$, la caracterización tanto de las materias primas, fases intermedias y de los polvos de α -alúmina como producto final; mediante las diversas técnicas instrumentales.

3.1. Síntesis del precursor metalorgánico

3.1.1. Caracterización del aluminio utilizado como materia prima.

Los resultados obtenidos del microanálisis y estudio morfológico por Microscopía electrónica de barrido MEB se muestran a continuación. En la figura 3.1 se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido donde se observa que la lámina de aluminio, presenta impurezas metálicas en lugares aleatorios (puntos 1 y 2), en la superficie de la matriz los cuales están constituidos según el microanálisis de EDX (figuras 3.2 y 3.3), de carbono, silicio, hierro, oxígeno y aluminio.

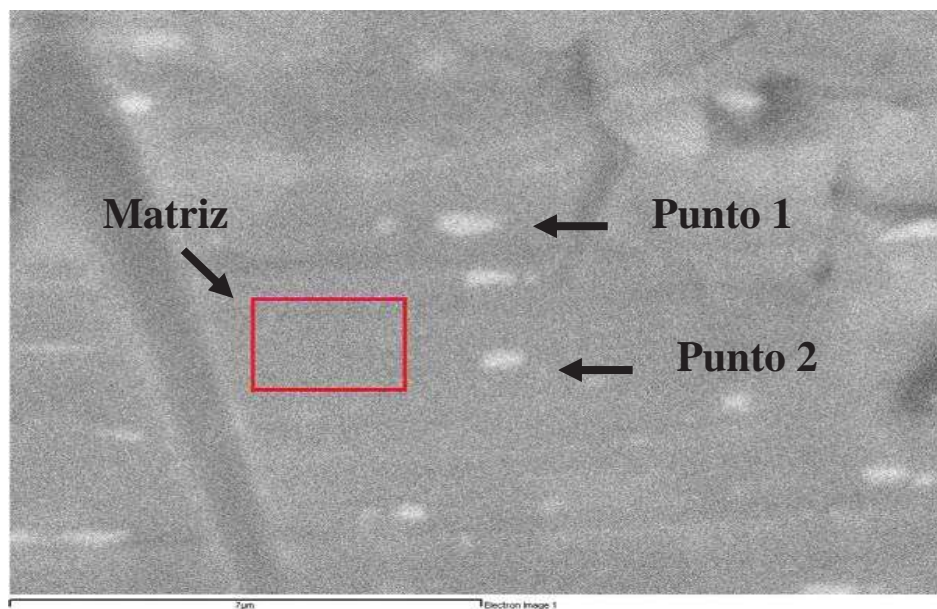


Figura 3.1. Imagen de MEB de la lámina de Aluminio.

Tabla 3.1. Microanálisis punto 1.

Elemento	% Peso	% Atómico
C K	17.74 (0)	32.53
O K	2.33 (2.83)	3.20
Al K	77.00 (93.61)	62.84
Si K	0.69 (0.84)	0.54
Fe K	2.24 (2.72)	0.88
Total	100.00	100.00

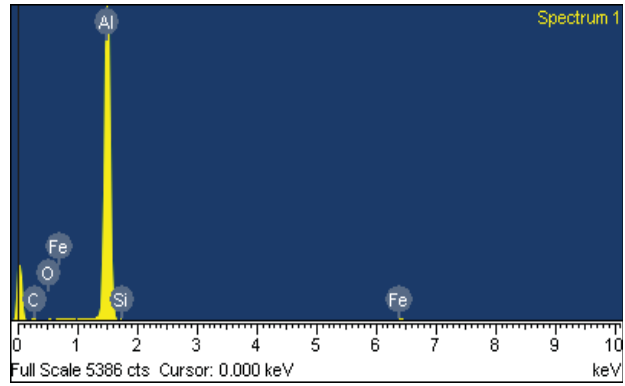


Figura 3.2. Espectro de EDX punto 1.

Tabla 3.2. Microanálisis punto 2.

Elemento	% Peso	% Atómico
C	19.29 (0)	35.25
Al	77.94 (96.57)	63.40
Si	0.67 (0.83)	0.53
Fe	2.10 (2.60)	0.82
Total	100.00	100.00

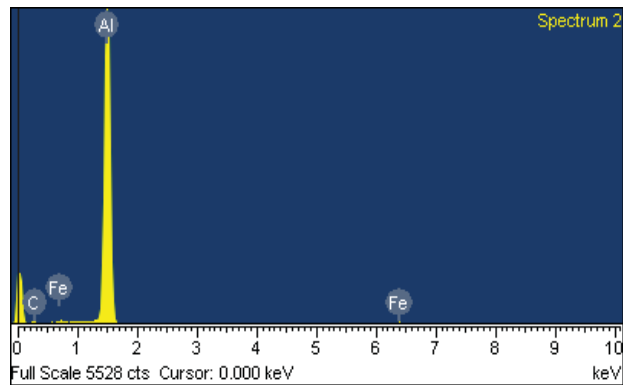


Figura 3.3. Espectro de EDX punto 2.

Como se observa en la tabla 3.2 hay una mayor concentración de aluminio 96.57 %, seguido de un 2.60 % de hierro y por último una pequeña porción de silicio 0.83 % sin tomar en cuenta el contenido de C. El alto contenido de carbono es debido a que las muestras son colocadas sobre una cinta adhesiva conductora de carbón colocada para unir la muestra con el porta muestra. Por su parte la matriz está compuesta principalmente de aluminio y oxígeno, como se muestra en la tabla 3.3 donde se dan los porcentajes de composición.

Tabla 3.3. Microanálisis Matriz lámina de aluminio.

Elemento	Zona 1		Zona 2	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
Al K	97.68	96.15	95.34	92.40
O K	2.32	3.85	4.66	7.60
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

El análisis de la matriz (tabla 3.3) proporciona datos de una composición del 97.68 % en aluminio y la presencia de oxígeno en un 2.32 %, lo cual es debido a que la superficie de la lamina de aluminio se encuentra oxidada, por lo cual se realiza un lavado de la superficie con NaOH para limpiar el aluminio de impurezas (ver sección 2.2.2).

En la figura 3.4 se ve una imagen de microscopia electrónica de barrido donde se observa que la lata de aluminio, presenta también impurezas metálicas aleatorias (puntos 1, 2 y 3) en la superficie de la matriz los cuales están constituidos según el microanálisis por EDX (figuras 3.5, 3.6 y 3.7), de manganeso, magnesio, hierro y aluminio (tablas 3.4, 3.5 y 3.6).

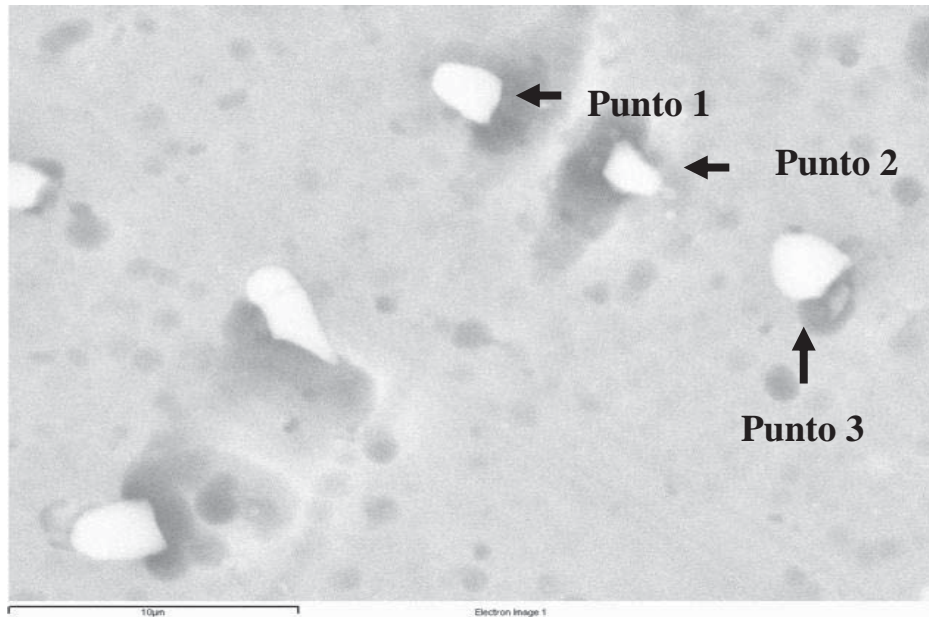


Figura 3.4. Imagen de MEB de la lata de Aluminio.

Tabla 3.4. Microanálisis punto 1.

Elemento	% Peso	% Atómico
C K	41.37 (0)	61.71
Mg K	9.35 (15.95)	6.89
Al K	45.39 (77.41)	30.14
Mn K	1.79 (3.05)	0.58
Fe K	2.11 (3.59)	0.68
Total	100.00	100.00

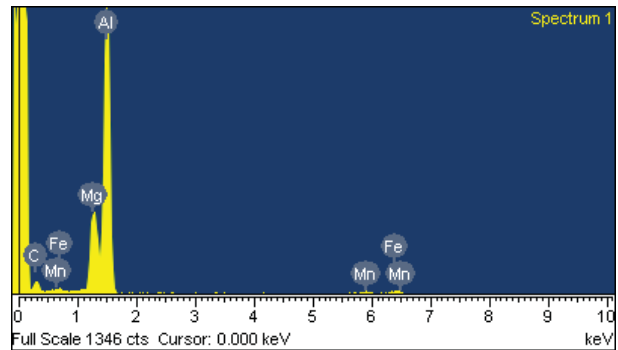


Figura 3.5. Espectro de EDX punto 1.

Tabla 3.5. Microanálisis punto 2.

Elemento	% Peso	% Atómico
C K	44.48 (0)	64.19
O K	5.85 (10.54)	6.34
Al K	42.29 (76.17)	27.17
Mn K	3.69 (6.64)	1.16
Fe K	3.69 (6.64)	1.15
Total	100.00	100.00

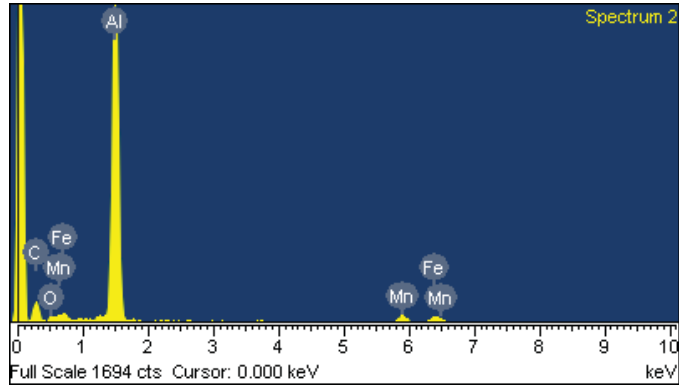


Figura 3.6. Espectro de EDX punto 2.

Tabla 3.6. Microanálisis punto 3.

Elemento	% Peso	% Atómico
C K	32.29 (0)	53.80
Mg K	0.42 (0.63)	0.35
Al K	56.65 (83.65)	420.1
Mn K	5.18 (7.65)	1.89
Fe K	5.47 (8.07)	1.96
Total	100.00	100.00

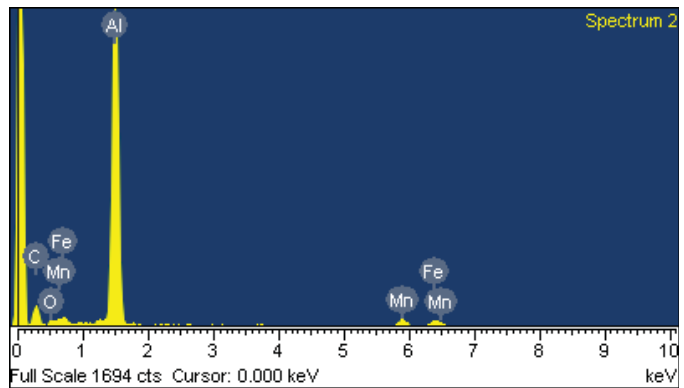


Figura 3.7. Espectro de EDX punto 3.

Como se observa en la tabla 3.6, hay una mayor concentración de aluminio 83.65% en su mayoría, seguido de un 8.07 % de hierro, un 7.65 % de manganeso y por ultimo una pequeña porción de magnesio 0.63 %, sin tomar en cuenta el contenido de carbono.

A diferencia de la lámina de aluminio, los microanálisis de la lata de aluminio, muestran la ausencia de silicio y una mayor proporción de impurezas de hierro, de manganeso y magnesio, con respecto a la cantidad encontrada en la lámina de aluminio

Por su parte la matriz esta compuesta principalmente de aluminio, el microanálisis proporciona datos de una composición aproximada del 97 % en aluminio como se aprecia en la tabla 3.7 y mayor contenido de impurezas a diferencia de la lámina de aluminio.

Tabla 3.7. Microanálisis Matriz lata de aluminio.

Elemento	Zona 1		Zona 2	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
C K	11.00 (0)	21.77	6.92 (0)	14.51
Mg K	1.22 (1.37)	1.20	1.44 (1.56)	1.49
Al K	87.13 (97.90)	76.75	88.88 (96.49)	82.96
Mn K	0.65 (0.73)	0.28	0.95 (1.04)	0.44
Fe K	-	-	0.83 (0.91)	0.38
Ag K	-	-	0.97	0.23
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

En tabla 3.8 vemos en resumen, que las impurezas principales encontradas en el punto 1 y 2 son de silicio y hierro (0.84 y 2.72 % respectivamente) según el microanálisis por EDX en la lámina de aluminio, de hierro, magnesio y manganeso (3.59, 15.95 y 3.05 % respectivamente) en lata de aluminio utilizados como materia prima; las cuales pueden ser debidas al proceso de laminado y no concretamente de la aleación de aluminio.

Al realizar y observar el análisis de la matriz vemos, que las diferencias entre estas dos materias primas (aleaciones) es la presencia de silicio (0.84 %) en la lámina y de hierro, magnesio y manganeso (0.91, 1.56 y 1.04 respectivamente) para la lata de aluminio lo cual nos indica que efectivamente la lámina de aluminio es una materia más pura en contenido de Al.

La presencia de impurezas de Fe, Mg y Mn en mayor proporción en lata de aluminio hace posible que éstas se puedan encontrar en los polvos sintetizados, ya que es factible que también estos metales se solubilicen y formen también la sal de formiato correspondiente para cada metal.

Tabla 3.8. Comparación de las impurezas encontradas en las dos materias primas (sin tomar en cuenta el contenido de carbono).

Muestra	Punto	% Peso					
		Al	Fe	Si	Mn	Mg	O
Lámina Al	1	93.61	2.72	0.84	-	-	2.83
	2	96.57	2.60	0.83	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-
Lámina Al Matriz	1	97.68	-	-	-	-	2.32
	2	95.34	-	-	-	-	4.66
Lata Al	1	77.41	3.59	-	3.05	15.95	-
	2	76.17	6.64	-	6.64	-	10.54
	3	8.35	8.07	-	7.65	0.63	-
Lata Al Matriz	1	97.90	-	-	0.73	1.37	-
	2	96.49	0.91	-	1.04	1.56	-

Los resultados de las muestras preparadas por un método de adelgazamiento químico hasta obtener un espesor muy delgado para el estudio por MET son mostrados a continuación. La disolución de ácido nítrico HNO₃ concentrado al 50 % con agua desionizada propicio un adelgazamiento de 0.0018 mm/min para la lámina de aluminio, en la imagen de MET (figura 3.8) se puede observa el espesor obtenido en un periodo de 10 horas, el cual es muy delgado.

En la figura 3.8 se observa la presencia de impurezas metálicas de Co, Fe, Mn, V y Si distribuidas aleatoriamente en la matriz de la lámina según el microanálisis realizado por EDX (figura 3.9). Este microanálisis es más puntual de ahí que la sensibilidad, de cómo resultado la obtención de señales de muchos más elementos presentes como impurezas en menor proporción dentro de lámina analizada.

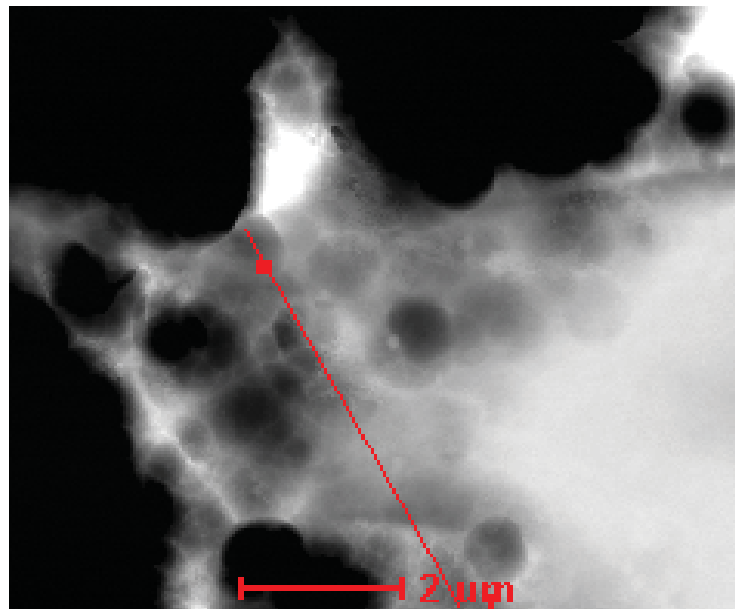


Figura 3.8. Imagen de MET para la lámina de aluminio adelgazada químicamente con HNO_3 .

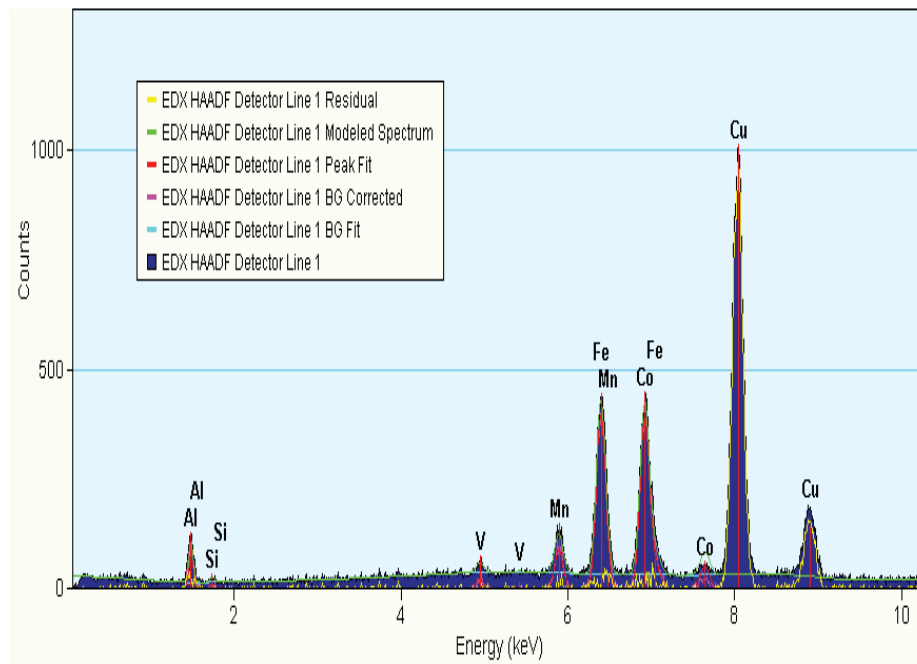


Figura 3.9. Espectro de EDX de la lámina de aluminio adelgazada químicamente.

3.1.2 Síntesis del formiato de aluminio $\text{Al}(\text{HCOO})_3$

La disolución del aluminio en el proceso de síntesis del formiato de aluminio, da como resultado una solución blancuzca grisácea, la cual al ser sedimentada se torna a un color blancuzco, dejando en el fondo las impurezas metálicas, que principalmente son de aluminio sin reaccionar. La solución blancuzca es separada de las impurezas y del aluminio por medio de decantación.

Las diferentes relaciones estequiométricas molares utilizadas no presentaron gran diferencia en el porcentaje de rendimiento obtenido para cada reacción. Las relaciones 1:3, 2.25 y 1.5 propiciaron un rendimiento experimental del 43, 41.5 y 41 % respectivamente de los aglomerados blancos obtenidos de la sal secada por pulverización. Esto puede ser debido a que el proceso de catálisis llevado en la superficie sufre una pasivación y no permite una disolución mayor del aluminio. Por consiguiente en la relación 1:1.5 que deja como reactivo limitante al ácido fórmico en menor proporción, da mayor porcentaje de rendimiento ya que no hay pérdidas en exceso del ácido fórmico utilizado. Lo que conlleva a un porcentaje de rendimiento experimental del 82 % con respecto al porcentaje teórico esperado (sin tomar en cuenta las pérdidas por trasegado o por el mismo proceso de secado). Otro aspecto importante es que la reacción se llevo a cabo en un lapso de ≈ 4 horas, donde ya no se observaba efervescencia en el medio de reacción. Con el fin de aumentar el rendimiento de la reacción se hizo un calentamiento de la solución a ≈ 60 °C hasta observar poca efervescencia.

Observaciones y recomendaciones durante el proceso de síntesis:

- Debido a que la reacción es exotérmica y muy efervescente la adición del ácido para la disolución de la amalgama Al-Hg, debe ser lenta, con agitación y con un control de la temperatura, lo cual se logra teniendo el vaso de precipitados sumergido en un baño de agua, ya que un aumento descontrolado de la temperatura del medio de reacción propicia una reacción difícil de controlar, debido a la gran efervescencia y liberación de calor en la disolución del aluminio.

- Con el fin de aumentar el rendimiento de la reacción se recomienda hacer un calentamiento de la solución a $\approx 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta que se observe muy poca efervescencia (etapa final de la reacción), con el fin de evitar un descontrol en la reacción como se menciono anteriormente.

3.1.3. Caracterización del formiato de aluminio $\text{Al}(\text{HCOO})_3$

En esta etapa se realizó la caracterización del $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ cristalizado mediante precipitación y secado por aspersión para ambas materias primas. Los espectros de IR obtenidos fueron similares, pero con mayor definición para el formiato cristalizado, en la región de las bandas características de absorción del grupo carbonilo ($1000 - 1500\text{ cm}^{-1}$), lo cual indica que el formiato de aluminio secado por pulverización presenta menor cristalinidad.

En la figura 3.10 se observan las principales bandas de absorción de los grupos funcionales presentes en el formiato de aluminio. La banda de absorción del grupo $-\text{OH}$ ($\approx 3500\text{ cm}^{-1}$) es debida a que la sal puede estar parcialmente hidratada como resultado del proceso de cristalización y secado, pero al realizar el análisis termogravimétrico revela que la sal no contiene moléculas de agua dentro de su estructura, ya que los porcentajes de pérdida de peso por descomposición de la sal son debidos a la descarboxilación del precursor.

En la tabla 3.9 podemos observar que las principales bandas características de absorción a $1620, 1400$ y 1375 cm^{-1} , para el grupo carbonilo caen en la región para un enlace bidentado con el Al, estructura del “tipo a” (ver Figura 3.11 y 3.12) como se ha reportado en la literatura (Nota: el “tipo b” presenta absorción a $1680-1640$ y $1610-1570\text{ cm}^{-1}$) [12, 59,60].

Tabla 3.9. Bandas IR del $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$.

Compuesto	ν (O-H)	ν (C-H)	ν_{as} (OCO)	$\nu_{\text{as,def}}$ (OCO)	ν_{s} (OCO)	ν_{def} (C-H)	$\nu_{\text{s,def}}$ (OCO)
$\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$	3600– 2300	2907	1620	1400	1375	1080	800

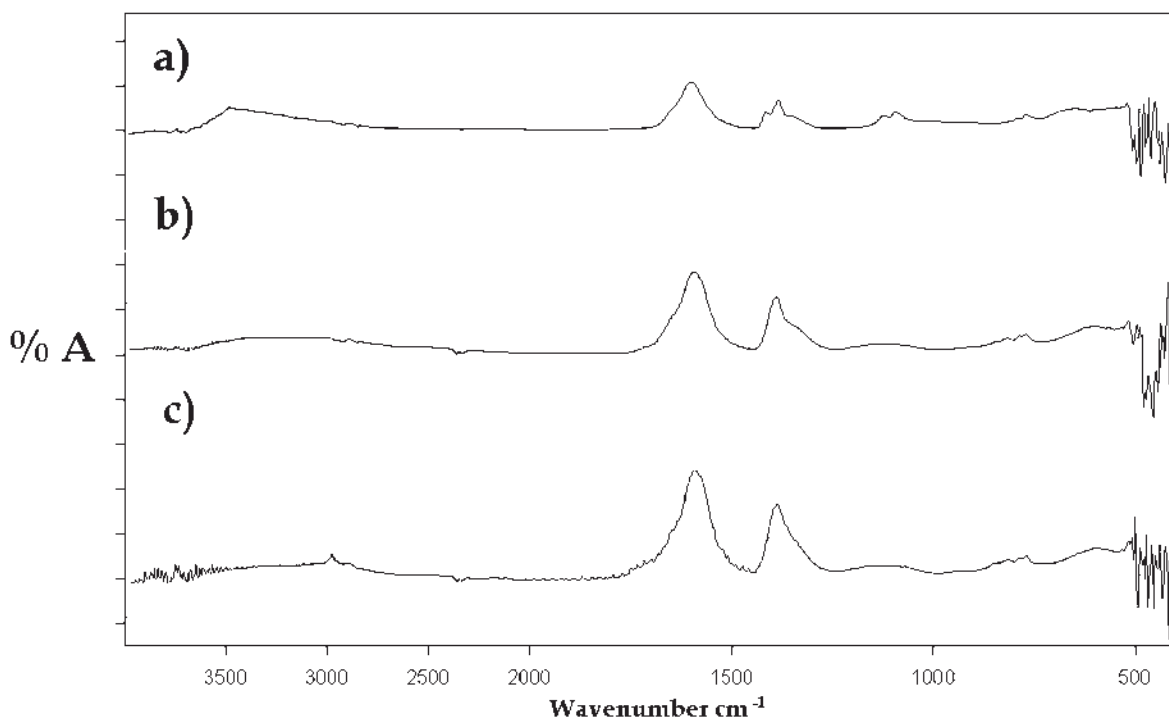


Figura 3.10. Espectros de IR por ATR de $Al(O_2CH)_3$: a) cristalizado, b) lámina y c) lata (b y c son secados por pulverización).

En los espectros anteriores no se pueden distinguir la presencia de los carboxilatos de Si, Fe, Mg y Mn ya que si estos están, presentan las mismas bandas de absorción para el grupo carbonilo.

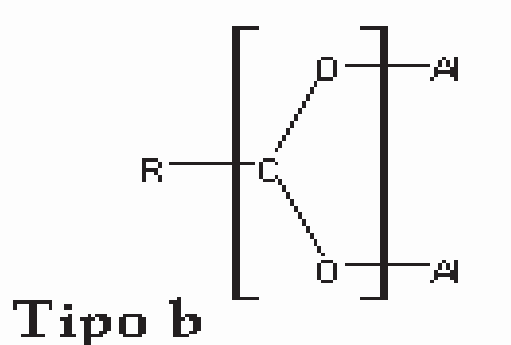
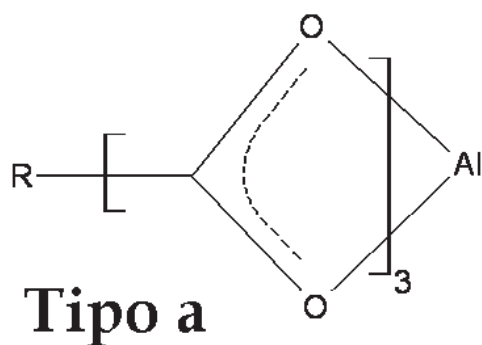


Figura 3.11. Estructura tipo a.

Figura 3.12. Estructura tipo b.

Con la utilización de Resonancia Magnética Nuclear RMN de ^1H y ^{13}C , se logró corroborar que los espectros ^1H y ^{13}C son los correspondientes también para una estructura “tipo a” de coordinación ortorrómbica. En la figura 3.13 y 3.14 podemos ver los desplazamientos correspondientes de ^1H , ^{13}C a 8.32 y 169.73 respectivamente (tabla 3.10). Estos desplazamientos son a mayor campo que la estructura del tipo b (^1H 8.2 y ^{13}C 166 ppm respectivamente) debido a que la molécula presenta un mayor apantallamiento.

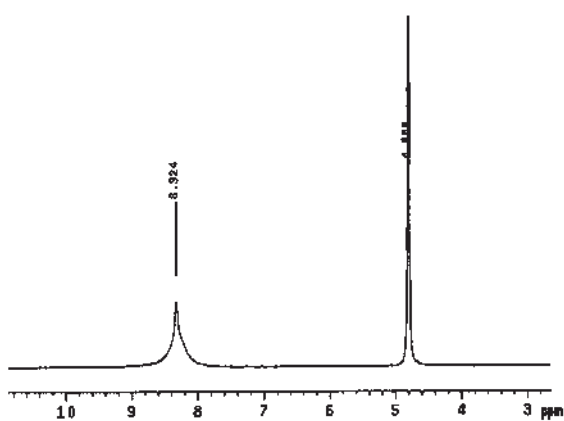


Figura 3.13. Espectro RMN ^1H .

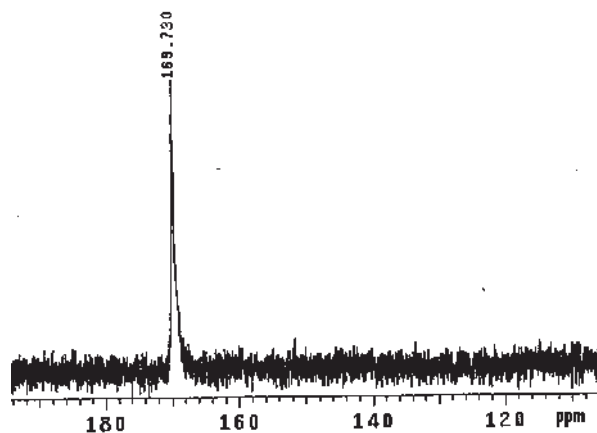


Figura 3.14. Espectro RMN ^{13}C

Tabla 3.10. Desplazamientos químicos de RMN.

Núcleo	Desplazamiento (ppm)
^1H	8.32
^{13}C	169.73

En base a los resultados obtenidos de una estructura ortorrómbica para el formiato de aluminio, se muestra en la figura 3.15 el modelo de optimización de geometría y aproximación de estructura molecular, con un mínimo de energía usando cálculos semi-empíricos mediante el programa espartan Pro. Podemos observar al átomo de Aluminio (color morado) con una coordinación de seis unido a los átomos de oxígeno (color rojo) de las moléculas del anión carboxilato que forman tres enlaces bidentados.

El carbón (color gris) al igual que los oxígenos tiene una hibridación sp^2 para lograr la mejor estabilización estructural del formiato de aluminio. El átomo de hidrógeno (color blanco) unido al carbono se observa en las esquinas de la molécula del formiato de aluminio.

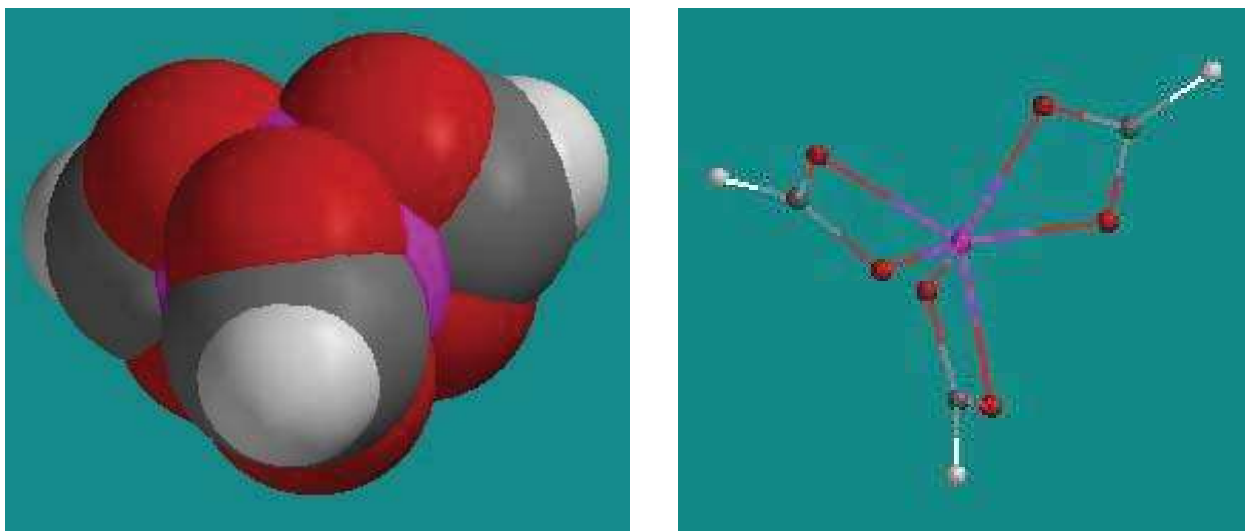


Figura 3.15. Estructura Ortorrómica del formiato de Aluminio (modelos: izquierda densidad atómica y derecha puntos y líneas).

En la figura 3.16 se muestran los picos correspondientes a la difracción de la celda cúbica correspondiente del formiato de aluminio cristalizado y concuerda con el difractograma ya reportado en la literatura por Chaplygina et al [11].

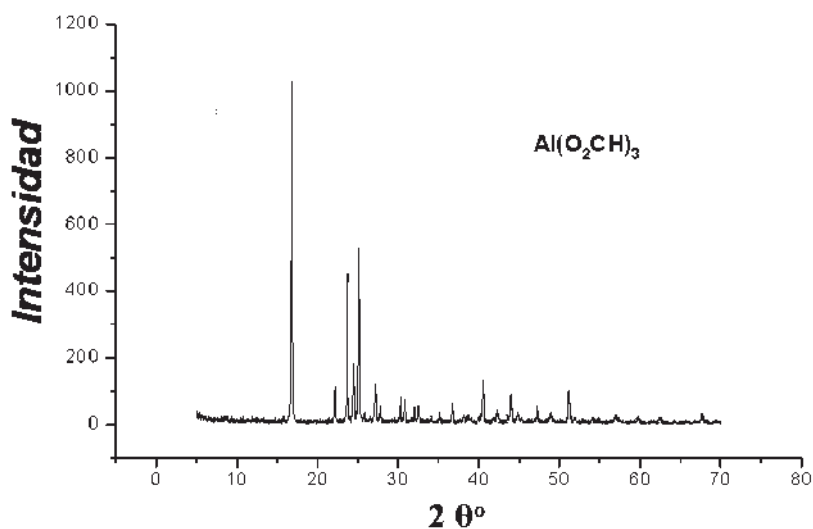


Figura 3.16. Difractograma del $Al(O_2CH)_3$ cristalizado (JCPDS file Card No. 38-05839).

Los patrones de difracción de la figura 3.17 muestra que los aglomerados obtenidos por el secado por pulverización son menos cristalinos, lo cual es debido que el proceso es tan rápido lo cual no permite una buena cristalización de la sal. Lo cual concuerda con el espectro de infrarrojo analizado anteriormente donde se observa menor cristalinidad del precursor.

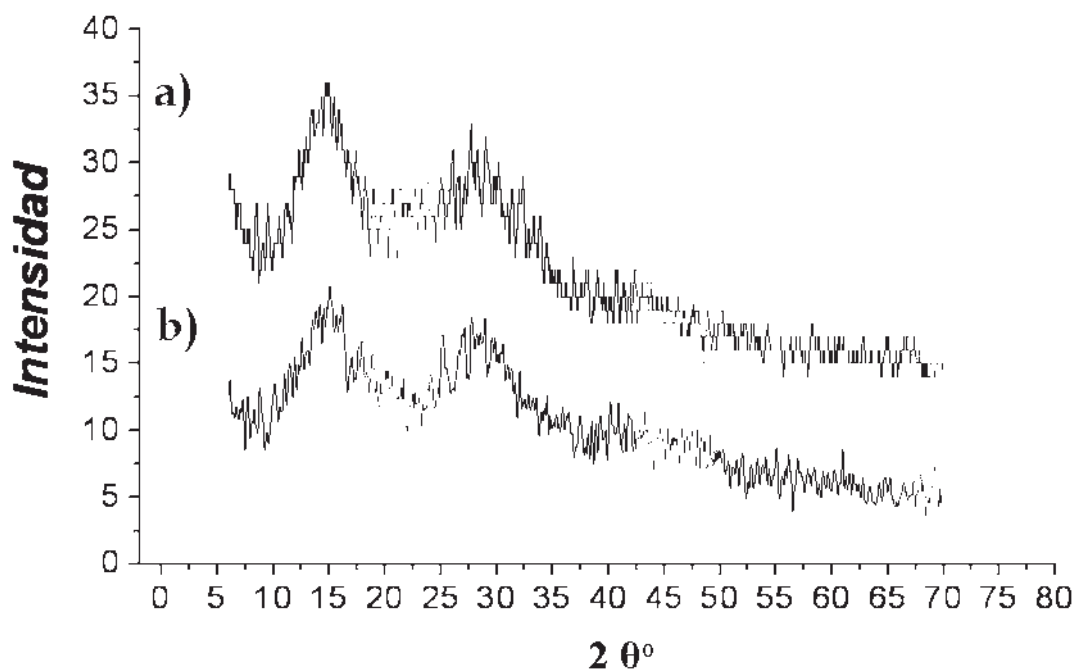


Figura 3.17. Difractograma del $Al(O_2CH)_3$ obtenido por spray dryer de:
a) lámina y b) lata de aluminio.

En los difractogramas anteriores no se puede distinguir la presencia de carboxilatos de silicio, hierro, magnesio o manganeso, y a su vez tampoco se observa la presencia de estos elementos en forma metálica.

Por Microscopia electrónica de barrido se observa la morfología de los cristales del formiato de aluminio, donde se aprecia su hábito cristalino punta de flecha y el tamaño de los mismos con un rango de 1.5 a 2 μm (figura 3.18).

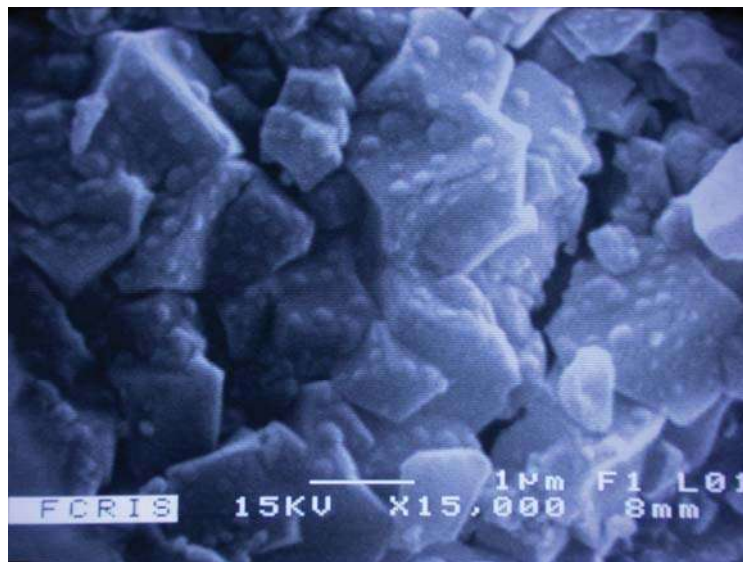


Figura 3.18. Imagen de MEB del $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$ cristalizado.

En la figura 3.19, se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de los aglomerados obtenidos por el proceso de secado, en la que se puede observar que estos en su mayor parte son esféricos, esta morfología es característica de polvos obtenidos en secado por pulverización. Los aglomerados en forma de donas se producen cuando algunas gotas formadas tienen espacios al formarse la esfera y al producirse la transferencia de masa tienden a colapsar obteniéndose esas morfologías.

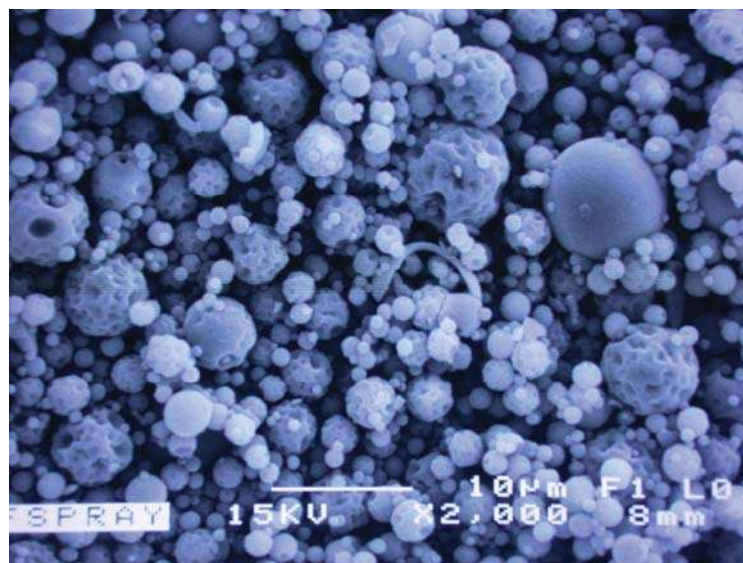


Figura 3.19. Imagen de MEB del $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$ secado por pulverización.

Los resultados obtenidos del microanálisis por Microscopia electrónica de barrido por EDX se muestran a continuación:

En la figura 3.20 se muestra la zona microanalizada en una imagen de microscopia electrónica de barrido donde se observa que el formiato de aluminio sintetizado a partir de la lámina de aluminio, no presenta impurezas metálicas según el microanálisis por EDX (figura 3.21). Como se observa en la tabla 3.11 los aglomerados solo están compuestos de aluminio, carbono y oxígeno en la relación porcentual correspondiente a su composición química (relación atómica Al:C:O es de 1:3:6 respectivamente).

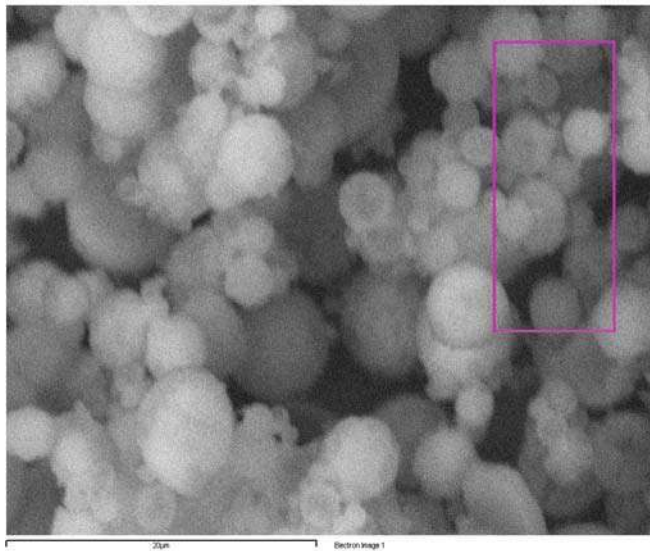


Figura 3.20. Imagen de MEB del Microanálisis $Al(O_2CH)_3$ a partir de la lámina aluminio.

Tabla 3.11. Microanálisis del $Al(HCOO)_3$ a partir de la lámina aluminio.

Elemento	% Peso	% Atómico
C K	23.93	31.49
O K	59.58	58.85
Al K	16.49	9.66
Total	100.00	100.00

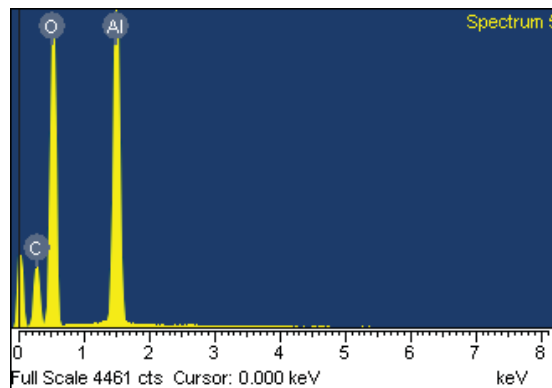


Figura 3.21. Espectro de EDX (zona analizada).

En la figura 3.22 se ve la zona microanalizada en una imagen de microscopía electrónica de barrido donde se observa que el formiato de aluminio sintetizado a partir de las latas de aluminio, presenta impurezas metálicas de magnesio según el microanálisis por EDX figura (3.23). En la tabla 3.12 se muestran los porcentajes de aluminio, carbono, magnesio y oxígeno.

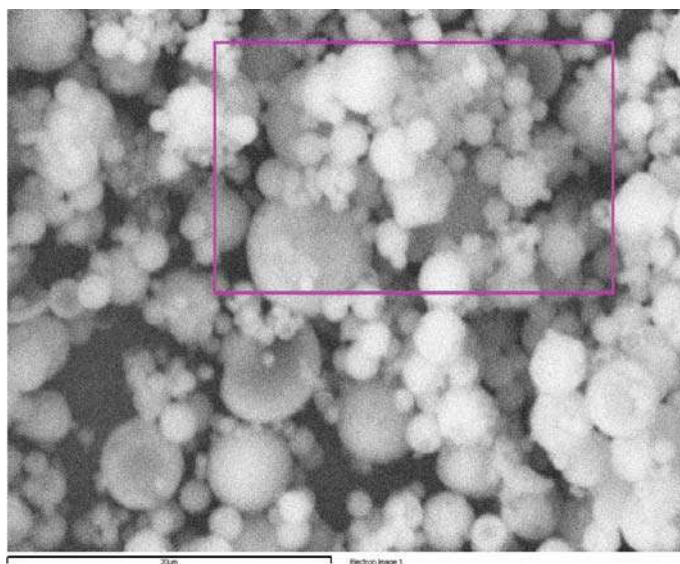


Figura 3.22. Imagen de MEB del Microanálisis $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$ a partir de latas de aluminio.

Tabla 3.12. Microanálisis $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ a partir de latas de aluminio.

Elemento	% Peso	% Atómico
C K	17.52	23.81
O K	63.27	64.56
Mg K	0.21	0.14
Al K	19.00	11.50
Total	100.00	100.00

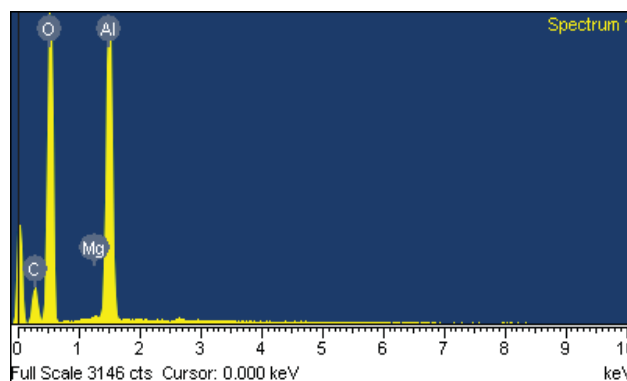


Figura 3.23. Espectro de EDX (zona analizada).

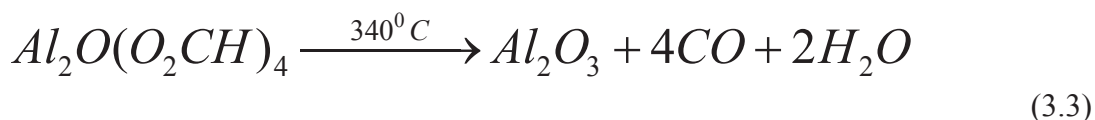
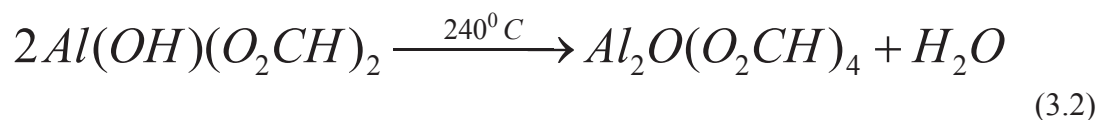
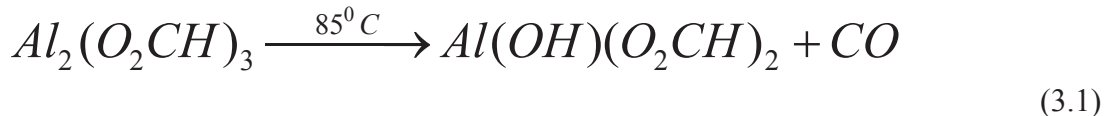
El análisis de los dos formiatos muestra, que hay una gran diferencia entre los aglomerados obtenidos de las dos materias primas. La presencia de magnesio (0.21 %) para el $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$ de la lata de aluminio nos indica que efectivamente la lámina de aluminio nos lleva a la obtención de un precursor mas puro.

3.2. Características de los productos obtenidos.

3.2.1. Análisis térmico de la descomposición del $Al(HCOO)_3$ y caracterización de fases involucradas.

En la figura 3.24 se muestran los resultados del análisis termogravimétrico, donde se observan las curvas para el formiato obtenido a partir de la lámina y de lata de aluminio. Se muestran tres regiones de pérdida de peso, con un total de peso perdido final del 68.13 % el cual es comparado con el porcentaje teórico de 68.52 % para el formiato de aluminio. La diferencia de peso es debida a la presencia de carbón residual en la muestra calcinada.

Las pérdidas de peso se atribuyen a la pérdida de monóxido de carbono y agua. Como se aprecia en las reacciones 3.1, 3.2 y 3.3 de la primera etapa de descomposición del formiato de aluminio en la formación de alumina amorfa.



Los resultados del análisis termogravimétrico de la figura 3.24, hacen notar que no hay gran diferencia en las tres regiones de pérdida de peso, llegando a un total de peso perdido final del 68.13 % para los dos precursores sintetizados. En el caso particular de los aglomerados obtenidos de las latas de aluminio que tiene la presencia de Mg (0.21 %) como impureza se ve que no tiene ningún rol en la descomposición de dicho precursor.

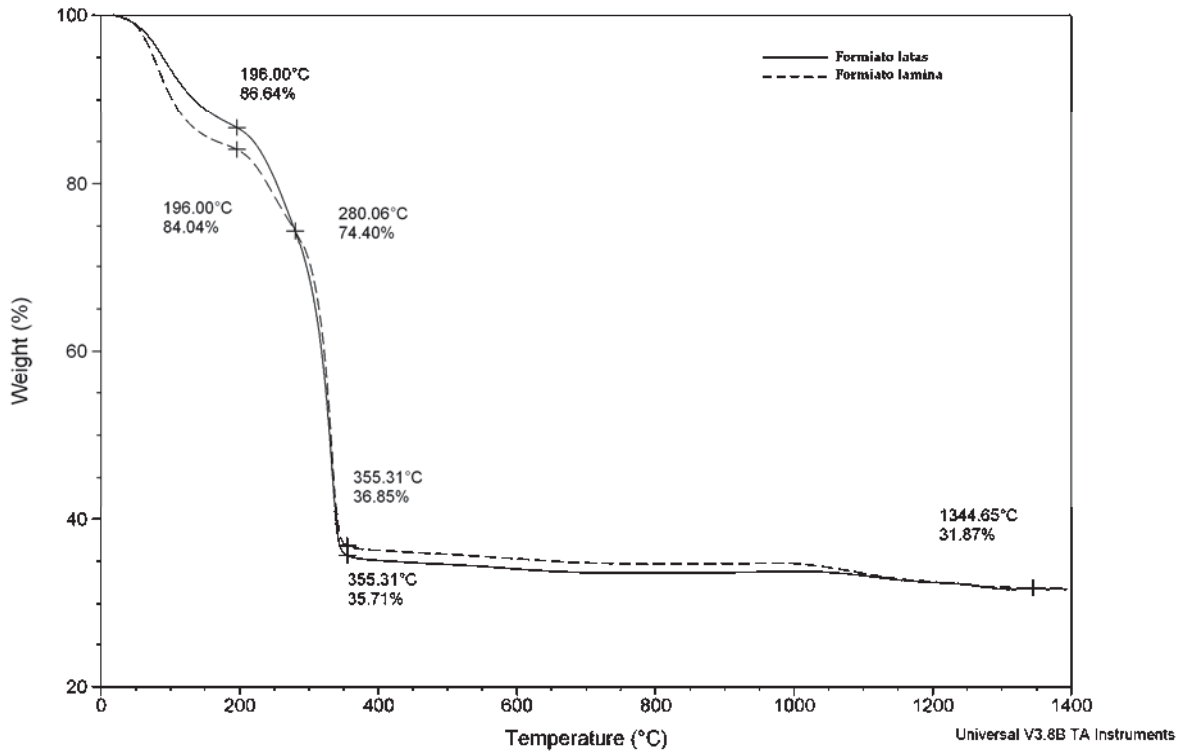


Figura 3.24. TGA de Al(O₂CH)₃ corrido en atmósfera de nitrógeno 100 cm³/min.

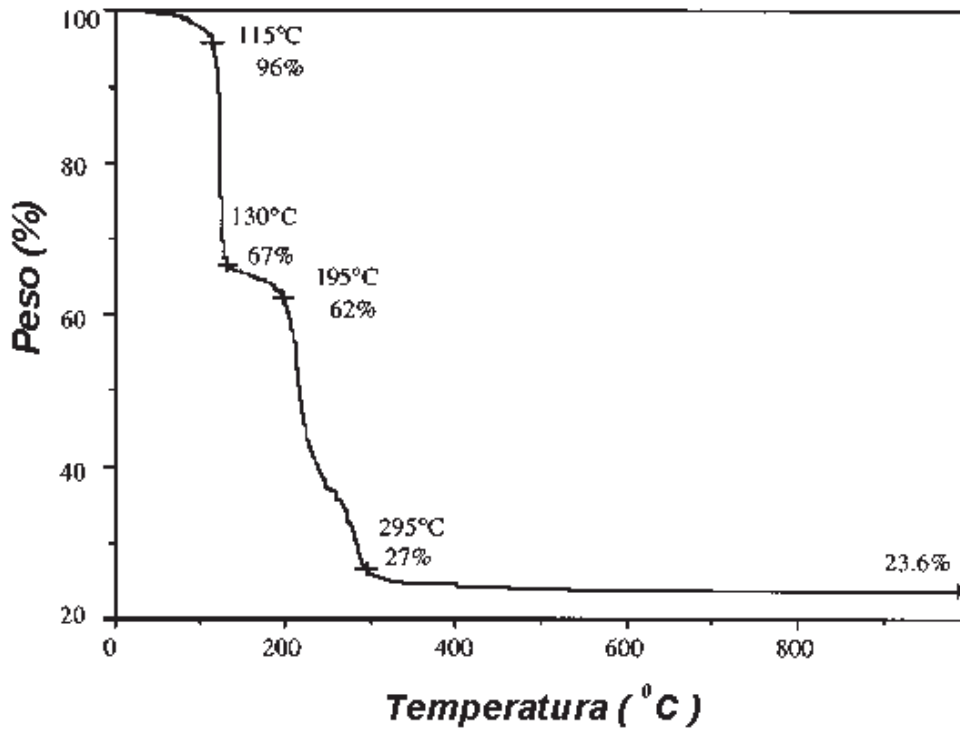
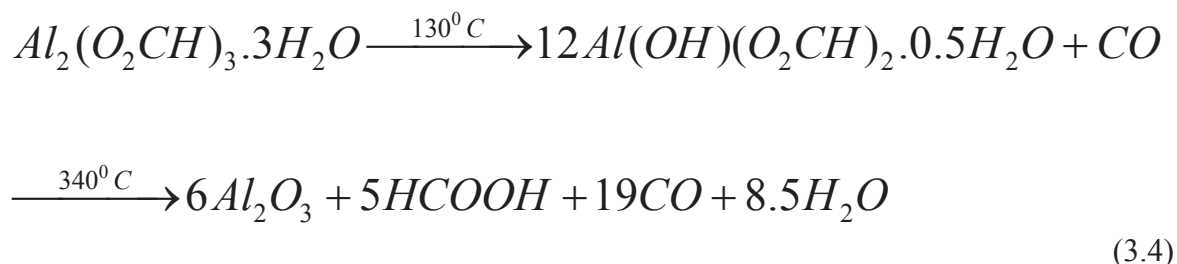


Figura 3.25. TGA de Al(O₂CH)₃.3H₂O corrido en atmósfera de nitrógeno-aire de 40 y 60 cm³/min [8].

La figura 3.25, se observan los resultados del análisis termogravimétrico de $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenido por Y.Lui et al. [8], donde se observan cuatro regiones de pérdida de peso, con total de peso perdido final del 76.4 % el cual es mismo porcentaje teórico para la descomposición formiato de aluminio trihidratado, a diferencia del sintetizado en este trabajo el cual no se encuentra hidratado. Las pérdidas de peso se atribuyen a la pérdida de ácido fórmico, monóxido de carbono y agua, como se aprecia en la reacción (3.4).



La pérdida de peso del formiato trihidratado, a temperaturas menores que los formiatos sintetizados a partir de lata y de lámina, confirman que el precursor formado no presenta en su estructura moléculas de agua.

En la figura 3.26, se observan los termogramas correspondientes al análisis térmico diferencial y de calorimetría diferencial de barrido, de los formiatos sintetizados a partir de lata y de lámina; donde se aprecian que las transformaciones del $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$ se realizan en dos etapas claramente diferenciadas, la primera etapa corresponde a la descomposición del formiato de aluminio, la cual es seguida por la transición a α -alúmina a 1100°C a partir de una fase amorfa. En la primera etapa de podemos observar los picos endotérmicos de descomposición del formiato de aluminio a 85, 240 y 340°C . A 85°C ocurre una descarboxilación del formiato de aluminio de acuerdo con la reacción 3.1, donde se forma la fase cristalina $\text{AlOH}(\text{O}_2\text{CH})_2$. A 240°C se lleva a cabo una reacción de deshidratación regida por la reacción 3.2 y a temperaturas $> 340^\circ\text{C}$ el precursor se transforma a alúmina amorfa según la reacción 3.3. Para la segunda etapa de transición a α -alúmina, en el termograma se observa un pico exotérmico a 945°C debido a la cristalización de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, seguido de un pico exotérmico a 1144°C de la transformación a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y por último un pico exotérmico a 1270°C correspondiente a la cristalización de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

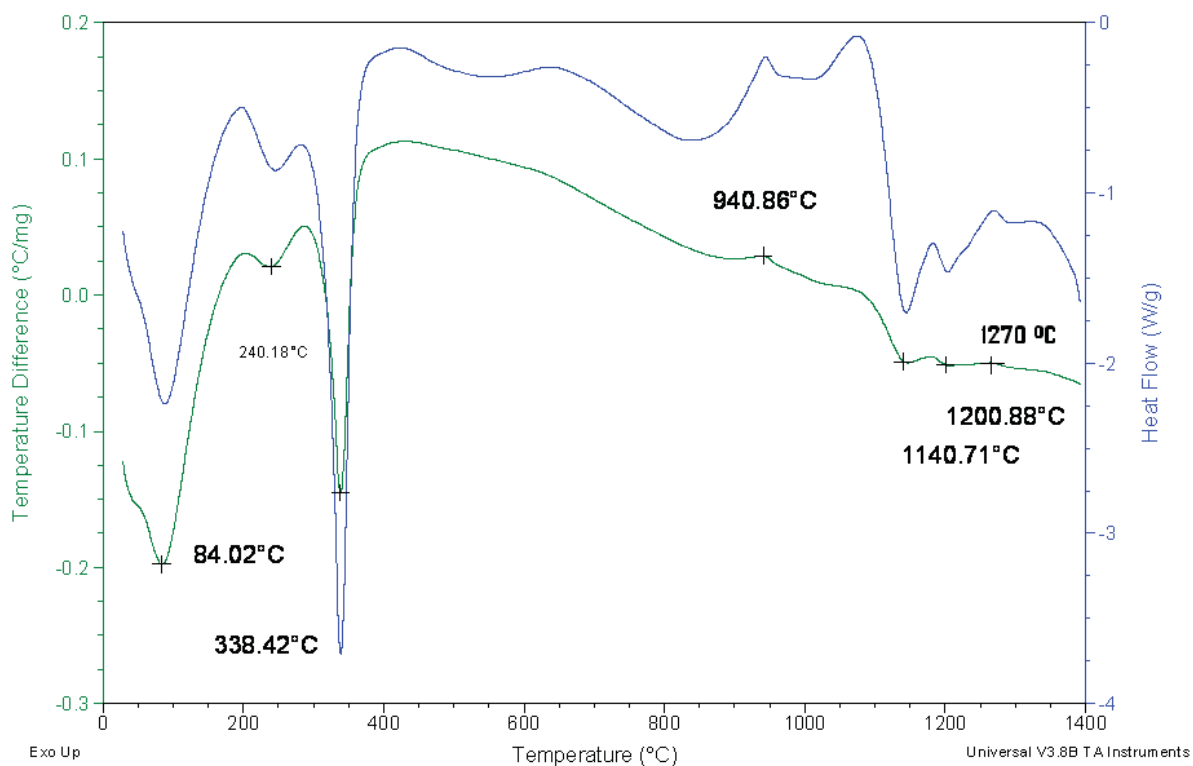


Figura 3.26. DSC y DTA de $Al(O_2CH)_3$ corrido en atmósfera de nitrógeno $100\text{ cm}^3/\text{min}$.

Los resultados de DTA son los mismos para los dos precursores sintetizados a partir de lata y de lámina de aluminio, donde no hay diferencia en las dos etapas de descomposición y de transición a α -alúmina del precursor metalorgánico sintetizado. En el caso particular para los aglomerados obtenidos de las latas de aluminio que tiene la presencia de Mg (0.21 %) como impureza se ve que no tiene ningún rol en la descomposición y la transformación a α - Al_2O_3 .

En la figura 3.27 se observa la diferencia notable del precursor hidratado y del obtenido en este trabajo y radica principalmente en los tres primeros picos endotérmicos de descomposición del $Al(O_2CH)_3 \cdot 3H_2O$ a 90, 155 y 270 $^{\circ}C$, lo cual es debido a las reacciones de deshidratación y descarboxilación involucradas en este proceso. La formación de la fase amorfa es a la misma temperatura 340 $^{\circ}C$, también hay una diferencia en cuanto a la cristalización de esta fase ya que para este precursor hidratado ocurre a una temperatura de 870 $^{\circ}C$, la formación de la fase α - Al_2O_3 ocurre aproximadamente a la misma temperatura (1120 $^{\circ}C$) con una variación de solo 20 $^{\circ}C$, la correspondiente cristalización de α - Al_2O_3 (1270 $^{\circ}C$) ocurre también a la misma temperatura.

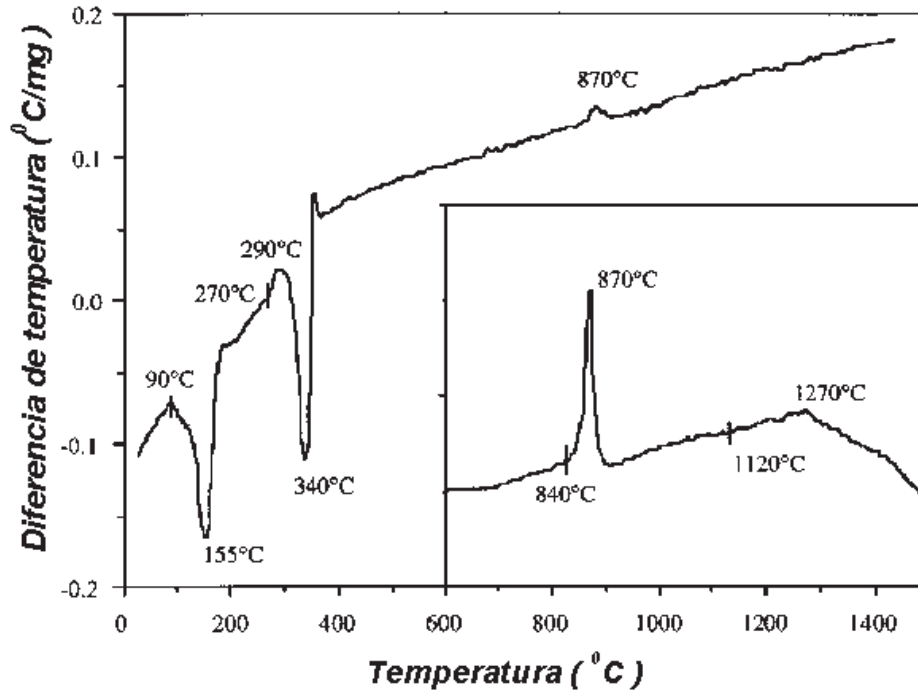


Figura 3.27. DTA de $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ corrido en atmósfera de aire $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ [8].

En la tabla 3.13 se muestran las entalpías encontradas mediante el programa Universal Anlysis 2000, para las etapas de descomposición y transición a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ del precursor metalorgánico sintetizado a partir de lámina y de latas aluminio, donde se aprecia un mayor valor de entalpia para la formación de la fase η a 940°C .

Tabla 3.13. Entalpías de transformación de fases del precursor metalorgánico $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$.

Fase	T °C	ΔH_t (J/g)
$\text{AlOH}(\text{O}_2\text{CH})_2$	84	553
$\text{Al}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_4$	240	65
Al_2O_3	340	582
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	940	635
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1100	282

Cada transición de fase encontrada por el análisis térmico de la sal metalorgánica; se analiza a continuación por espectroscopia infrarroja y Difracción de rayos X.

En la figura 3.28 y tabla 3.14 observamos las bandas de absorción de los espectros de infrarrojo para la primera etapa de descomposición del formiato de aluminio a alúmina amorfa. Donde se aprecia la desaparición de las principales bandas de absorción del grupo carbonilo para el $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$ con tipo de estructura del “tipo a” (discutidas anteriormente), para la formación de la fase cristalina $\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CH})_2$ (JCPDS File Card No. 37-771) a 85°C de acuerdo con en el difractograma de la figura 3.29.

El $\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CH})_2$ se caracteriza por presentar una banda de absorción a 3500 cm^{-1} correspondiente al grupo OH y de otra señal doble correspondiente al enlace C-H a 1120 y 1080 cm^{-1} . En la muestra calcinada a 240°C esta banda desaparece, lo cual concuerda con la desaparición de este grupo funcional, lo que conlleva a observar las mismas bandas de absorción del grupo carboxilato bidentado para la molécula de $\text{AlO}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$.

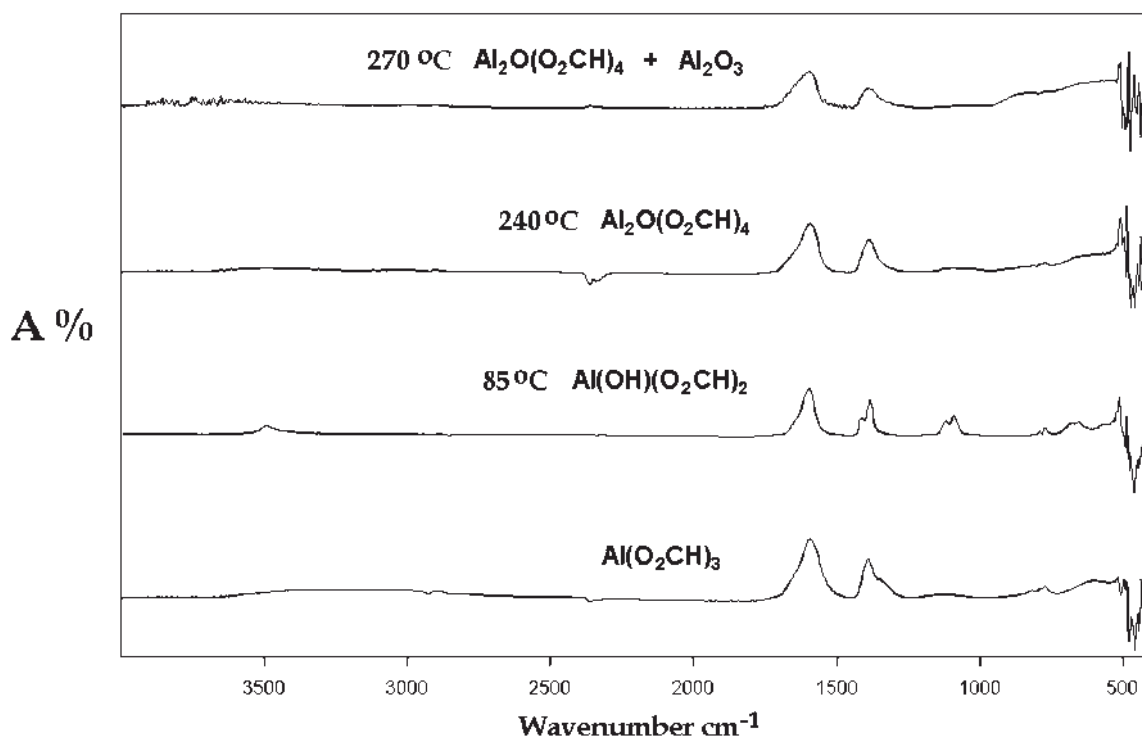


Figura 3.28. Espectros de IR de $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH}_3)$ calcinado a varias temperaturas (primera etapa de descomposición).

Tabla 3.14. Bandas de IR de la transformación de $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH}_3)$ a Al_2O_3 amorfa.

Compuesto	ν (O–H)	ν (C–H)	ν as (OCO)	ν as,def (OCO)	ν s (OCO)	ν def (C–H)	ν s,def (OCO)
$\text{Al}(\text{O}_2\text{CH}_3)_3$	3600– 2300	2907	1620	1400	1375	1080	800
$\text{AlOH}(\text{O}_2\text{CH}_2)_2$	3500	2930	1630, 1605	1428, 1417	1400, 1390	1120, 1080	800, 775
$\text{Al}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_4$	–	2900	1620– 1590	1400	1380	1080	780

A 270°C todavía se observan en el espectro de infrarrojo las bandas del grupo carboxilato aunado por una banda ancha de absorción a longitudes onda menores de 1000 cm^{-1} correspondiente a la Al_2O_3 amorfa lo cual se corrobora con el difractograma de la muestra a la misma temperatura calcinación mostrado en la figura 3.29.

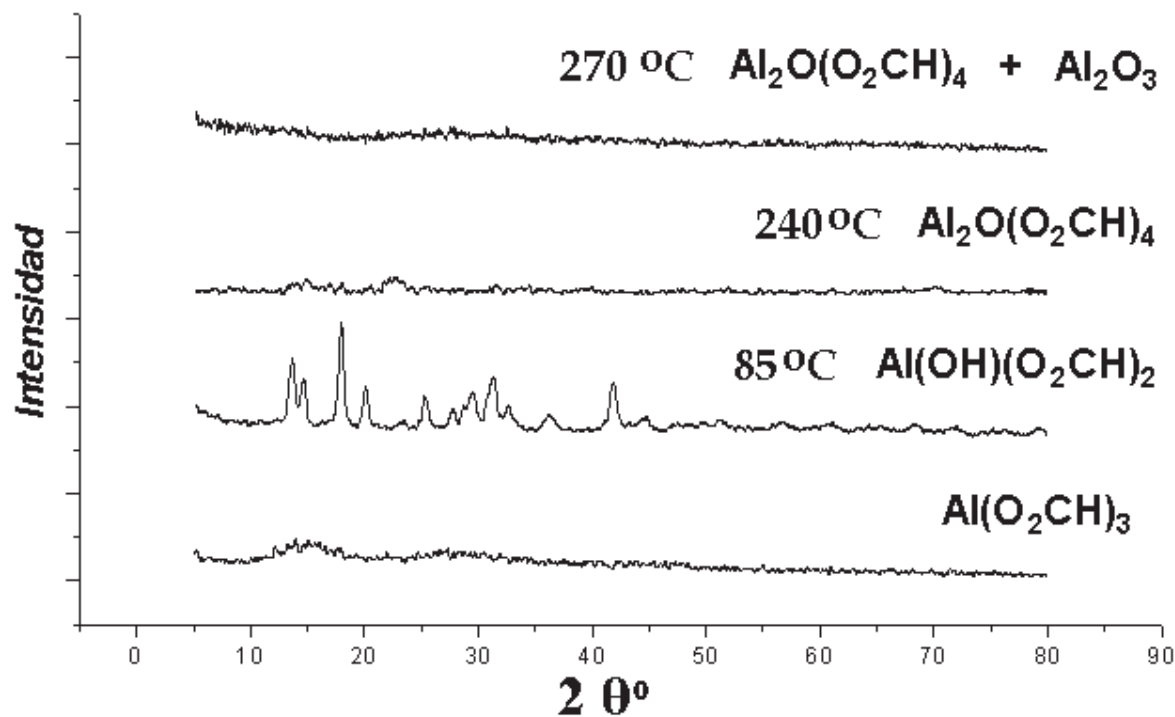


Figura 3.29. Difractogramas de $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH}_3)_3$ calcinado a varias temperaturas (primera etapa de descomposición).

En la figura 3.30 y 3.31 se observa la siguiente etapa de transición a α - Al_2O_3 . A $400\text{ }^\circ\text{C}$ se ve la desaparición de las bandas de absorción del grupo carboxilato y la aparición de nuevas bandas de absorción a 530 y 502 cm^{-1} para Al_2O_3 amorfa. A $1000\text{ }^\circ\text{C}$ hay dos señales a 518 y 510 cm^{-1} debidas a la formación de η - Al_2O_3 (JCPDS File Card No. 4-185) y finalmente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ se observan los picos característicos a 640 , 567 y 495 cm^{-1} para la fase cristalina de α - Al_2O_3 (JCPDS File Card No. 10-0173).

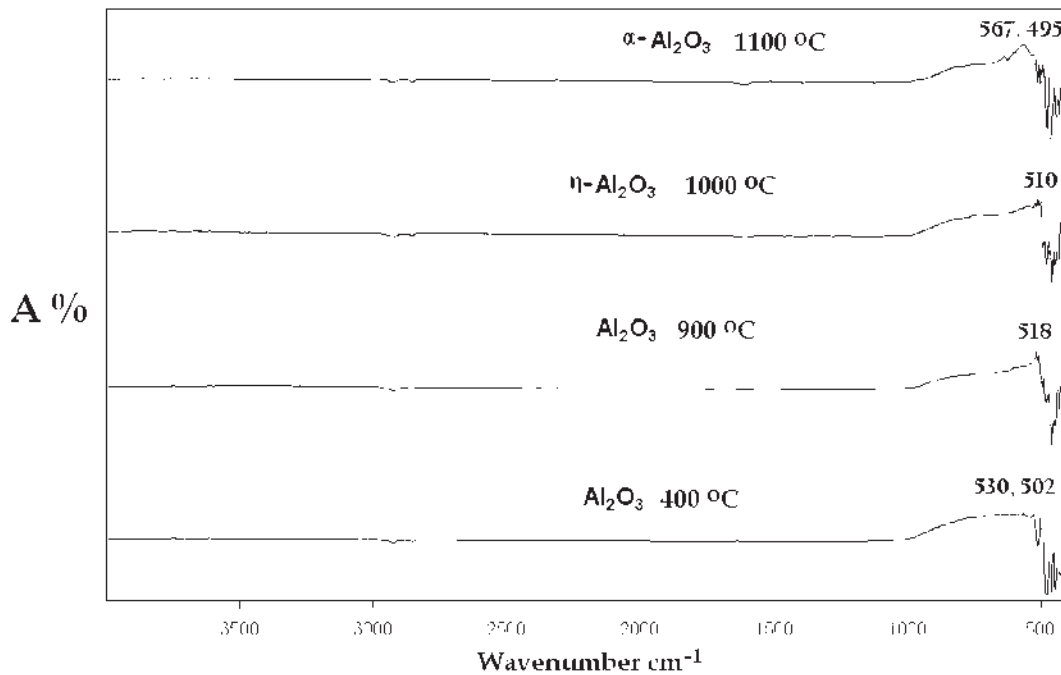


Figura 3.30. Espectros de IR de $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH}_3)$ calcinado a varias temperaturas (segunda etapa transición a α - Al_2O_3).

En el caso particular para los aglomerados obtenidos de las latas de aluminio que tiene la presencia de Mg (0.21 %) como impureza se ve que no tiene ningún rol en la descomposición y la transformación a α - Al_2O_3 . A su vez por los análisis de infrarrojo y difracción de rayos X no se detecto ninguna fase adicional a la α - Al_2O_3 , en el producto calcinado a estas temperaturas, donde posiblemente se podría formar una espinela con las impurezas de Fe y Mg.

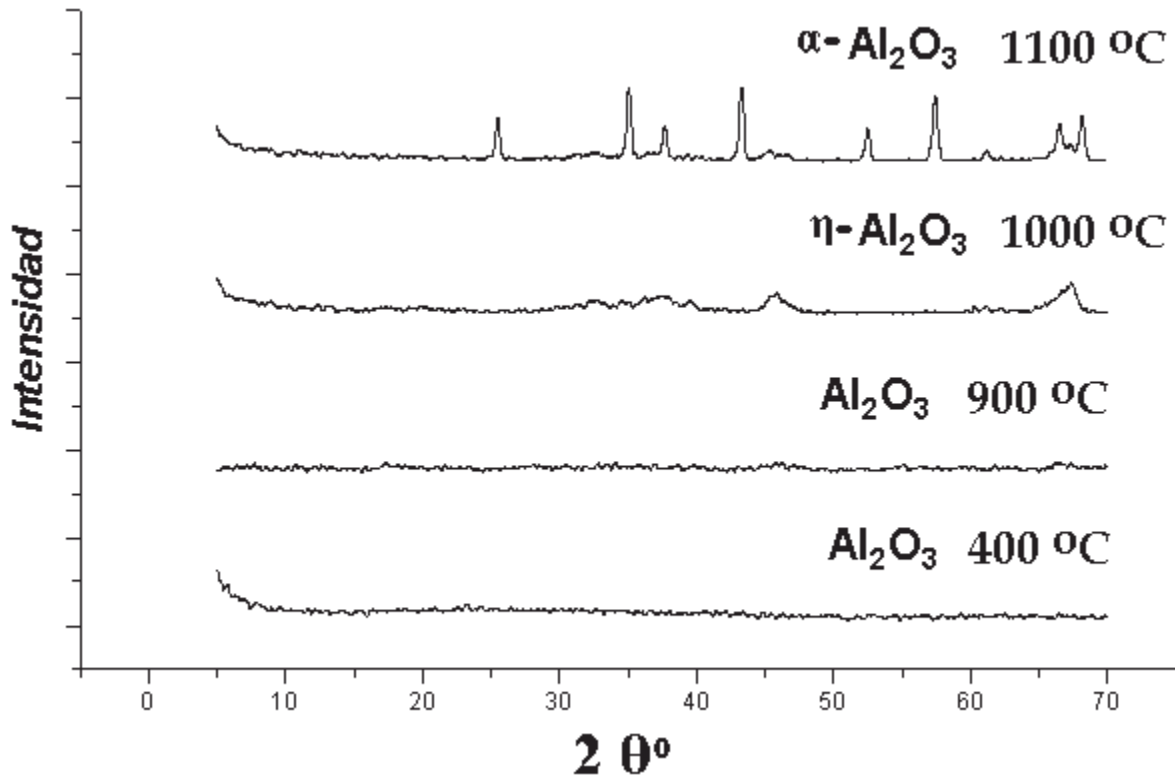
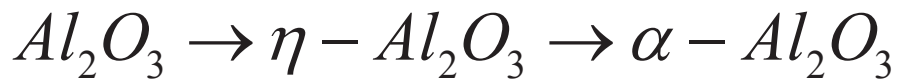


Figura 3.31. Difractogramas de $Al(O_2CH)_3$ calcinado a varias temperaturas (segunda etapa transición a $\alpha-Al_2O_3$).

Un aspecto importante en la caracterización de fases por infrarrojo y difracción de rayos X, es que no se encontró evidencia clara de la formación de la fase $\gamma-Al_2O_3$, a partir del precursor metalorgánico $Al(O_2CH)_3$. Por consiguiente la secuencia de fases que se desarrollan durante la calcinación del precursor sintetizado es la siguiente:



(3.5)

3.2.2. Caracterización de los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Una vez obtenida la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por calcinación a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ se procede a caracterizar la morfología y tamaño de los aglomerados. En la figura 3.32 se observa la típica morfología esférica como resultado del proceso de secado, las partículas presentan un tamaño de diámetro en un rango de 0.1 a 6 μm . En la figura 3.33 podemos ver el tamaño promedio de distribución estrecho de los polvos el cual es de $d_{50}=0.789\text{ }\mu\text{m}$.

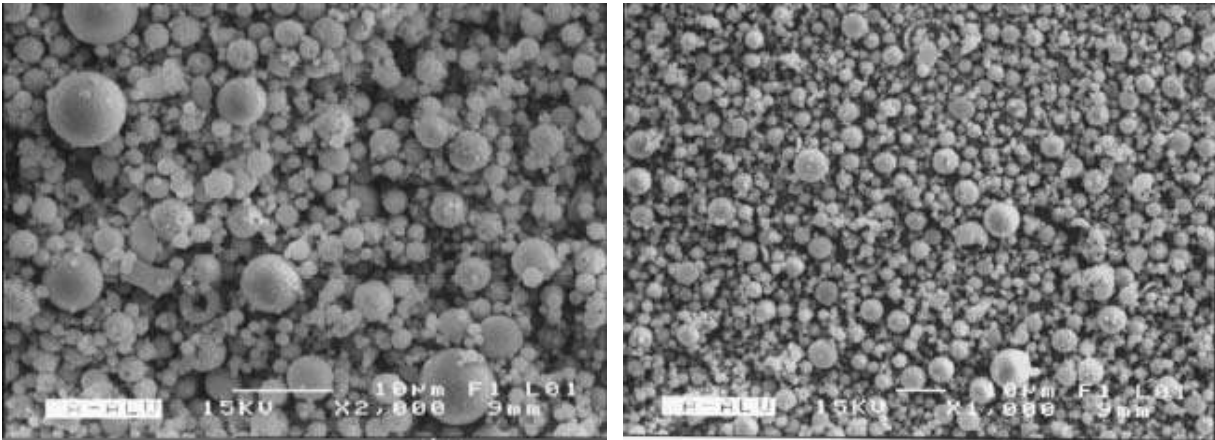


Figura 3.32. Fotografía MEB de los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

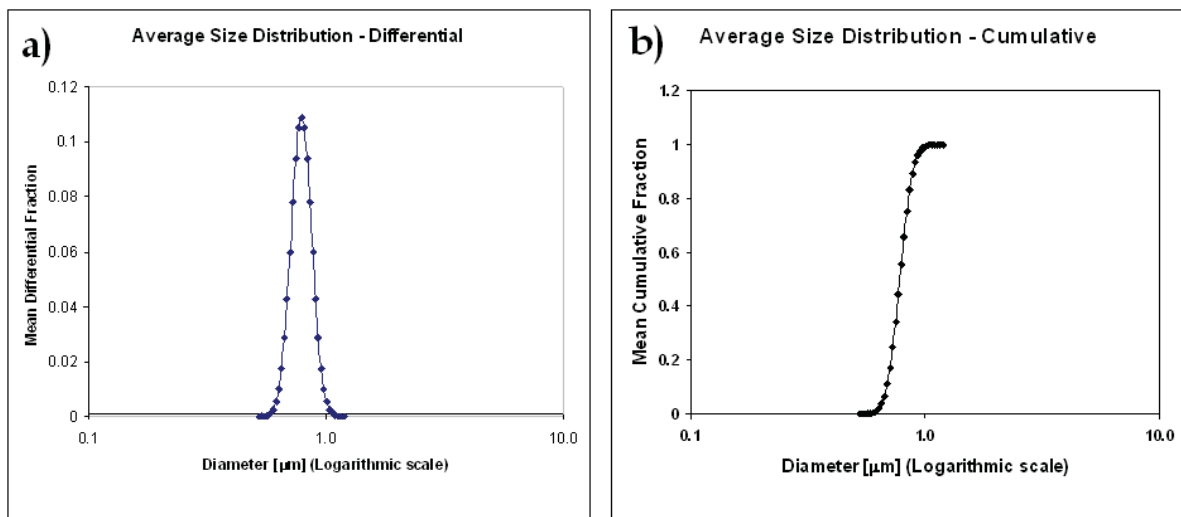


Figura 3.33. a) Distribución del tamaño de Partícula $d=0.789\text{ }\mu\text{m}$ y b) Distribución de Tamaño de partícula acumulativo de los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Al hacer un acercamiento en una esfera de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vemos como esta compuesta por partículas nanométricas del orden de 100 a 150 nm, como se aprecia en la figura 3.34.

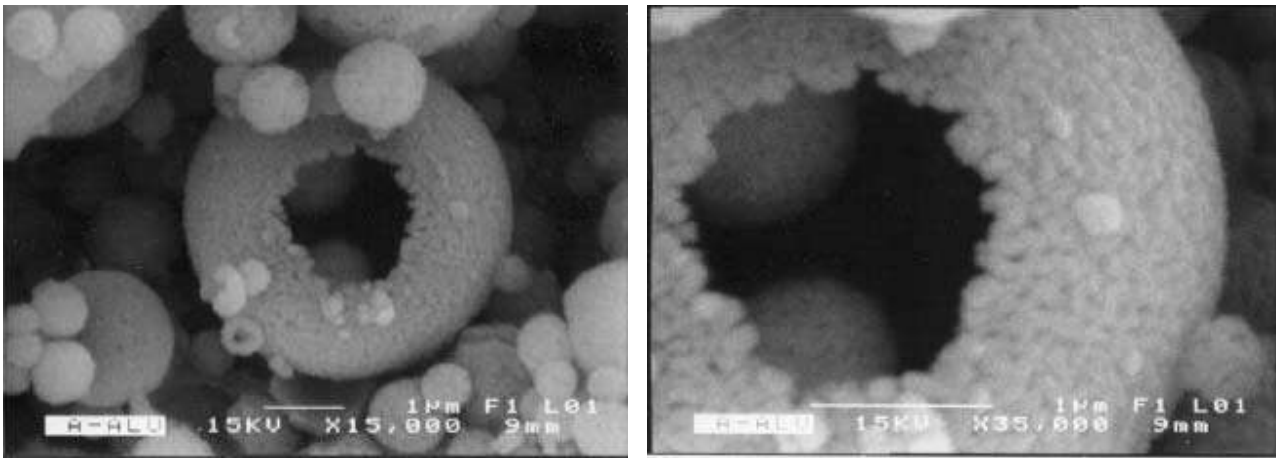


Figura 3.34. Fotografía MEB esfera de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada a 1100°C .

a) Microanálisis de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada a 1100°C a partir de la lámina de Al

El microanálisis mediante un análisis de energía dispersa de rayos X (EDX) de los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ figura 3.35, revela que la composición química, es solamente de aluminio y oxígeno como se puede observar en la figura 3.36 del espectro de EDX (tabla 3.15). La presencia de carbono es principalmente debida al montaje de la muestra en una banda adhesiva de carbón.

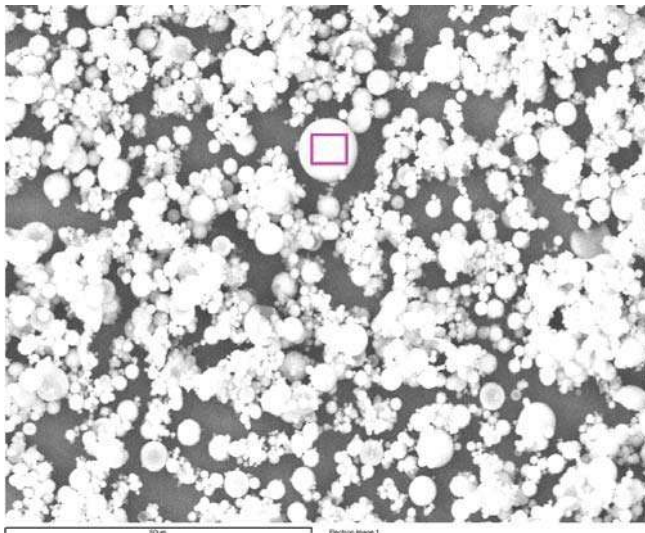


Tabla 3.15. Microanálisis puntual de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (lámina Al).

Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
C K	14.41	20.99
O K	52.82 (61.71)	57.76 (73.10)
Al K	32.77 (38.28)	21.25 (26.90)
Total	100.00	100.00

Figura 3.35. Imagen MEB microanálisis puntual de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (lámina Al).

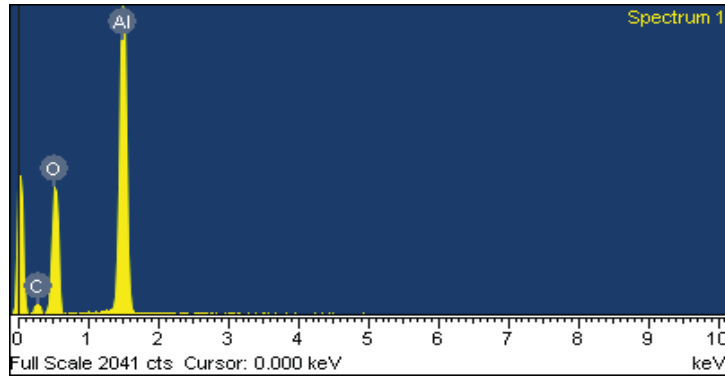


Figura 3.36. Espectro de EDX microanálisis puntual de α - Al_2O_3 (lámina Al).

El microanálisis químico de los polvos de alfa alúmina por MET-EDX provenientes de la lámina de Al (figura 3.37), revela que la composición química, de dichos polvos presenta impurezas metálicas de Si, Fe y Mg, (tabla 3.16) como se puede observar en la figura 3.38 del espectro de EDX. La presencia de carbono y cobre es debida al montaje de la muestra en una rejilla conductora de cobre-carbón. Las impurezas metálicas encontradas se encuentran distribuidas en algunas zonas de la superficie de los polvos de α - Al_2O_3 , ya que al realizar otros análisis puntuales no se observan dichas impurezas y se observa solo la presencia de aluminio y oxígeno como en los resultados obtenidos por MEB-EDX de la sección anterior. Por consiguiente con los resultados de EDX de MEB y MET, la alúmina obtenida de la lámina de aluminio se puede considerar de alta pureza.

Tabla 3.16. Microanálisis puntual por MET-EDX de α - Al_2O_3 (lámina Al).

Elemento	Peso (%)		Atomico (%)	
	P1	P2	P1	P2
O K	41.146	41.563	54.219	54.700
Mg K	1.043	0.814	0.904	0.705
Al(K)	55.924	55.997	43.697	43.700
Si(K)	1.250	0.753	0.938	0.565
Fe(K)	0.634	0.871	0.239	0.328
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

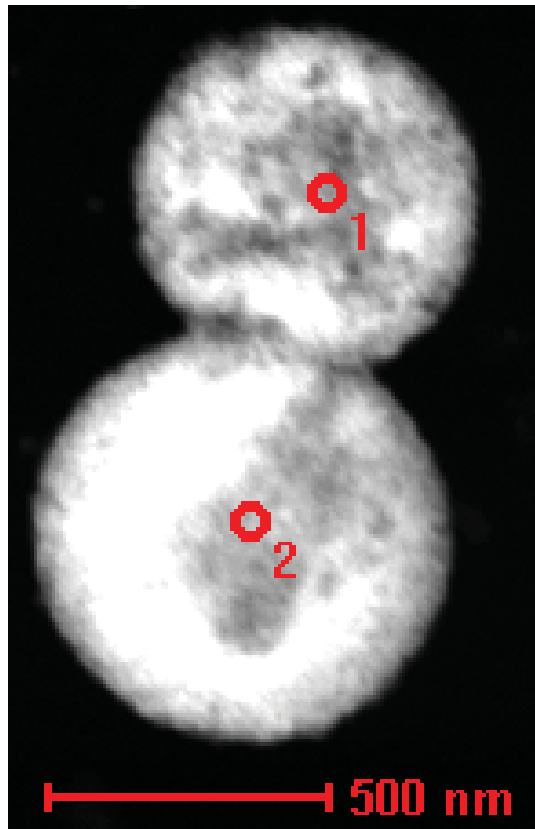


Figura 3.37. Imagen MET del microanálisis de α - Al_2O_3 (lámina Al).

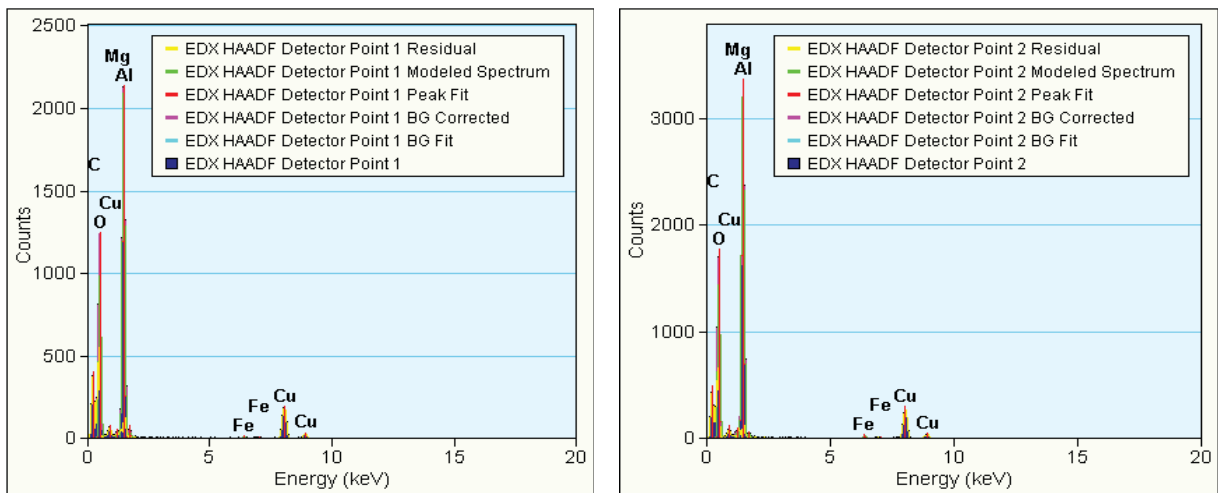
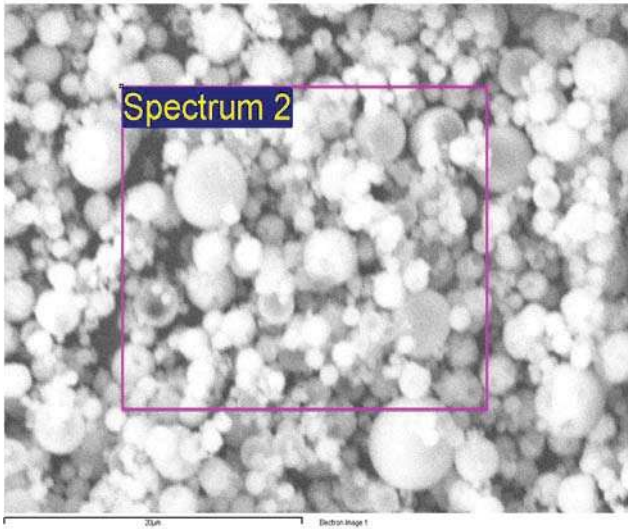


Figura 3.38. Espectros de EDX del microanálisis punto 1 y 2 de α - Al_2O_3 (lámina Al).

b) Microanálisis de la α -Al₂O₃ calcinada a 1100 °C a partir de la lata de Al

El microanálisis mediante un análisis de energía dispersa de rayos X (EDX) de los polvos de α -Al₂O₃ provenientes de la lata de aluminio (figura 3.39), revela que la composición química, de dichos polvos presenta impurezas metálicas de Fe y Mg, (tabla 3.17) disminuyendo notablemente su pureza, como se puede observar en la figura 3.40 del espectro de EDX. La presencia de carbono es principalmente debida al montaje de la muestra en una banda adhesiva de carbón.

Tabla 3.17. Microanálisis puntual de α -Al₂O₃ (lata Al).



Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
C K	10.72	16.18
O K	51.86 (58.09)	58.77 (70.12)
Mg K	0.51 (0.57)	0.38 (0.45)
Al K	36.53 (40.91)	24.54 (29.28)
Fe K	0.38 (0.42)	0.12 (0.15)
Total	100.00	100

Figura 3.39. Imagen MEB del microanálisis puntual de α - Al₂O₃ (lata Al).

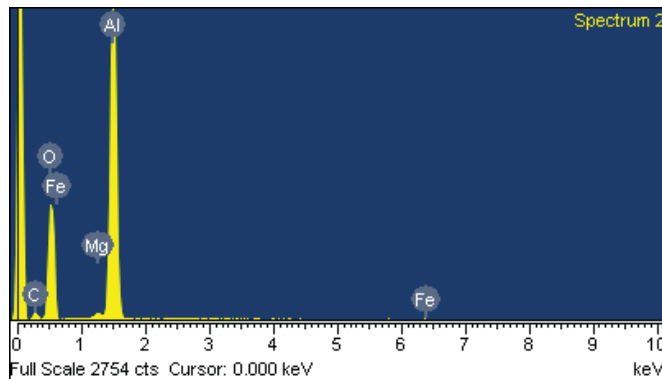


Figura 3.40. Espectro de EDX del microanálisis puntual de α - Al₂O₃ (lata Al).

Los polvos de α -Al₂O₃ provenientes de este precursor presentan una coloración rosa tenue, la cual es debida a la presencia de Mg y Fe principalmente; otra característica importante es que cuando este precursor es quemado en atmósfera (condiciones experimentales del análisis térmico) de nitrógeno la coloración desaparece dejando un polvo blanco como el proveniente de la lámina de aluminio más pura. Esto es debido a este gas acondiciona una atmósfera inerte lo cual permite mantener las impurezas en forma metálica, para una mejor volatilización.

Otra forma utilizada en la eliminación de impurezas es la calcinación de este precursor en un crisol de carbono, lo cual propicia una atmósfera pobre en oxígeno, para así permitir una atmósfera mas reductora que ayuda a una evaporación de las impurezas metálicas no oxidadas, con el aumento de la temperatura de calcinación.

c) Determinación de área superficial específica BET de Al₂O₃ en función de la temperatura de calcinación.

En la figura 3.41 se puede observar la disminución del área superficial específica al aumentar la temperatura de calcinación. De un valor de 577 a 101 m²/g para la fase de α -Al₂O₃, lo cual es debido a que al aumentar la temperatura de calcinación hay un encogimiento en el tamaño del poro por el proceso de sinterización.

El área superficial es una característica muy importante que determina varias propiedades en un polvo cerámico. La principal ventaja de un polvo con elevada área superficial es que, cuando se calcina sinteriza fácilmente, convirtiéndose en un cuerpo solidó. Pero por otra parte al tener un polvo muy poroso, este formara un cuerpo solidó con porosidades grandes lo cual disminuye las propiedades mecánicas del cuerpo formado. Un cuerpo con alta área superficial y con alta porosidad es comúnmente usado como material catalítico o soporte catalítico.

Una de las principales características del polvo aquí obtenido es la gran área superficial obtenida, con un valor de aproximadamente diez veces mas a diferencia del obtenido en 1999 por M. Rajendran y A.K. Bhattacharya [11]. Donde obtuvieron polvos de α -alumina a partir de precursores de carboxilatos de Aluminio como: citrato, oxalato, acetato y formiato básico de

aluminio. Con área superficial de $11 \text{ m}^2/\text{g}$, los cuales pueden ser formados a una temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ con tiempo de calcinación de 7 horas, para el acetato y formiato básico de aluminio, a diferencia del citrato y oxalato de aluminio que requieren una temperatura de 1150 a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

La temperatura de calcinación del precursor sintetizado en este trabajo es de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, pero con un tiempo de calcinación de una hora, lo cual disminuye notablemente el tiempo de obtención de la fase cristalina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

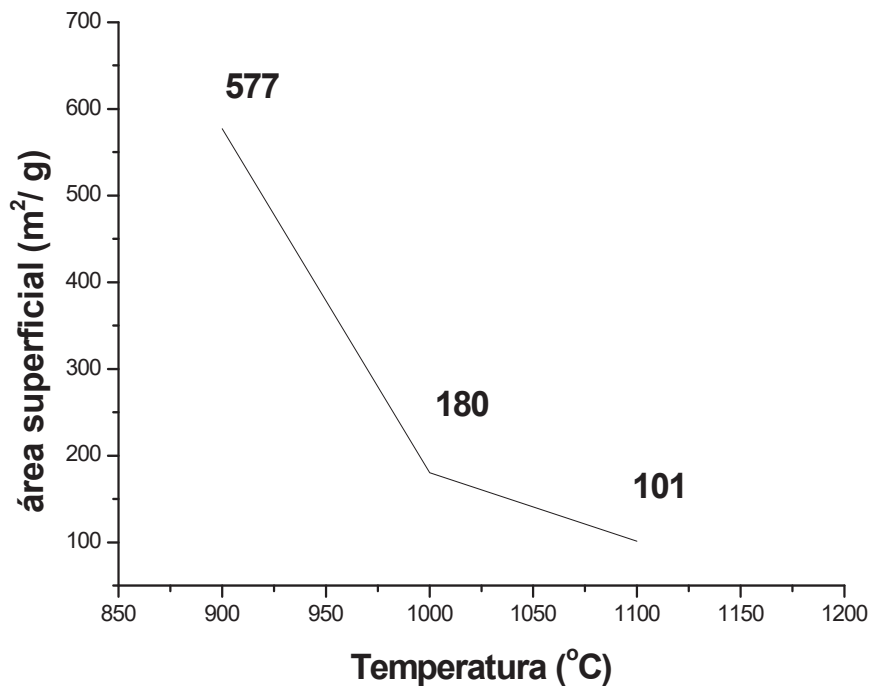


Figura 3.41. Variación del área superficial específica en función de la temperatura de calcinación de la alúmina.

d) Determinación del Potencial zeta

La existencia de cargas eléctricas en la superficie de las partículas, determina una serie de propiedades que son importantes desde el punto de vista de su procesamiento. Por ejemplo, si la carga es suficientemente elevada, la fuerza de repulsión evitara la aglomeración de las partículas y de esta manera se puede preparar una suspensión de baja viscosidad.

La carga de las partículas puede ser manipulada y controlada mediante el ajuste del pH de la suspensión, a través de la adición de dispersantes, tales como polielectrolitos. Sin embargo, para optimizar una formulación basada en este material, es necesario contar con un método para medir la carga de la partícula, como el potencial zeta. La carga eléctrica de las partículas coloidales puede originarse mediante cierto número de mecanismos, entre los que se incluyen la disociación de grupos ácidos y básicos que se encuentran en la superficie de la partícula, o la adsorción de especies cargadas eléctricamente que están presentes en la solución.

La carga eléctrica de las partículas inmersas en una solución, generalmente es balanceada por un número igual de cargas de signo opuesto, las cuales son proporcionadas por los iones presentes en la solución que rodea a la partícula. Estos contraiones tienden a acumularse alrededor de las partículas a manera de nubes difusas. A este arreglo de superficies sólidas cargadas eléctricamente, rodeadas por una nube difusa de carga eléctrica opuesta, se le denomina doble capa eléctrica.

En el modelo de la doble capa eléctrica, el potencial eléctrico disminuye exponencialmente con la distancia de la partícula y alcanza un valor uniforme en el disolvente, más allá de la doble capa difusa. El potencial zeta es la diferencia de potencial entre un plano ubicado a corta distancia de la superficie de la partícula y el disolvente más allá de la doble capa. El pH al cual el potencial zeta es cero, se le denomina el punto isoeléctrico del coloide (PIE) y es una propiedad de la superficie de la partícula.

El PIE de la alúmina obtenida del formiato de aluminio ocurre a pH 9.6, como se muestra en la figura 3.42. El punto isoeléctrico de las alúminas alfa obtenidas mediante el proceso Bayer se encuentra en el intervalo de pH 8-9, de acuerdo a lo reportado por B. M. Moudgil et al.[66]; sin embargo, C. B. Sawyer y J. S. Reed [67] encontraron que el punto isoeléctrico de una alúmina Bayer, con bajo contenido en sodio (0,048 % como Na₂O), se ubica en pH 9.5. Un análisis de potencial Z puede utilizarse como una herramienta importante para saber como se modifica la carga de las partículas, al presentarse en ellas impurezas superficiales.

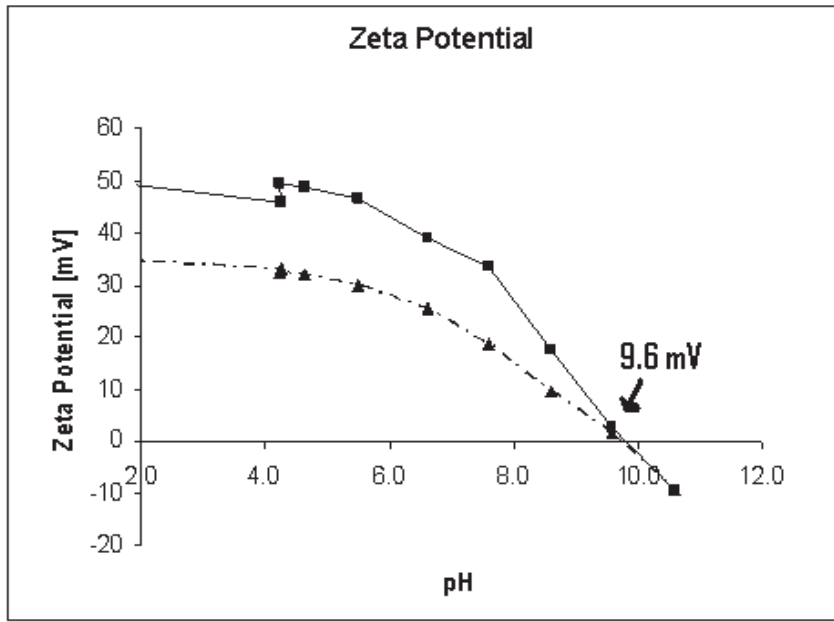


Figura 3.42. Potencial Zeta de Alúmina calcinada a 1100 °C

En otro análisis realizado en una alúmina calcinada a 1000 °C, se encontró que está presenta un punto isoeléctrico de 10.8 mV, lo cual es atribuido a que la alúmina a esta temperatura presencia todavía cierta contaminación de impurezas metálicas, las cuales son volatilizadas al incrementar la temperatura de calcinación. Al ver las características de nuestro precursor podemos asegurar que al calcinar a una temperatura mayor de 1100 °C, podemos obtener una alúmina de más alta pureza.

Ya que si bien es cierto que se puede obtener alúmina alfa con 99.9% de pureza mediante el proceso Bayer, sin embargo, se le deben adicionar otras etapas de procesamiento, como reprecipitación en etapas y lavados repetidos, para eliminar la mayor parte de las impurezas de sodio, sílice y óxido de hierro, con lo cual el precio de estos productos se eleva.

El mayor inconveniente de las alúminas obtenidas por el proceso Bayer, radica en la dificultad para obtener alúminas exentas de sodio y de uranio, lo cual restringe su aplicación en productos electrónicos de alta tecnología. Por esta razón, hay un mayor crecimiento en la producción de alúminas ultra puras, obtenidas a partir de otras fuentes diferentes a las de las alúminas del proceso Bayer, para ser utilizadas en el campo de los productos cerámicos avanzados.

Las alúminas calcinadas pueden ser clasificadas en tres categorías importantes, de acuerdo a su composición química, en el contenido de sodio como impurezas totales.

- Primera: Alúmina calcinada normal

Contenido de óxido de sodio mayor al 0.1 %, el óxido de aluminio varía entre 99.0 -99.5 %

- Segunda: Alúmina baja en sodio o térmicamente reactiva

Contenido de óxido de sodio menor al 0.1 %, contenido de óxido de aluminio entre 99.7 %

- Tercera: Alúmina calcinada de alta pureza.

Pureza 99.9 % de óxido de aluminio.

La mayor parte de alúmina calcinada de alta pureza se produce a partir de sales de aluminio de elevada pureza (cloruros, sulfatos, nitratos, alumbre de amonio), oxidación del aluminio a alta presión o de aluminio metálico y no del proceso Bayer.

En la tabla 3.18 y 3.19, se puede ver una comparación de la α - Al_2O_3 , producida por esta ruta metalorgánica, con alúminas reactivas y calcinadas de compañía ALCOA [74]. Donde se observa que el producto obtenido es competitivo y comparable con estas alúminas aquí reportadas.

A pesar que el microanálisis realizado es cualitativo (puntual en las zonas analizadas), para las alúminas obtenidas de la lámina y lata de aluminio, permite comparar los resultados con las alúminas de compañía ALCOA, ya que solo se observa la presencia de magnesio y hierro. Otros resultados importantes son la granulometría fina, submicrónica ($d=0.789 \mu\text{m}$) y el área superficial alta ($101 \text{ m}^2/\text{g}$) de la α -alúmina obtenida.

Tabla 3.18. Propiedades de alúminas reactivas [74].

	Sintetizadas en el presente trabajo		Grado Premium		Grado Realox		Grado Refractario	
	PMO latas	PMO lamina	A-15	A-16	A-1000	A-152	RG-100	RC-300
α -alúmina								
Pureza (%)	99	99.99	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.7
Na ₂ O	-	-	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.16
SiO ₂	-	-	0.03	0.03	0.03	0.02	0.04	0.02
Fe ₂ O ₃	0.42	-	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
CaO	-	-	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
MgO	0.57	-	0.04	0.03	0.03	< 0.002	0.03	< 0.002
B ₂ O ₃	-	-	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003
Tamaño de partícula (d50, μ m)	-	0.789	1.8	0.4	0.4	1.5	0.4	3.3
Área superficial BET (m ² /g)	-	101	5.3	9.2	8.4	3.0	8.3	2.8

Tabla 3.19. Propiedades de alúminas calcinadas [74].

	Sintetizadas en el presente trabajo		Bajas en sodio		Moderada en sodio		Normal en sodio	
	PMO latas	PMO lamina	A-15	A-16	A-1000	A-152	RG-100	RC-300
α -alúmina								
Pureza (%)	99	99.99	99.7	99.8	99.6	99.6	99.6	98.9
Na ₂ O	-	-	0.08	0.03	0.15	0.28	0.28	0.25
SiO ₂	-	-	0.05	0.06	0.02	0.01	0.01	0.01
Fe ₂ O ₃	0.42	-	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01
CaO	-	-	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03
MgO	0.57	-	< 0.003	< 0.03	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003
B ₂ O ₃	-	-	0.10	0.03	< 0.03	< 0.003	< 0.003	< 0.003
Tamaño de partícula (d50, μ m)	-	0.789	6.5	0.4	4.8	2.2	8	0.4
Área superficial BET (m ² /g)	-	101	0.7	9.2	0.9	12.8	5	-

En la figura 3.43 se observa remarcado con azul la secuencia de fases de la alúmina sintetizada en este trabajo, situándola con los carboxilatos que son de gran interés para la obtención de polvos de α -alúmina a baja temperatura. El proceso de obtención de polvos de α -alúmina a baja temperatura $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, mediante el desarrollo de una ruta metalorgánica, se encuentra dentro de las más competitivos debido, a los bajos tiempos de síntesis, ya que evita pasos intermedios de reacción, condiciones de reflujo y de destilación; aunado a un proceso de secado rápido, que evita la precipitación del precursor, a diferencia de otros precursores utilizados en la obtención α -alúmina, ya discutidos anteriormente.

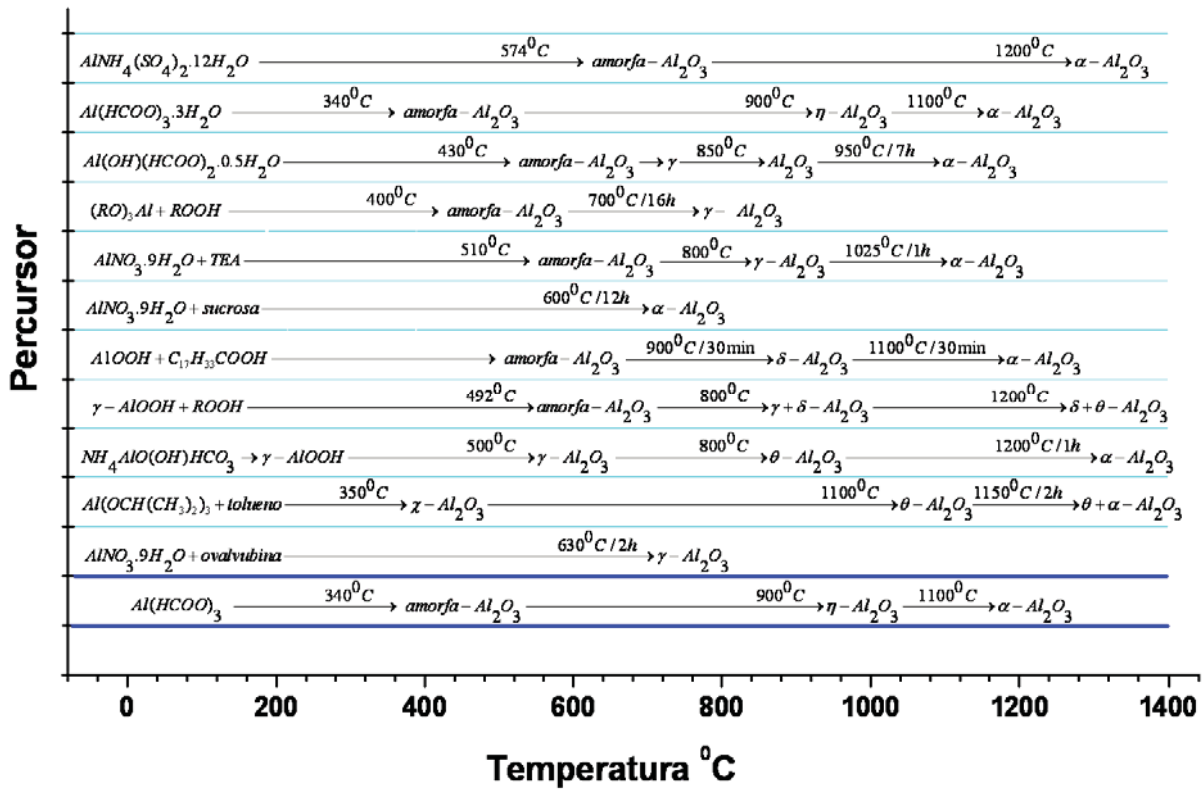


Figura 3.43. Efecto del precursor sobre la temperatura de formación de $\alpha-Al_2O_3$.

Por ejemplo, M. rajendran y A.K. Bhattacharya [11], obtienen polvos de α -alúmina a partir de precursores de carboxilatos de Aluminio como: acetato y formiato básico de aluminio, a una temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ con tiempo de calcinación de 7 horas. A diferencia del precursor aquí sintetizado que requiere de una hora de calcinación. De la misma manera Rabindra N. D., Amit B. y Susmita B. (2001), reportan la preparación de polvos nanocristalinos de α -alúmina, a una temperatura de calcinación de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por un tiempo doce horas [39].

3.3. Caracterización de agregación de partículas nanométricas de α -Al₂O₃

La solución de formiato de aluminio forma el material precursor que es completamente deshidratado y calcinado a una temperatura de 1100°C por una hora, para la formación de los aglomerados, en forma de una masa voluminosa, quebradiza y altamente frágil de una fase altamente porosa de α -Al₂O₃ como se muestra en la figura 3.44. La cual es molida en proceso posterior para la obtención de las nanopartículas de α -Al₂O₃. El grado de aglomeración es influenciado por la naturaleza de la sal metal-orgánica que forma un gel en solución, que al calcinarse produce una aglomeración típica de precursores orgánicos calcinados.

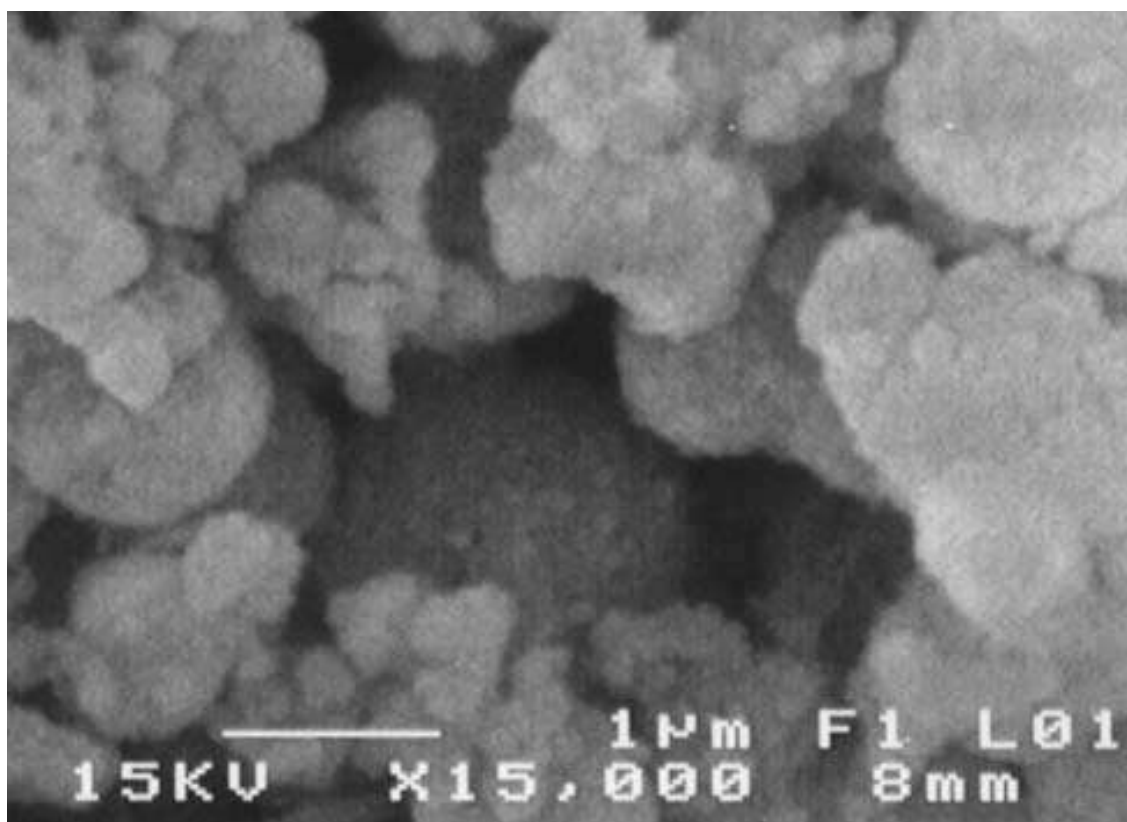


Figura 3.44. Imagen de MEB de aglomerados de α -Al₂O₃.

Las dimensiones de las nanopartículas están comprendidas en un rango aproximado de 50 x 250 nm, como se observa en las figuras 3.45, 3.46 y 3.47 por microscopía electrónica de transmisión.

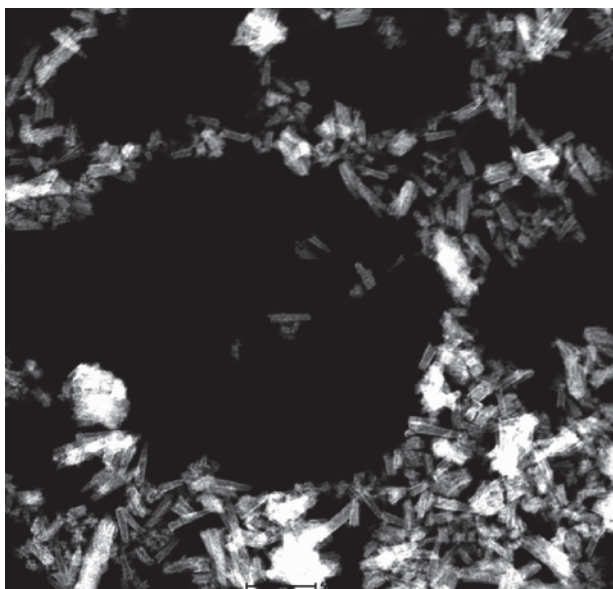


Figura 3.45. Imagen MET vista cadenas residuales a 1000°C .

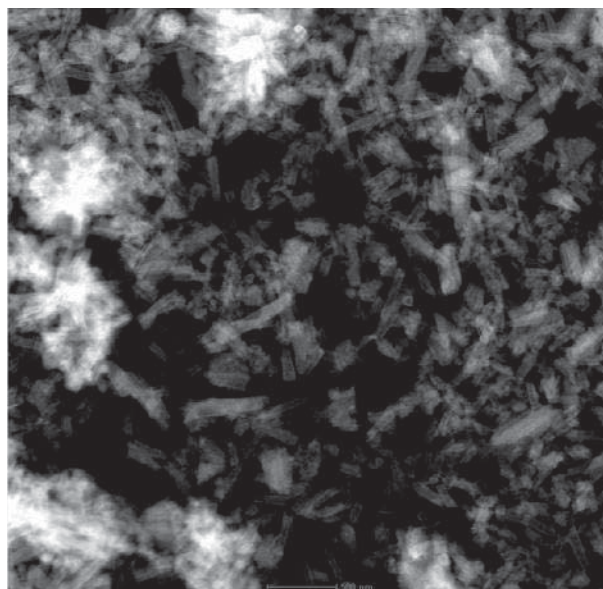


Figura 3.46. Imagen MET vista cadenas residuales a 1100°C .

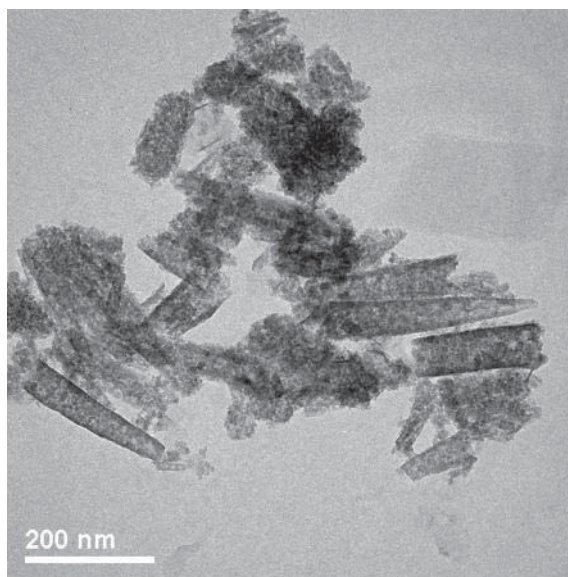


Figura 3.47. Imagen MET acercamiento de Nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Las nanopartículas obtenidas mediante esta técnica, presentan este crecimiento principalmente por que la cantidad de carbono para recubrir las partículas nanométricas no fue suficiente para evitar este crecimiento. Por lo que se recomienda la adición de un ácido orgánico de cadena mas larga, para propiciar un mayor contenido de carbono el cual impida el crecimiento de las partículas.

Entre los trabajos mas destacados en la producción de polvos nanométricos de α - Al_2O_3 con un tamaño de 60 nm, es el propuesto por Chih-Peng Lin et al. [40,41], donde usan al ácido oleico como fuente de carbono para prevenir el crecimiento de las nanopartículas durante la formación de α - Al_2O_3 .

En la figura 3.48 y 3.49 se observan los espectros y difractogramas debidos a la formación de la η - Al_2O_3 a 1000 °C y α - Al_2O_3 a 1100 °C ya discutidos anteriormente en la caracterización de fases en la transformación del precursor a α - Al_2O_3 .

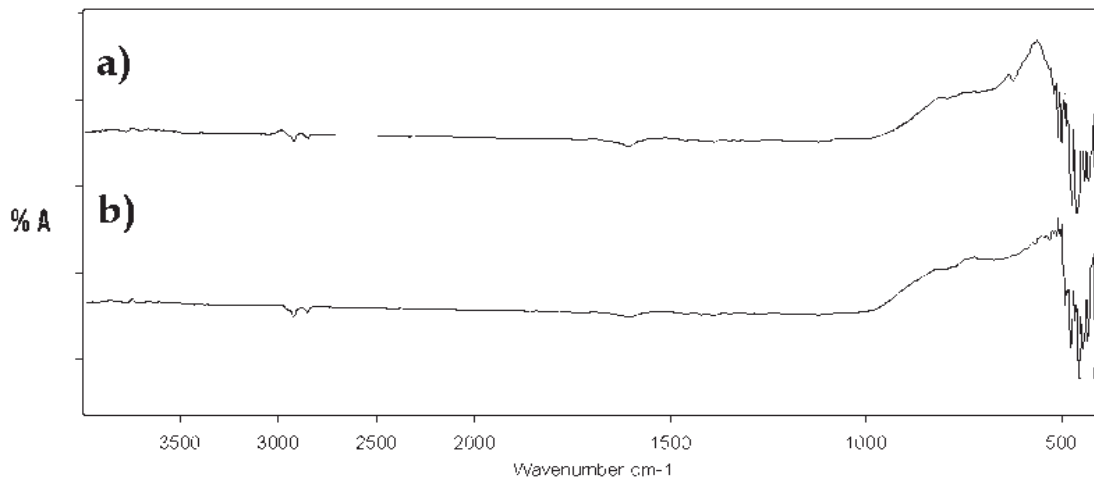


Figura 3.48. Espectros de IR de $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH}_3)$ calcinado a varias temperaturas:

a) α - Al_2O_3 a 1100 °C y b) η - Al_2O_3 a 1000 °C.

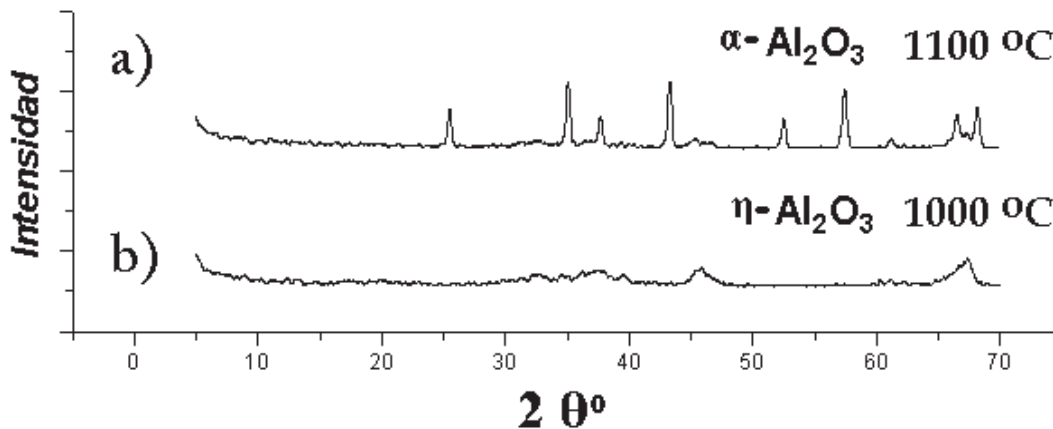


Figura 3.49. Difractogramas de $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$ calcinado a varias temperaturas :

a) α - Al_2O_3 a 1100 °C y b) η - Al_2O_3 a 1000 °C.

En la figura 3.50, se observa una imagen de alta resolución de MET para las nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), con su respectiva transformada de Fourier para obtener el patrón de difracción (b) correspondiente a fase cristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se observan espaciamientos interplanares de: 1.737 Å (1.74 Å) correspondiente al plano (0 2 4), de 2.058 Å (2.085 Å) para el plano (1 1 3) y de 2.583 Å (2.552 Å) del plano (1 0 4) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

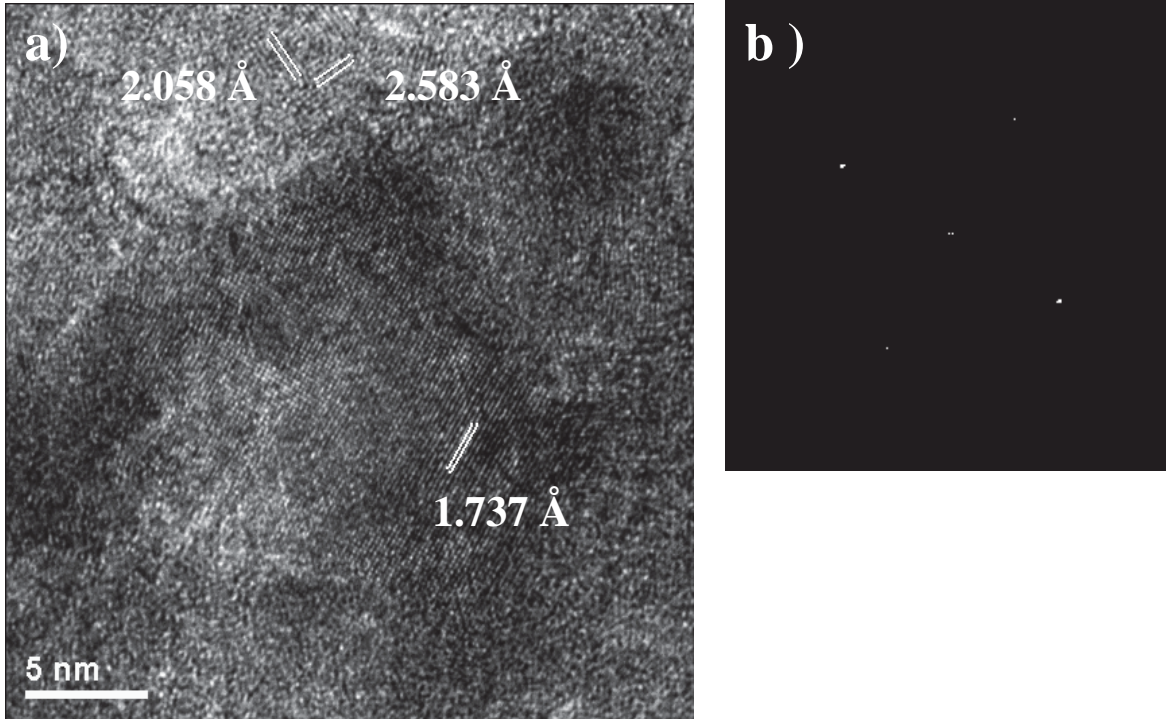


Figura 3.50. Imagen de alta resolución MET (a) y su transformada de Fourier, correspondientes a las nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la figura 3.51 se observa también una imagen de alta resolución para las nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), con su respectivo patrón de difracción (b) correspondiente a la fase cristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. El espaciamiento interplanar mostrado de 1.36 Å (1.374 Å) corresponde al plano (3 0 0) y el de 1.240 Å (1.239 Å) para el plano (1 0 10) de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

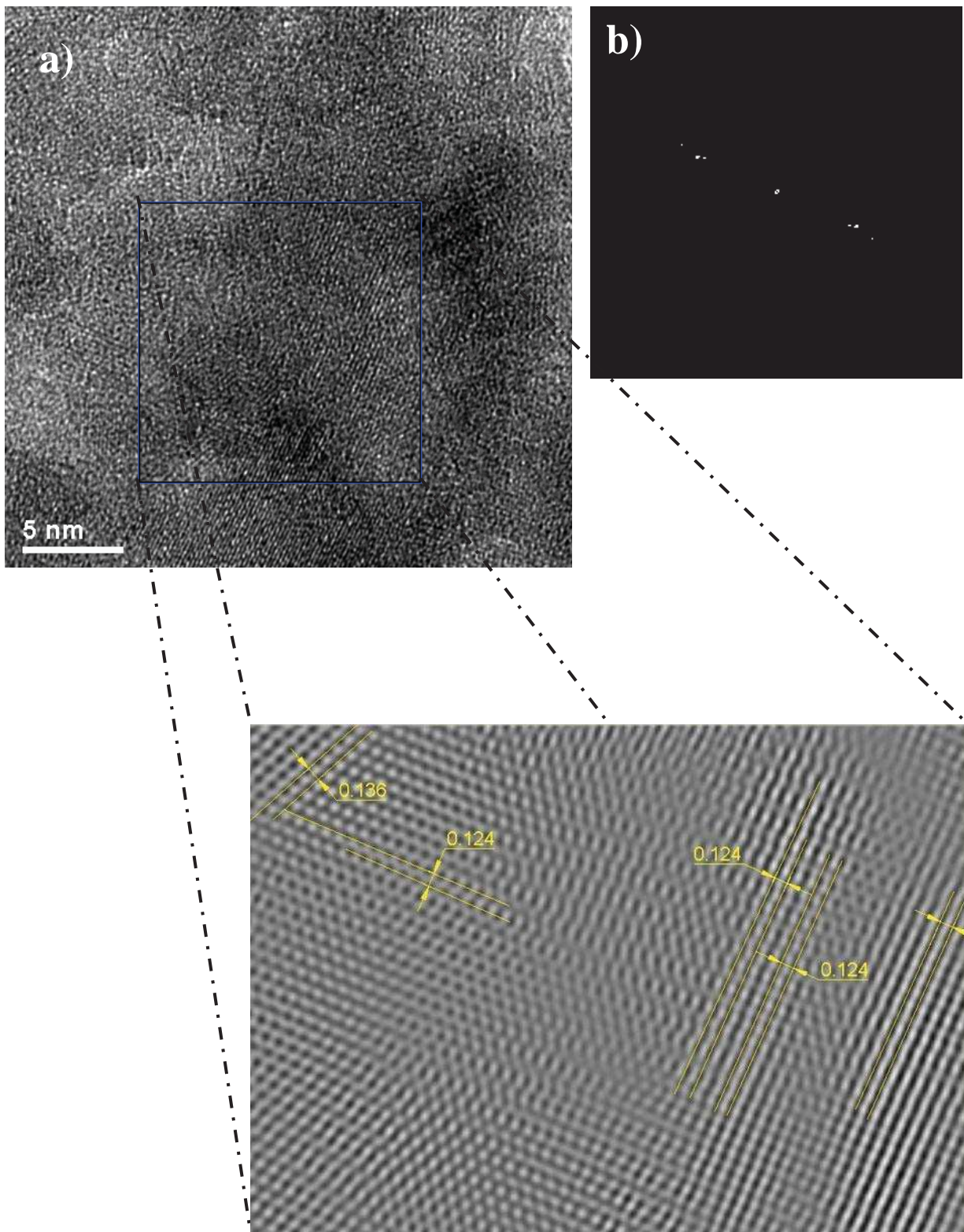


Figura 3.51. Imagen de alta resolución MET (a) y su transformada de Fourier, correspondientes a las nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

- Se logró la obtención de polvos de α -alúmina a baja temperatura 1100 °C, con un tamaño de partícula promedio de 0.789 μm y una área superficial de 101 m^2/g ; mediante el desarrollo de una ruta metalorgánica que involucra la síntesis de un precursor metalorgánico, formiato de aluminio $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$.
- La ruta metalorgánica se encuentra dentro de las más competitivas debido, a los bajos tiempos de síntesis, ya que evita pasos intermedios de reacción, condiciones de reflujo y de destilación; aunado a un proceso de secado rápido, que evita la precipitación del precursor, a diferencia de otros precursores utilizados en la obtención α -alúmina, ya discutidos anteriormente.
- Los espectros obtenidos de RMN y IR para el formiato de aluminio indican una coordinación ortorrómbica “**tipo a**” para el formiato de aluminio. Donde el átomo de Aluminio posee una coordinación de seis, y se encuentra unido a las moléculas del anión carboxilato formando tres enlaces bidentados.
- No se encontró evidencia clara de la formación de la fase γ - Al_2O_3 , en la caracterización de fases por infrarrojo y difracción de rayos X, a partir del precursor metalorgánico $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$. Por consiguiente la secuencia de fases que se desarrollan durante la calcinación del precursor sintetizado es la siguiente:



- El punto isoeléctrico de la α -alúmina obtenida del formiato de aluminio ocurre a pH 9.6, y es comparable con el PIE de una alúmina Bayer, con bajo contenido en sodio (0,048 % como Na_2O), la cual se ubica en pH 9.5.
- Impurezas de silicio, manganeso y hierro son encontradas en la lámina de aluminio y de manganeso, magnesio y hierro en mayor proporción en la lata de aluminio utilizado como materia prima. Dichas impurezas aunque en menor proporción impurifican la alfa alumina.
- Los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ provenientes de la lámina de aluminio obtenidos son de mayor pureza que aquellos obtenidos a partir de la lata de aluminio, mismos que presentan una coloración rosa-pálido debida a las impurezas metálicas encontradas de Fe y Mg.
- La estructura polimérica sintetizada $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$, secada por aspersion, dispersada y posteriormente calcinada dio por resultado la formación de estructuras fibrilares con radio aspecto de 10.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Walter H. Gitzen. "Alumina as Ceramic Material"; Special Publication No. 4. The American Ceramic Society. Westerville, Ohio. USA 1970.
- [2] A. Pathak and P. Pramanik, "Nano-Particles of Oxides through Chemical Methods," PINSA,67 [1] 47–70 (2001).
- [3] R. Roy, "Ceramics by Sol–Gel Route," Science, 238 [4834] 1664–69 (1987).
- [4] A. L. Mckenna, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Aluminum Carboxylates, Wiley, New York, 1991, vol. 2, pp. 273+281.
- [5] N. M. Chaplygina, I. Z. Babievskaya, and I. B. Kudinov, "Preparation and Physicochemical Properties of $\text{Al}(\text{HCOO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$," *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 29 1260–63 (1984).
- [6] Martin L. Hoppe and Richard M. Laine. "Superconducting Fibers From Organometallic Precursors: Part III. Pyrolytic Processing of Precursor Fibers". *J. Mater. Res.*, Vol. 8, No. 8, pp. 1777 (1992).
- [7] Y. Liu, Z.-F. Zhang, B. King, J. Halloran and R. M. Laine, "Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet From Yttrium And Aluminum Isobutyrate Precursors" *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79, 385;
- [8] Y. Liu, Z.-F. Zhang, J. Halloran and R. M. Laine, "Yttrium Aluminum Garnet Fibers from Metalloorganic Precursors." *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, [3], (1998), , 629-645.
- [9] *Organic/Inorganic Hybrid Materials*, ed. R. M. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker and E. Giannelis, MRS Symp. Ser., Vol. 519, Materials Research Society, Warrendale, PA, 1998.
- [10] Y. Liu and R.M. Laine. *Spinel Fibers from Carboxylate Precursor*. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, (1999) 1949-59.
- [11] M. Rajendran, A.K. Bhattacharya, "Low-Temperature Formation of Alpha Alumina Powders from Carboxylate and Mixed Carboxylate Precursors," *Mater. Lett.* 39 (1999) 188–195.
- [12] R. Narayanan and R. M. Laine "Synthesis of Soluble Aluminium Carboxylates Directly from Aluminium Hydroxide" *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 2097-2104
- [13] C. Clar, A.N. Scian, E.F. Aglietti "Synthesis and Characterization of Aluminum Carboxylates Gels," *Thermochimica Acta* 407 (2003) 33-40.
- [14] Donald R. Askelan. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Tercera edición. Internacional Thomson Editores. México 1998. pp 400-448.
-

-
- [15] *Fine and Nano Ceramic Powders*, Business Communications Company Inc. May 1, 1999.
- [16] L.I. Hench, *Bioceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [7] (1998) pp.1075-1728.
- [17] C. T. McLeod, J. W. Kastner et al., *Aluminas for Tomorrow's Ceramics*. *Ceram. Eng. and Sci. Proc.*, Vol. 6, No. 9-10, (1985) pp. 1233-1243.
- [18] Yet-Ming Chiang, Dunbar P. Birnie, III and W. David Kingery. *Physical Ceramics; Principles for Ceramic Science and Engineering*. John Wiley & Sons. Inc. U.S.A. 1997.
- [19] C. Misra, *Industrial Alumina Chemicals ACS Monograph 184*, American Ceramic Society, U.S.A., (1985) pp. 31-35.
- [20] K. Wefers and C. Misra "Oxides and Hydroxides of Aluminium" *Alcoa Laboratories* (1987) pp. 32-33.
- [21] G. Geiner, *Commercialization of powder synthesis Process*, *Ceramic Transactions*, Vol. 2, edited by J.J. Kingsley, C. H. Schilling, and J. H. Adair, The American Ceramic Society, U.S.A., pp. 15-20 (1996).
- [22] E. Latsis, *High-Tech Ceramics*, G. Kostorz, editor, Academic Press LTD., pp. 24-39 (1989).
- [23] S. Hamano, T. Furubayashi, O. Yamanishi, and K. Yamada, *Properties of Smelting Grade and Specialty Aluminas*, *Light Metals*, (199) pp. 125-131.
- [24] G. H. Maher, C. E. Hutchins, and S. D. Ross, *Preparation and Characterization of Ceramic Fine Powders Produced by the Emulsion Process*, *American Ceramic Society Bulletin*. Vol. 72. No. 5, pp. 72-76 (1993)
- [25] A. K. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler. and M. Nebelung, *Processing of High-Density Submicrometer Al₂O₃ for New Applications*, *J Am. Ceram. Soc.*, 86 [4] 546-53 (2003).
- [26] A. Krell. P. Blank. H. Ma. T. Hutzler, M. P. B. Van Bruggen. and R. Apetz, *Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength*, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [1] 12-18 (2003).
- [27] *Process for the production of coarse crystalline alumina*. United States Patent 4374119 1983.
- [28] *Process for manufacturing crystalline alumina*, United States Patent 4487756 1984
- [29] *ALCAN Inc. specialty-aluminas*. www.specialty-aluminas.alcan.com.
- [30] G.L. Messing, J.L. McArdle, *Adv. Ceram. Mater.* 3 (4) (1988) 387.
-

-
- [31] G.L. Messing, J.L. McArdle, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (5) (1989) 864.
- [32] G.L. Messing, C.A. Shaklee, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (11) (1994) 2977.
- [33] Yet-Ming Chiang, Dunbar p. Birnie, III and W. David Kingery. *Physical Ceramics; Principles for Ceramic Science and Engineering*. John Wiley & Sons. Inc. U.S.A. 1997.
- [34] Raymond Chang. *Química* Cuarta Ed. Mcgraw-Hill. México 1992. Pág.. 842.
- [35] W.X. López, Three Methods to Produce Alumina From Alunite, *Light Metals*. Vol. 2, 1977. pp. 49-58.
- [36] S. M. P. Flores, R. F. Neves, “*Alumina Para Utilização Cerâmica, Obtida A Partir Do Rejeito De Beneficiamento De Caulim*”(Alumina For Ceramic Manufacture Using Residues of Kaolin Processing). *CERÂMICA* 43 (283-284) 1997
- [37] S. Ramesh, E. Sominska, B. Cina, R. Chaim, and A. Gedanken. “*Nanocrystalline γ -Alumina Synthesized by Sonohydrolysis of Alkoxide Precursor in the Presence of Organic Acids: Structure and Morphological Properties*”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [1] 89–94 (2000).
- [38] Ranjan K. Pati, Jagadish C. Ray, and Panchanan Pramanik, “*Synthesis of Nanocrystalline α -Alumina Powder Using Triethanolamine*”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [12] 2849–52 (2001)
- [39] Rabindra N. Das, Amit Bandyopadhyay, and Susmita Bose “*Nanocrystalline α -Al₂O₃ Using Sucrose*”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [10] 2421–23 (2001)
- [40] Chih-Peng Lin, Shaw-Bing Wen, and Ting-Tai Lee. “*Preparation of Nanometer-Sized α -Alumina Powders by Calcining an Emulsion of Boehmite and Oleic Acid*”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [1] 129–33 (2002)
- [41] Chih-Peng Lin and Shaw-Bing Wen. “*Variations in a Boehmite Gel and Oleic Acid Emulsion under Calcination*”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [6] 1467–72 (2002)
- [42] Xudong Sun, Jiguang Li, Fang Zhang, Xiaomei Qin, Zhimeng Xiu, and Hongqiang Ru. “*Synthesis of Nanocrystalline α -Al₂O₃ Powders from Nanometric Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide*”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [8] 1321–25 (2003)
- [43] O. Mekasuwandumrong, H.Kominami, P. Prasertthdam, and M. Inoue. “*Synthesis of Thermally Stable γ -Alumina by Thermal Decomposition of Aluminum Isopropoxide in Toluene*”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [8] 1543–1549 (2004)
- [44] Santanu Dharaw “*Synthesis of Nanocrystalline Alumina Using Egg White*”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [7] 2003–2004 (2005).
-

-
- [45] Simón Y. Reyes López, Juan Serrato Rodríguez and Satoshi Sugita Sueyoshi. “Low-Temperature Formation of Alpha Alumina Powders Via Metalorganic Synthesis” Adv. In Tech. of Mat. Proc. J. (ATM), Vol. 8 [1] 55-62 (2006)
- [46] Maija M. Kuklja and Ravindra Pandey, “Atomistic Modeling of Native Point Defects in Yttrium Aluminum Garnet Crystals”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [10] 2881-86 (1999).
- [47] James S. Reed, “Introduction to the Principles of Ceramic Processing”, Editorial John Wiley and Sons, pp 47-325, 1988.
- [48] M.N. Rahaman, “Ceramic Processing and Sintering”, Editorial Marcel Dekker, pp 76-90, 1995.
- [49] C.P. Khattak and F.F.Y. Wang, “Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths”, North-holland Publishing Company, pp 563-600, 1979.
- [50] David W. Richerson, “Modern Ceramic Engineering”, Editorial Marcel Dekker, Second Edition, pp 250-310, 1992.
- [51] Johnson D. W., Gallagher P. K., Reactive Powders from Solution, in Ceramic Processing Before Firing, Ed. By Onoda G. Y., and Hench L. L., John Wiley & Sons, USA, (1978) pp.125-137.
- [52] Ayres G.H., “Análisis Químico cualitativo”, Harta, S.A. de c.V., Madrid, (1970). pp.193-204.
- [53] Matyjevce E. Production of Monodispersed Colloidal Particles, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 15, 1985 pp. 483 – 516.
- [54] M. Cinibulk, “Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet from a Mixed-Metal Citrate Precursor”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [5] 1276-1278 (2000).
- [55] A.L. Costa, C. Galassi, E. Roncari, “Direct Synthesis of PMN Samples by Spray-drying”, *Journal of the European Ceramic Society*, [22] 2093-2100 (2002).
- [56] Yamato Mini-Spray Dryer Instruction Manual, Yamato Scientific America, pp 1-35, 1992.
- [57] James E. Huheey, Ellen A. Keiter & Richard L. Keiter. “Química Inorgánica” Principios de Estructura y Reactividad. Cuarta Edición; OUP-HARLA. México 1997. pag. 663-775.
- [58] F. Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. Ed. Limusa Mexico 1988. pp 401-430.
- [59] Christopher C. Landry et al, From Minerals to Materials: Synthesis of Alumoxanes from the Reaction of Boehmite with Carboxylic Acids *J. MATER. CHEM.*, 1995, 5(2), 331-341.
-

-
- [60] J. D. Donaldson, J. F. Knifton and S. D. Ross, *Spectrochim. Acta.*, 1964, 20, 847.
- [61] George C. Hood and Aaron J. Ihde. "Aluminum Acetates and Propionates-Their Preparation and Composition" Contribution from the department of chemistry, university of Wisconsin. Vol. 72, May, 1950. pp 2094-2095.
- [62] Jan Martin L., Christian Horst and Uldrich Hoffmann. "On the Question of the Technical Synthesis of Aluminum Alkoxides" *Chem. Eng: Technol.* 24 (2001) 11. 1189-91.
- [63] V. R. Gray And A. E. Alexander. Studies On Aluminium Soaps II. The Composition, Structure, and Gelling Properties of Aluminum Soaps. *Department of Colloid Science, Cambridge University, Cambridge, England. 1948 pp. 23-49.*
- [64] *Directory of Chemical Producers*, Chemical information Service, Stanford Research Institute, Menlo Park, California, 1984.
- [65] *The United States Pharmacopeia XX, (USP XX-NFXV.)* The United States Pharmacopeial Convention, Inc., Rockville, Md., 1980.
- [66] B. M. Moudgil, P.K. Singh and J. J. Adler, Surface Chemistry in Dispersion, Flocculation and Flotation, in *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, edited by K. Holmberg, D. O. Shab, M. J. Schwuger, John Wiley & Sons, LTD, England, p 226 (2002).
- [67] C. B. Sawyer and J. S. Reed, Adsorption of Hydroxypropyl Methyl cellulose in Aqueous System Containing Multicomponent Oxide Particles.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [6] 1241-49 (2001).
- [68] Robert E. Sanders, Jr. Technology Innovation in Aluminum Products. *JOM*, 53 (2) (2001), pp. 21-25.
- [69] Key to Metals Database. "Aluminum Alloys for Packaging Applications"
INI International & STEP-COMMERCE AG. www.Key-to-Metals.com
- [70] Revista *Química Viva* Volumen 2, Número 1, abril 2003.
- [71] Asociación para el Reciclado de Productos de Aluminio (ARPAL) www.aluminio.org
- [72] The International Aluminium Institute.
- [73] Geoquímica Recreativa aluminio
- [74] Alcoa World Chemicals "*Reactive and Calcined Aluminas*" USA/0047-R02/700.
- [75] Jon M. Andersson. Thesis No. 1073 "Low-temperature growth of alumina". Department of Physics and Measurement Technology, Thin Film Physics Division. Linköping University, 2004.
-