



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE ALFA ALÚMINA NANOMÉTRICA MEDIANTE UN
PROCESO DE POLIMERIZACIÓN POR EMULSIÓN A PARTIR
DE FORMIATO DE ALUMINIO”**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ALINNE SERRANO ADAME

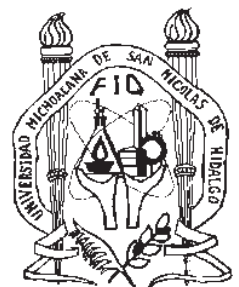
ASESORES:

DRA. ILYA ESPITIA CABRERA

DR. JUAN SERRATO RODRÍGUEZ

Morelia, Mich.,

Septiembre de 2009.



RESUMEN

La presente investigación describe el proceso de obtención de nanopartículas de α -alúmina mediante una ruta de polimerización por emulsión a partir del precursor metalorgánico formiato de aluminio y ácido esteárico como surfactante. El formiato de aluminio fue sintetizado a partir de una lámina de aluminio que es disuelta en ácido fórmico en una reacción catalizada por cloruro de mercurio. La solución resultante es decantada para eliminar el aluminio que no reaccionó. El formiato de aluminio es precipitado con hidróxido de amonio, lavado varias veces y filtrado por medio de vacío. Este proceso es usado para obtener una pasta libre de solvente. El surfactante fue preparado con ácido esteárico comercial e hidróxido de amonio a pH 9. La emulsificación es seguida por el uso del ultrasonido preparando las emulsiones con relación molar ácido esteárico/formiato de aluminio 1:1, 3:1, 6:1 y 9:1 seguida por la calcinación a 1060 °C durante 5 hrs. Finalmente, el producto fue caracterizado por: difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de barrido. La emulsión con relación molar ácido esteárico/formiato de aluminio 9:1 fue la óptima composición para obtener las partículas nanocristalinas de α -alúmina (30 nm).

ABSTRACT

This research describes the process for obtaining α -alumina nanoparticles by an emulsion polymerization route using a metal organic aluminum formate precursor and stearic acid as surfactant. Aluminum formate was synthesized from aluminum foil dissolved by formic acid in a reaction catalyzed by mercuric chloride. The resulting solution is decanted to remove unreacted aluminum. Aluminum formate precipitates with ammonium hydroxide, washed several times and subject to vacuum filtering. This process is used to obtain a solvent free paste. Surfactant was prepared with commercial stearic acid and ammonium hydroxide at 9 pH. Emulsification is allowed by the use of ultrasound preparing 1:1, 3:1, 6:1 and 9:1 molar ratios of stearic acid / aluminum formate followed by calcination at 1060 ° C for 5 hrs. Finally the product was characterized by: X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The 9:1 stearic acid / aluminum formate ratio was the optimum composition to obtain a nanometric crystalline particle (30nm).

OBJETIVOS

Objetivo general.

Sintetizar polvos de α -alúmina nanométrica por una ruta metalorgánica utilizando como precursor al formiato de aluminio $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$.

Objetivos específicos.

- Desarrollar una ruta de polimerización por emulsión del ácido esteárico para que disperse las nanopartículas de α -alúmina e impida la aglomeración de estas.
- Disminuir la temperatura de calcinación de los polvos de α -alúmina.

Caracterización de las nanopartículas de α -alúmina:

- Mediante espectroscopía del IR y la difracción de rayos X (DRX), determinar la temperatura donde ocurren las transiciones de fase para la obtención de los polvos de α -alúmina.
- Observar la morfología de polvo de α -alúmina producido mediante microscopía electrónica de barrido.
- Determinación del tamaño de aglomerados por fotosedimentación.

HIPÓTESIS

El formiato de aluminio al ser sometido a un tratamiento térmico a 1200°C puede producir aglomerados duros con partículas gruesas de α -alúmina, por tanto, para evitar la formación de tales aglomerados, se propone el uso de un surfactante, como un alcohol de alto peso molecular, cuya función será evitar que las moléculas se aglomeren utilizando el efecto estérico derivado del alto peso molecular.

JUSTIFICACIÓN

La razón principal por la cuál se llevará a cabo este proyecto se debe a la necesidad de aplicar técnicas innovadoras para obtener polvos de α -alúmina nanométrica del menor tamaño posible y de alta pureza, utilizando reactivos de grado comercial, para sus múltiples aplicaciones.

Actualmente las alúminas activadas se obtienen mediante el proceso Bayer, el cual se basa en la reacción reversible de hidróxido de aluminio extraído del mineral bauxita con hidróxido de sodio. La solución supersaturada, es sedimentada con cristales intersticiales para iniciar la precipitación de hidróxido de aluminio puro. Este se calcina a, aproximadamente, 1400°C para obtener α -alúmina. El resultado es aglomerados de alúmina duros y de baja densidad. Se ha determinado que la bauxita contiene arsénico, torio, plomo y cromo. Por tal motivo, 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. De ahí la importancia de buscar nuevos procesos los cuales, además de no contaminar, den como resultado partículas mejor distribuidas, es decir, menos aglomerados ahorrando tiempo y energía. Lo que justifica el uso de un proceso donde se obtengan radicales libres para iniciar la polimerización por emulsión. Aunque existen otros métodos para realizar este propósito, esta técnica involucra además de las características anteriormente mencionadas, menor temperatura de síntesis.

Además, el ácido esteárico utilizado como surfactante es de grado comercial, por lo cuál implica un menor costo sobre todo a nivel industrial.

ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
OBJETIVOS	iii
HIPÓTESIS.....	iv
JUSTIFICACIÓN	iv
ÍNDICE	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xii
ABREVIATURAS	xiii
INTRODUCCIÓN	xiv

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES 1

1.1 Alúmina.....	2
1.1.1 Materiales cerámicos	2
1.1.2 Alúmina como material cerámico	4
1.1.3 Clasificación de alúminas calcinadas	6
1.1.4 Aplicación de alúmina en diversas industrias	7
1.1.5 Alúminas de alta pureza.	7
1.1.6 Aplicaciones de alúmina de alta pureza	8
1.2 Métodos de obtención de alúmina.	8
1.2.1 Preparación de α -alúmina	8
1.2.2 Métodos de extracción de α -alúmina	9
1.2.3 Alúmina por el proceso Bayer	9
1.2.3.1 Reacciones involucradas en el proceso Bayer	12
1.3 Métodos químicos para la preparación de α -alúmina usando precursores.....	13
1.3.1 Síntesis de polvos ultrafinos de α -alúmina con bohemita y ácido oleico	13
1.3.2 α -alúmina a partir de precursores de carboxilatos de aluminio	14
1.3.3 Síntesis de polvos nanocristalinos de α -alúmina con trietanolamina TEA.....	15
1.4 Uso de precursores metalorgánicos en la síntesis de α -Alúmina	16
1.4.1 Síntesis del precursor formiato de aluminio	17
1.5 Surfactantes y polimerización por emulsión	17
1.5.1 Definición de emulsión	17
1.5.2 Polimerización por emulsión	18
1.5.3 Iniciación y polimerización	19
1.5.4 Propagación	20

1.5.5 Peso molecular	20
1.6 Efecto estérico	21
1.6.1 Tipos de efecto estérico	21
1.6.2 Estabilización estérica	22
1.7 Ácido esteárico	23
 CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
2.1 Materiales	27
2.2 Síntesis del precursor formiato de aluminio	27
2.3 Selección y formulación del reactivo metalorgánico y surfactante	28
2.3.1 Datos técnicos del surfactante utilizado.	28
2.4 Preparación de la emulsión	29
2.5 Calcinación a 1060 °C	30
2.6 Dispersión y disgregación de los polvos de α -alúmina	31
2.7 Preparación de de los polvos para su caracterización mediante microanálisis (SEM), espectroscopia infrarrojo, difracción de rayos X y tamaño de partícula	31
2.7.1 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
2.7.2 Análisis espectroscópico (IR).....	32
2.7.3 Difracción de rayos X (DRX)	33
2.7.4 Granulometría por sedimentación	34
 CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	35
3.1 Obtención de α -alúmina a partir de formiato de aluminio y ácido esteárico	36
3.2 Efecto de la concentración del ácido esteárico sobre la formación de α -alúmina	39
 CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	69
Referencias bibliográficas.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I.

Figura 1.1 Tradicional y moderna alúmina cerámica bajo microscopio	5
Figura 1.2. Proceso Bayer (By ASERAL Asociación Española de Refinadores de Aluminio).....	10
Figura 1.3. Diagrama conceptual del proceso de producción de los polvos de α - alúmina.....	13
Figura 1.4. Imagen MET de los polvos de α -alúmina.....	14
Figura 1.5. Imagen MET de los polvos de α -alúmina, calcinados a 1025 °C	15
Figura 1.6 Diagrama de la Primera etapa síntesis del precursor metalorgánico	17
Figura 1.7 Imagen de un surfactante	19
Figura 1.8 Imagen de la formación de una micela	19
Figura 1.9. Estabilización estérica	23
Figura 1.10. Estructura de esqueleto del ácido esteárico	23

CAPÍTULO II.

Figura 2.1 Diagrama de flujo de la ruta experimental seguida para la síntesis de α -alúmina.....	26
Figura 2.2 Diagrama de la síntesis del precursor metalorgánico.....	27
Figura 2.3 Procesador ultrasónico HORIBA, utilizado para disgregar las emulsiones	30
Figura 2.4 Imagen del horno Kanthal Super Rapid High Temperature Furnace utilizado par el proceso de calcinación	30
Figura 2.5 Equipo utilizado para el microanálisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)	31
Figura 2.6 Espectrofotómetro utilizado de los polvos de α -alúmina para el análisis IR.....	32

Figura 2.7 Difractómetro de rayos X SIEMENS D5000, utilizado para el análisis DRX	33
Fig. 2.8. Analizador de partícula automático centrífugo HORIBA Mod. CAPA 300, utilizado para la medición de aglomerados de α -alúmina	34

CAPÍTULO III.

Figura 3.1. Proceso de filtración por medio de vación del precipitado de formiato de aluminio formado	36
Figura 3.2. Formiato de aluminio filtrado y lavado, obtenido de una lámina de aluminio	37
Figura 3.3 Pasta de ácido esteárico saponificado con hidróxido de amonio, utilizada como surfactante	37
Fig. 3.4 Emulsión M91, disgregada por medio de tratamiento ultrasónico	38
Figura 3.5 Polvos ultrafinos de α -alúmina obtenidos de la calcinación	39
Figura 3.6. Difractograma de la alúmina obtenida por calcinación a 1060 °C. a) Ácido esteárico/gel precursor 1:1(M11), b) Ácido esteárico/gel precursor 3:1 (M31), c) Ácido esteárico/gel precursor 6:1 (M61) y d) Ácido esteárico/gel precursor 9:1 (M91).....	40
Figura 3.7. Difractogramas comparativos entre α -alúmina obtenido a 1060 °C y α -alúmina obtenido a 1400 °C [31] (*JCPDS File Card No. 10-0173)	41
Figura 3.8 Espectros de infrarrojo de la alúmina obtenida por calcinación a 1060 °C a) Ácido esteárico/gel precursor 1:1, b) Ácido esteárico/gel precursor 3:1, c) Ácido esteárico/gel precursor 6:1 y d) Ácido esteárico/gel precursor 9:1	42
Figura 3.9 Espectros de infrarrojo comparativos entre α -alúmina obtenido a 1060 °C y α -alúmina obtenido a 1200 °C	43
Figura 3.10 Ampliación a 20000X por medio de MEB de la muestra M11	45
Figura 3.11 Imagen de electrones secundarios de la muestra M31 (relación molar ácido esteárico:gel precursor 3:1), a una ampliificación de 20000X	46
Figura 3.12 Imagen de electrones secundarios de la muestra M31 (relación	

molar ácido esteárico:gel precursor 3:1), a una amplificación de 130000X	46
Figura 3.13 Imagen de electrones secundarios de la muestra M31 (relación molar ácido esteárico:gel precursor 3:1), a una amplificación de 40000X	47
Figura 3.14 Imagen de electrones secundarios de la muestra M31 (relación molar ácido esteárico/gel precursor 3:1), a una amplificación de 75000X	47
Figura 3.15 Imagen de los electrones secundarios de la muestra M61 a una amplificación de 1000X	48
Figura 3.16 Imagen de los electrones secundarios de la muestra M61 a una amplificación de 5000X	48
Figura 3.17. Imagen de los electrones secundarios de la muestra M61 a una amplificación de 10000X	49
Figura 3.18 Imagen de los electrones secundarios de la muestra M61 a una amplificación de 30 000X	50
Figura 3.19 Imagen de los electrones secundarios de la muestra M61 a una amplificación de 40 000X	50
Figura 3.20 Imagen de los electrones secundarios de la muestra M61 a una amplificación de 75 000X	51
Figura 3.21 Imagen MEB a un acercamiento de 1000X de los agregados de α -alúmina de la M91	52
Figura 3.22 Imagen MEB a un acercamiento de 5000X de los agregados de α -alúmina de la M91	52
Figura 3.23 Imagen MEB a un acercamiento de 10 000X de los agregados de α -alúmina de la M91.....	53
Figura 3.24 Imagen de electrones secundarios de la M91 a una amplificación de 10 000X	53
Figura 3.25 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la M91 a una amplificación de 40 000X comparado con una escala de 100 nm	54
Figura 3.26 Espectro de EDX (zona analizada).....	55
Figura 3.27 Imagen comparativa de los electrones secundarios a una	

amplificación de 20 000X de las muestras a)M11 y b) M31	56
Figura 3.28 Imagen comparativa de los electrones secundarios a una amplificación de 40 000X para las muestras a) M31, b) M61 y c)M91.....	57
Figura 3.29 Gráfica de D (micras) Vs % Acumulado de las partículas de α -alúmina para M61.....	58
Figura 3.30 Gráfica de D (micras) Vs % Acumulado de las partículas de α -alúmina para M91	59
Fig. 3.31 Imagen MEB de un aglomerado de α -alúmina sintetizada por la muestra M61	60
Figura 3.32 Amplificación a 30 000X de las nanopartículas de α -alúmina de M61	61
Figura 3.33 Amplificación a 40 000X de las nanopartículas de α -alúmina de M61.....	61
Figura 3.34 Amplificación a 55 000X de las nanopartículas de α -alúmina de M61	62
Figura 3.35 Amplificación a 75 000X de las nanopartículas de α -alúmina de M61	62
Figura 3.36 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la M91 a una amplificación de 5 000X comparado con una escala de 1 μm	63
Figura 3.37 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la M91 a una amplificación de 10 000X comparado con una escala de 1 μm	63
Figura 3.38 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la M91 a una amplificación de 20 000X comparado con una escala de 1 μm	64
Figura 3.39 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la M91 a una amplificación de 130 000X comparado con una escala de 1 μm	64
Figura 3.40 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la M91 a una amplificación de 40 000X comparado con una escala de 1 μm	65
Figura 3.41 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la muestra con relación ácido esteárico/gel precursor 12:1, sin disgregar, a 30 000X amplificaciones	66
Figura 3.42 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la muestra con relación ácido esteárico/gel precursor 12:1, sin disgregar, a	

10 000X ampliificaciones	66
Figura 3.43 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la muestra con relación ácido esteárico/gel precursor 12:1, sin disgregar, a 20 000X ampliificaciones	67
Figura 3.44 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la muestra con relación ácido esteárico/gel precursor 12:1, sin disgregar, a 30 000X ampliificaciones	67
Figura 3.45 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la muestra con relación ácido esteárico/gel precursor 12:1, sin disgregar, a 75 000X ampliificaciones	68

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I.

<i>Tabla 1.1 Variación del tamaño de partícula de α-alúmina utilizado por Ranjan usando TEA.....</i>	<i>16</i>
--	-----------

CAPÍTULO II.

<i>Tabla 2.1 Propiedades del Q1090, ácido esteárico</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 2.2 Cantidades y concentraciones molares utilizadas para preparar las emulsiones ácido graso/gel lavado</i>	<i>29</i>

CAPÍTULO III.

<i>Tabla 3.1. Grupos correspondientes a las señales obtenidas para las muestras M11, M31, M61, M91 y muestra de referencia</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 3.2 Efecto de la relación ácido esteárico/formiato de aluminio sobre la formación de la fase α-Alúmina</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 3.3 Microanálisis del α-alúmina de la M91.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 3.4. Análisis del tamaño de aglomerados para M61</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 3.5. Análisis del tamaño de aglomerados para M91</i>	<i>59</i>

ABREVIATURAS

M11: Emulsión con relación molar ácido esteárico/gel precursor 1:1

M31: Emulsión con relación molar ácido esteárico/gel precursor 3:1

M61: Emulsión con relación molar ácido esteárico/gel precursor 6:1

M91: Emulsión con relación molar ácido esteárico/gel precursor 9:1

M121: Emulsión con relación molar ácido esteárico/gel precursor 12:1

INTRODUCCIÓN

La alúmina es el compuesto químico que se produce en mayor volumen a nivel mundial, es uno de los materiales abrasivos más importantes y ampliamente utilizados. En la actualidad existen una gran variedad de aplicaciones que son de gran utilidad para la vida cotidiana. Algunas de esas aplicaciones son: lechos en el tratamiento de aceros especiales de aleación, como fundente en la fusión de aceros especiales, componente de vidrios de poca dilatación térmica de vidriados para porcelana y como materia prima para la fabricación de porcelanas dentales. Con poca proporción de carbonato sódico se usa como material refractario para aislantes eléctricos.

La alúmina también tiene usos importantes como catalizador y soporte de catalizadores, y para este fin se emplean diversos tipos, según las características que se deseen. Ciertas calidades de la alúmina calcinada ordinaria que resulta del proceso Bayer se emplean en el acabado de metales, particularmente de superficies duras de acero inoxidable y chapado de cromo. La alúmina fundida de pureza ordinaria producida en horno de acero eléctrico sirve para preparar materiales refractarios. Sus propiedades dependen de la temperatura de calcinación y el tamaño de partícula.

La fase estable de la alúmina es la fase α , siendo esta la que posee las mejores propiedades térmicas y mecánicas para aplicaciones avanzadas. Su estructura cristalina es hexagonal.

Los principales métodos 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.

El proceso Bayer, hasta ahora, es el principal método industrial para producir alúmina a partir de bauxita. El principal inconveniente de este proceso es la gran cantidad de residuos

contaminantes que produce. Debido a esto, se han desarrollado otras rutas de procesamiento para obtener alúmina de alta calidad.

Se ha encontrado que la naturaleza del precursor influye en el curso de la 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.

Actualmente se han realizado experimentos, los cuales proporcionan una solución a las dificultades inherentes en el método previo de calcinación; es decir, se proporciona un método en el cual la α -alúmina es formada a una temperatura lo suficientemente baja, que además no hay un excesivo crecimiento de los cristales de la α -alúmina y no hay una pronunciada sinterización de tales cristales en aglomerados.

Este proyecto, básicamente, propone la obtención de polvos de α -alúmina que posea las siguientes características: tamaño nanométrico, forma esférica, distribución de tamaños de partícula estrecha y elevada pureza química.

Para conseguir nanopartículas de α -alúmina con esas características, se involucra la síntesis de un precursor metalorgánico formiato de aluminio y la adición de un ácido graso como surfactante.

Estos son los encargados de compatibilizar el agua con los aceites, permitiendo la formación de estructuras que asocian agua y aceite en una solución micelar. Esta acción compatibilizadora se llama solubilización o co-solubilización y tiene muchas aplicaciones presentes y futuras.

Como primer paso, se parte de la síntesis metalorgánica del formiato de aluminio, dicha ruta involucra el uso de un catalizador HgCl_2 , para la activación superficial (formación de

amalgama en la superficie) para facilitar la disolución del aluminio con ácido fórmico y formar su respectiva sal.

El formiato de aluminio una vez sintetizado es disuelto en agua y purificado con NH_4OH , mediante precipitación. El producto de precipitación se mezcla con el surfactante, ácido esteárico, para formar micelas $\text{Al}(\text{CO}_2\text{R}_x)_3$. La emulsión resultante, se calcinó a $1060\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmosfera pobre de oxígeno; donde el ácido graso se descompone en monóxido de carbono y agua, y a su vez deja una película de carbono durante el proceso de calcinación. El carbón residual ayuda a prevenir el crecimiento de aglomerados durante la formación de α -alúmina formando una masa esponjosa y frágil. Posteriormente, los polvos frágiles y esponjados son enfriados y molidos en presencia de KOH , seguido de un tratamiento en ultrasonido para la dispersión de las partículas. Finalmente, se realiza la caracterización de las partículas nanométricas de α -alúmina por difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de barrido.

CAPÍTULO I.

ANTECEDENTES

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 ALÚMINA.

1.1.1 Materiales cerámicos.

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos. Un ejemplo de ello es la alúmina Al_2O_3 . La alúmina es un cerámico que tiene átomos metálicos como el aluminio y no metálicos como el oxígeno. Los materiales cerámicos tienen una amplia gama de propiedades físicas y químicas.

Dentro de los materiales de ingeniería los materiales cerámicos o fases cerámicas abarcan una amplia variedad de sustancias. Para mencionar algunas: vidrio, ladrillos, piedra, concreto, porcelana esmaltada, materiales magnéticos no metálicos, refractarios, etc. En la gran mayoría de estas aplicaciones el producto tiene una propiedad esencial ó una combinación particular de propiedades que no puede ser obtenida con ningún otro material, siendo esto la base de la elección. Las losetas que protegen al trasbordador espacial están hechas de sílice, que es un material cerámico. Vale decir, entonces, que la clasificación como material cerámico es amplia, a punto tal que se incluyen no solamente los óxidos y silicatos, sino también todos los materiales inorgánicos no metálicos como los carburos duros y grafitos. La gran mayoría de los minerales cerámicos, pensándolos como fases, al igual que los metales, tienen estructuras cristalinas. En estas están presentes elementos metálicos y no metálicos con enlaces covalentes ó iónicos. Esto significa que son estructuras que no tienen muchos electrones libres. Los electrones están compartidos covalentemente entre átomos adyacentes ó bien son transferidos de un átomo a otro para dar un enlace iónico. Estos tipos de enlaces son los que dan a los materiales cerámicos una alta estabilidad. Como clase, la temperatura de fusión en promedio, es más alta que la de los materiales metálicos u orgánicos. Son más resistentes a la alteración química. En general son malos conductores eléctricos y térmicos. Las estructuras cristalinas son bastante complejas; lo cual sumado a la mayor resistencia de sus enlaces químicos, hacen lentas a las reacciones químicas cerámicas [1, 2].

De aquellos compuestos que nos interesan, como el carburo de silicio, las estructuras y propiedades se encuentran entre las de los materiales cerámicos y de los metálicos. Como compuesto tienen elementos semimetálicos [3].

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 altos 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 (carburo de silicio) tiene conductividad térmica parecida a la de los metales. Los productos cerámicos como el FeO y el ZnO, son semiconductores y además, han sido descubiertos materiales cerámicos superconductores como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [4].

Actualmente la industria cerámica ocupa un amplio sector de producción, tanto a nivel mundial como a escala nacional, donde se 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 [5]. 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.

La clasificación de los materiales cerámicos se puede agrupar en:

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

Los materiales cerámicos tradicionales deben satisfacer menos requerimientos específicos que los materiales avanzados. Pueden ser químicamente heterogéneos y pueden tener microestructuras complejas. Por otra parte, los materiales cerámicos avanzados deben cumplir con requisitos muy específicos. Estos materiales se realizan generalmente para ser completamente densos y para tener tolerancias dimensionales ajustadas. Además de ser diseñados soportar niveles substancialmente más altos de la tensión mecánica y térmica, hay otras características importantes que hacen a la cerámica estructural avanzada diferente de las cerámicas tradicionales. Los polvos, las composiciones, el procesado, y microestructura que resulta se deben controlar cuidadosamente para proporcionar los niveles requeridos del funcionamiento. Por lo tanto, la cerámica estructural avanzada es más costosa que cerámica tradicional.

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.

1.1.2 Alúmina como material cerámico.

La alúmina es el óxido de aluminio (Al_2O_3). Junto con la sílice, es el ingrediente más importante en la constitución de las arcillas y los barnices, confiriéndoles resistencia y aumentando su temperatura de maduración. El óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón y de esmeril. Los cristales de óxido de aluminio presentan un sistema cristalino hexagonal y de tamaño muy fino (nm) [6].

La alúmina cerámica moderna es compuesta de cristales muy pequeños de óxido de aluminio, las impurezas son menores que 0.5% del volumen del material. Los cristales más pequeños y la pureza del material, hacen el producto final más resistente a la fractura. En la figura 1.1 una imagen ilustrativa de la tradicional y de la moderna alúmina.

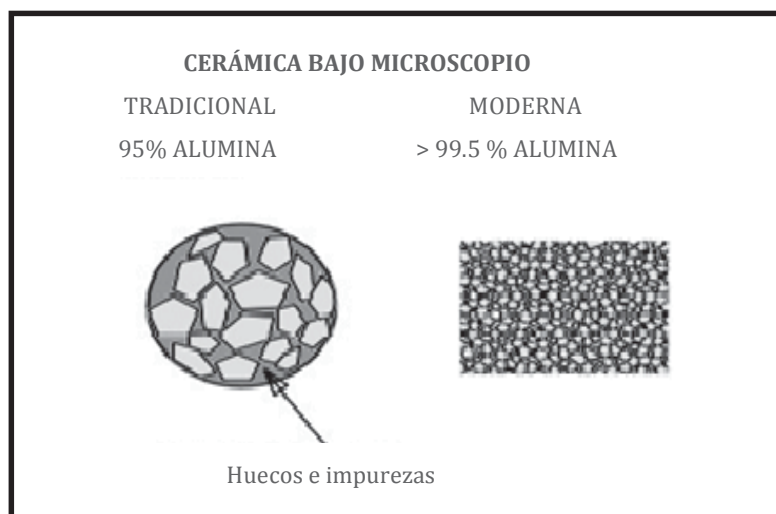


Figura 1.1 Tradicional y moderna alúmina cerámica bajo microscopio

En los viejos materiales cerámicos los cristales de óxido de aluminio eran grandes, no congregados. Tenían demasiadas impurezas y espacios vacíos entre ellas. Esas impurezas eran puntos débiles para la propagación de grietas de fractura. La estructura gruesa y las impurezas eran la causa de las frecuentes fracturas de los antiguos componentes cerámicos.

En la cerámica moderna, los cristales de óxido de aluminio son muy pequeños, la distribución de tamaño estrechos, y las impurezas son menores del 5% del volumen del material. El estrecho embalaje de los cristales de óxido de aluminio es alcanzado por el supuesto procedimiento HIPing (Hot Isostatic Pressure). Los componentes cerámicos son calentados nuevamente y sujetos entonces a enormes presiones.

Cada uno de los componentes de la cerámica moderna es individualmente probado por tensión antes de ser liberado al mercado. Las modernas esferas de la alúmina cerámica son de estructura muy resistente.

Los componentes cerámicos deben también de aguantar la tensión de fatiga. Para certificarse se requiere que las partículas cerámicas aguanten cargas repetidas de 18.5 veces el peso del material a contener. [7]

1.1.3 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 ó térmicamente reactiva*. Contenido de óxido de sodio menor al 0.1%, el óxido de aluminio varía 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 [8].

Si bien es cierto que se puede obtener α -alúmina con 99.9% de pureza mediante el proceso Bayer, 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.

1.1.4 Aplicación de la alúmina en diversas industrias.

Los minerales que contienen aluminio 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.

Debido a las propiedades mencionadas, la alúmina se utiliza para fabricar crisoles utilizables en hornos, tubos y cubiertas de termopares. La alúmina también ofrece un buen aislamiento eléctrico a altas temperaturas, 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 avanzadas es usada en el aislamiento nuclear, medios de comunicación magnetofónicos y magnéticos.

Por lo general, la alúmina, es un producto de importación, por lo tanto, es necesaria la aplicación de técnicas innovadoras para el desarrollo y producción de este material. Además, la aplicación de una alúmina de tamaño muy fino y con elevada pureza, es muy amplia, lo cual justifica la aportación de un proceso de radicales libres en polimerización por emulsión.

1.1.5 Alúminas de alta pureza.

El desarrollo de la alúmina de alta pureza y de tamaño fino, entre otros factores, se contrapone al proceso Bayer para la producción de alúmina, debido a que este proceso ha sido diseñado para la producción en masa de alúmina de grado “fundición”, 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 [9, 10]. Generalmente, estos involucran la descomposición de sales de aluminio de elevada pureza (sulfatos, cloruros, nitratos, alumbre de amonio ó aluminio metálico) [11]. Como ejemplo, la calcinación de alumbre de amonio da como resultado alúmina con un 99.99 % de pureza.

Tanto la morfología de las partículas como su estado de aglomeración son diferentes 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.

1.1.6 Aplicaciones de la alúmina 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 de alta pureza [12, 13]. Otra aplicación importante de la alúmina calcinada de alta pureza es 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 la alúmina en este campo, se debe a la elevada resistencia mecánica, al fino acabado superficial, elevada densidad y pureza que es posible alcanzar.

1.2 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE ALÚMINA.

1.2.1 Preparación de α -alúmina.

Las fuentes principales de α -alúmina son el corindón 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 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 [14].

El método más importante para preparar 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 [14].

Otros métodos importantes son: la 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.

1.2.2 Métodos de extracción de α -alúmina.

Los procedimientos generales para la extracción de alúmina [14] son 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 y otras sales y agentes reductores.
- Proceso carbotérmico: utilización de carbón como agente reductor.
- Proceso electrolítico: separación de la alúmina de soluciones de aluminatos.

1.2.3 Alúmina producida por el proceso Bayer.

El proceso Bayer es el más utilizado para producir alúmina a partir de bauxita, aproximadamente el 90% de la alúmina producida por este proceso es utilizada para la obtención de aluminio metálico. Las etapas esenciales de este proceso se muestran en la figura 1.2 y 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 cuáles 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 cuál se efectúa por calcinación entre 1000-1200 °C, para producir el óxido de aluminio [14, 15].

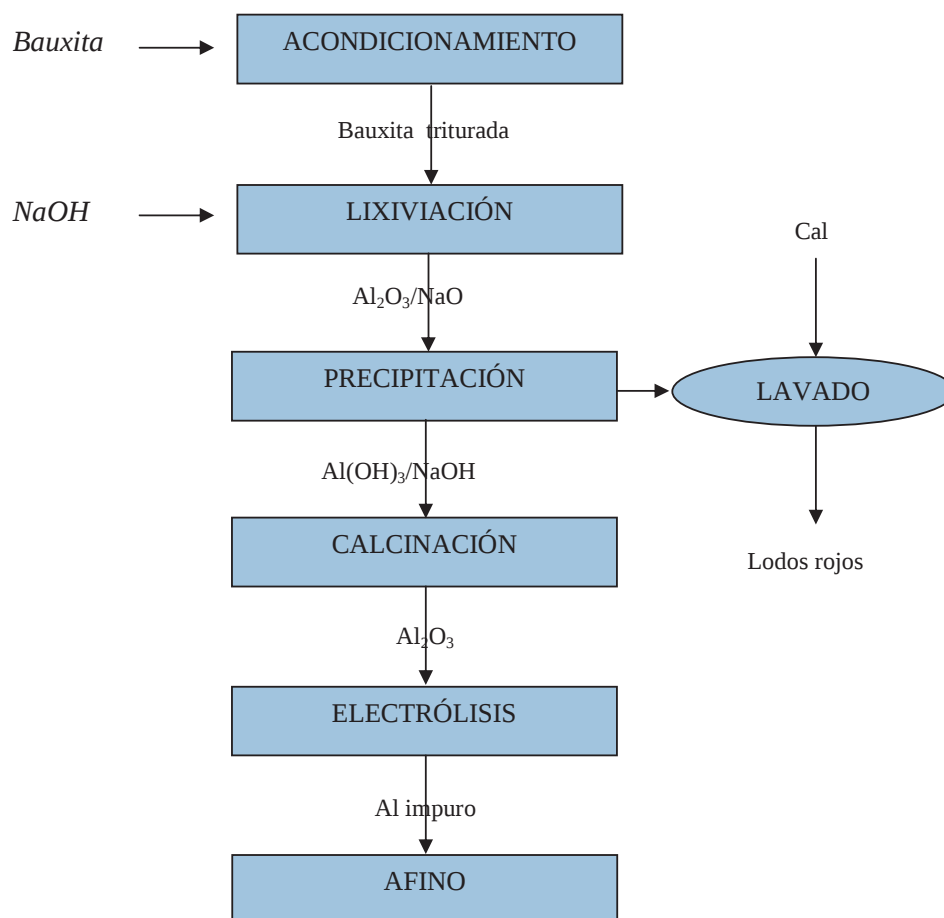


Figura 1.2. Proceso Bayer (By ASERAL Asociación Española de Refinadores de Aluminio).

Las principales impurezas de la alúmina obtenidas por el Proceso Bayer son Sílice, Hierro y Titanio.

- **Sílice:** la sílice se presenta como: cuarzo en sus varias formas y minerales, tales como: Kaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y Halosita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). La sílice en forma de cuarzo no es perceptiblemente atacada durante la extracción del hidrato de alúmina; pero la sílice combinada como arcilla y otros silicatos es altamente reactiva y se disuelve en sosa cáustica en el tanque de reacción (autoclave) entonces al reaccionar, la alúmina en solución tiende a precipitarse como un silicato de sodio y aluminio, el cual es eliminado del proceso con el hierro insoluble y el titanio en los lodos rojos. La cantidad de sílice reactiva varía con el tipo de mineral. Por lo tanto el mineral deberá contener tan poca sílice reactiva como sea posible, dado que su presencia conduce a pérdidas de alúmina (1-2 lb) y consumo de sosa (0,7-1,75 lb) por cada libra de sílice. Un porcentaje de sílice aceptable, no debería ser mayor de 7%.
- **Hierro:** el hierro se presenta como: hematita (Fe_2O_3), limonita ($\text{FeOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), goetita (FeO OH), siderita (Fe CO_3) y nontronita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). El óxido de hierro en sí no es un material dañino excepto, en grandes cantidades, cuando tiende a incrementar pérdidas de sosa en el lodo rojo. Aumentando la cantidad de material manipulado por unidad extraída.
- **Titanio:** Se presenta como TiO_2 . El titanio es una impureza indeseable en la alúmina, debido que al pasar al aluminio reduce notablemente la conductividad eléctrica del mismo. Es insoluble en condiciones normales de la digestión y es eliminado en los lodos rojos. El titanio presente en las bauxitas (2-3%) se solubiliza y precipita como NaHTiO_3 (metatitanato sódico), produciendo pérdidas de sosa. Esto se evita con la presencia de cal (3-5% de la bauxita); excesos mayores pueden producir la pérdida de alúmina como aluminato tricálcico hidratado [16].

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 más importante. El éxito de este proceso 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.

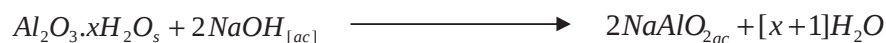
Se ha determinado que la bauxita contiene arsénico ($\approx 30\text{-}100$ g/ton), torio ($\approx 40\text{-}60$ g/ton), plomo (hasta 190 g/ton) y cromo (hasta 2000-5000 g/ton). Por consiguiente, si se considera la posibilidad de acumulación de estos metales tóxicos en algunos productos intermedios, estos residuos podrían ocasionar serios problemas a los seres humanos y al medio ambiente. La presencia de estos contaminantes en la bauxita, especialmente 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.

Los principales minerales que han sido propuestos como materia prima para la extracción de aluminio son: nefelina, alunita, dawwonita, 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 [17, 18]. En la figura 1.2 se muestra la secuencia del proceso Bayer.

1.2.3.1 Reacciones involucradas en el proceso Bayer

Las reacciones involucradas en el proceso Bayer son:

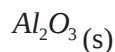
- a) Conversión del ion aluminato y eliminación de silicatos solubles



- b) Tratamiento ácido para precipitar el hidróxido.



- c) Calentamiento para producir el óxido



El óxido de aluminio, se reduce a aluminio por el proceso Hall [19] 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.

1.3 MÉTODOS QUÍMICOS PARA LA PREPARACIÓN DE α -ALÚMINA USANDO PRECURSORES.

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

Chih-Peng Lin, *et al*, proponen un método para formar polvos nanométricos de α -alúmina [20, 21], a partir de ácido oleico mezclado con un gel de bohemita, el cuál es un precursor de Al_2O_3 . Después de obtenida la mezcla, ésta es añejada durante 24 horas y calcinada en atmósfera pobre de oxígeno entre 25 y 1100 °C. Donde el ácido oleico se evapora y descompone en carbono durante el proceso de calcinación, el cuál previene el crecimiento de las nanopartículas durante la formación de α -alúmina.

En la figura 1.3 se muestra el diagrama conceptual del proceso de calcinación de los aditivos químicos para el proceso de producción de los polvos de α -alúmina, donde: (A) y (B) son la formación del sol-gel, (C) la agregación del surfactante al gel de bohemita 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 cuál está cubierta por carbono en una atmósfera pobre en oxígeno y por último (G) corresponde a la calcinación de los polvos con carbón residual para obtener la masa esponjosa y frágil que contiene los polvos de α -alúmina.

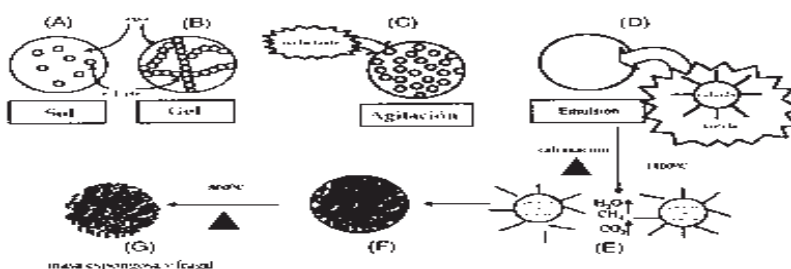
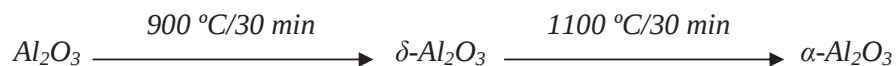


Figura 1.3. Diagrama conceptual del proceso de producción de los polvos de α -alúmina.

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



El diámetro promedio de las partículas existentes en los aglomerados frágiles es de 60 nm, como se puede observar en la imagen MET de la figura 1.4.

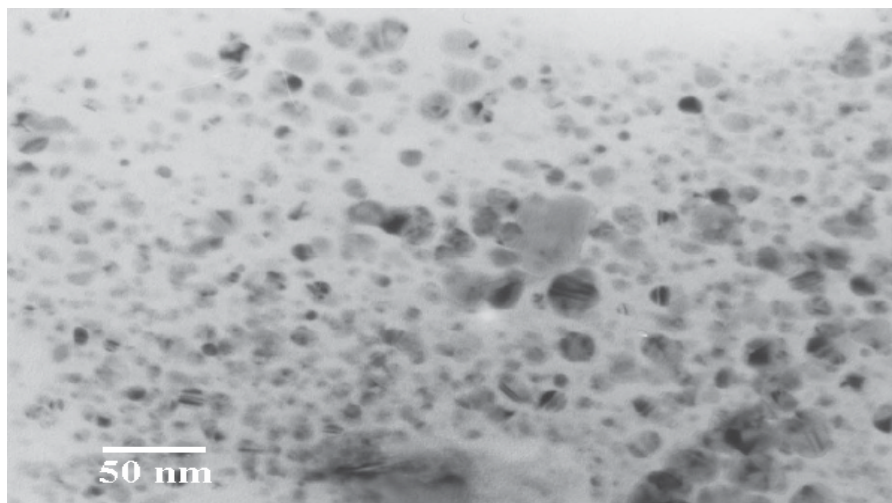
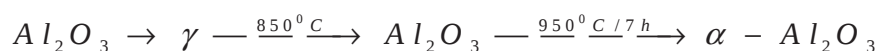


Figura 1.4. Imagen MET de los polvos de α -alúmina

1.3.2 α -alúmina a partir de precursores de carboxilatos de aluminio.

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 [22]. Concluyeron que los polvos de α -alúmina con área superficial de $11\text{ m}^2/\text{g}$, 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 α -alúmina obtenida que se desarrolla durante la calcinación del acetato y formiato básico de aluminio se presenta en la siguiente ecuación:



1.3.3 Síntesis de polvos nanocristalinos de α -alúmina con trietanolamina TEA.

Ranjan K. Pati, *et al.*, llevan a cabo una nueva ruta química para la preparación de polvos nanocristalinos de α -alúmina, con un tamaño promedio de partícula de 25 nm [23]. Esta ruta utiliza la TEA como un agente acomplejante, para contener los iones del metal, en un sistema homogéneo a lo largo de la reacción sin sufrir precipitación. Para asegurar esto, la cantidad de TEA en la solución se ha optimizado. 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. La masa carbonosa seca es el precursor del polvo fino a formar. La calcinación a 1025 °C por una hora del precursor da como resultado los polvos del α -alúmina (con un área superficial de 160 m²/g) como se observa en la figura 1.5:

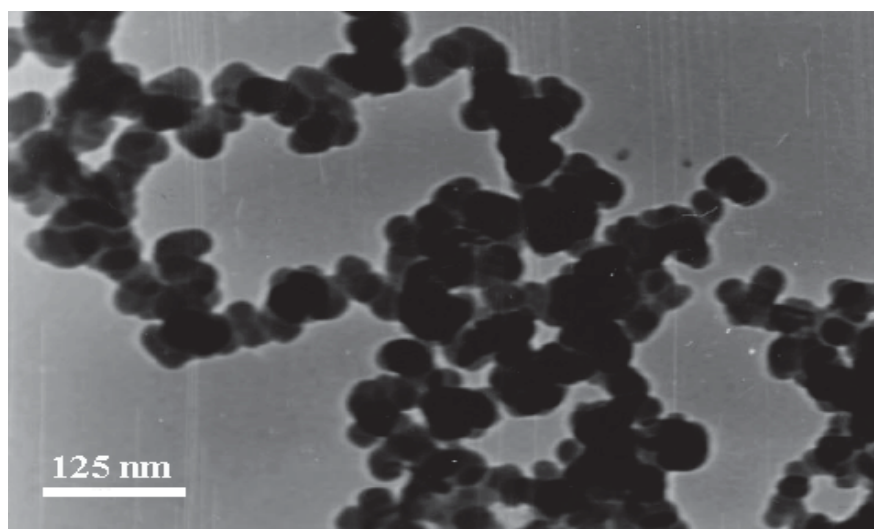


Figura 1.5. Imagen MET de los polvos de α -alúmina, calcinados a 1025 °C.

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 de polímero en la matriz generada durante la pirolisis. En la siguiente tabla se aprecia la variación en los tamaños de partícula al aumentar la relación de TEA con respecto al Al³⁺.

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

Tabla 1.1 Variación del tamaño de partículas de α -alúmina utilizado por Ranjan K usando TEA .

1.4 USO DE PRECURSORES METALORGÁNICOS EN LA SÍNTESIS DE α -ALUMINA.

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

Los carboxilatos de aluminio, se usan ampliamente en la industria farmacéutica, textil, del papel y recientemente como precursores de cerámicas avanzadas. 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 °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 °C.

Se ha encontrado que la naturaleza de la sal precursora 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.

1.4.1 Síntesis de α -alúmina a partir del precursor formiato de aluminio.

Simón Y. Reyes López y Satoshi Sugita Sueyoshi, 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 $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3$ [24]. Esta ruta, es la utilizada en esta tesis para sintetizar el precursor formiato de aluminio.

En el diagrama mostrado en la figura 1.6, se observa de manera resumida los pasos para la síntesis del precursor metalorgánico que se usa como precursor para la obtención de polvos de α -alúmina.

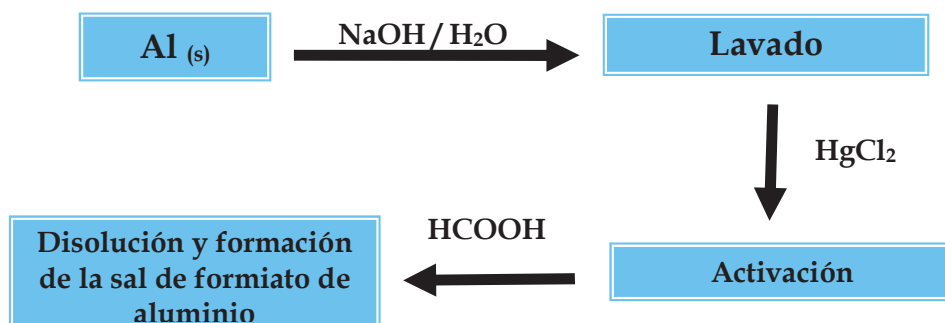


Figura 1.6 Diagrama de la síntesis del precursor metalorgánico.

1.5 SURFACTANTES Y POLIMERIZACIÓN POR EMULSIÓN.

1.5.1 Definición de emulsión

Una emulsión es definida como una suspensión coloidal estable de dos fases, constituida por un líquido inmiscible disperso y retenida en otro líquido por una sustancia llamada emulsificante. La fase dispersa, discontinua o interna es el líquido desintegrado en glóbulos. El líquido circundante es la fase continua o externa [25, 26]

1.5.2 Polimerización en emulsión

La adición de radicales libres en polimerización es en la mayoría de los casos el mecanismo usado en sistemas acuosos en emulsión. El proceso de polimerización es la unión de un gran número de pequeñas moléculas llamadas monómeros hasta formar una larga molécula de polímero. La reacción se realiza con peróxidos solubles en agua pero en lugar de agregarle un agente de suspensión como el alcohol polivinílico, se añade un emulsificante, que puede ser un detergente o un jabón. En esas condiciones el monómero se emulsifica, es decir, forma gotitas de un tamaño tan pequeño que ni aún con un microscopio pueden ser vistas. Estas microgotitas quedan estabilizadas por el jabón durante todo el proceso de la polimerización, y acaban formando un látex de aspecto lechoso, del cual se hace precipitar el polímero rompiendo la emulsión que posteriormente se lava, quedando siempre restos de jabón, lo que le imprime características especiales de adsorción de aditivos.

Los principales pasos en el proceso son: iniciación, propagación, transferencia y terminación.

En la industria, las reacciones de emulsión por polimerización son acompañadas por un posesionamiento del monómero limitado por la solubilidad del agua en un medio acuoso, normalmente conteniendo algún surfactante. Un surfactante, posee dos extremos de distinta solubilidad. Un extremo, denominado cola, consiste en una larga cadena hidrocarbonada soluble en compuestos orgánicos, no polares y el otro, llamado cabeza es una sal soluble en agua que puede ser la sal de un ácido carboxílico o ácido sulfónico. En la figura 1.7 se presenta la imagen de un surfactante.

En una polimerización en emulsión, el jabón o surfactante es disuelto en agua hasta alcanzar la concentración micelar crítica (CMC). El interior de la micela provee el lugar necesario para la polimerización. Luego se agregan un monómero (como el estireno o el metacrilato de metilo) y un iniciador soluble en agua y toda la mezcla se sacude o se agita. Las polimerizaciones en emulsión siempre se realizan por medio de radicales libres, los

extremos aniónicos y catiónicos de las cadenas serán rápidamente saciados por el agua. El producto de una polimerización en emulsión recibe el nombre de látex.



Figura 1.7 Imagen de un surfactante

El monómero puede encontrarse en tres lugares distintos. Para empezar, puede estar formando grandes gotas que flotan al azar en el agua. En segundo lugar, alguna porción podría estar disuelta en agua, pero es mínimo. Los monómeros orgánicos como el estireno y el metacrilato de metilo son hidrofóbicos. Por último, el monómero puede encontrarse en las micelas, como se muestra en la figura 1.8. El líquido inmisible es el monómero hidrofóbico, el líquido madre es el agua y el emulsificante es el jabón.

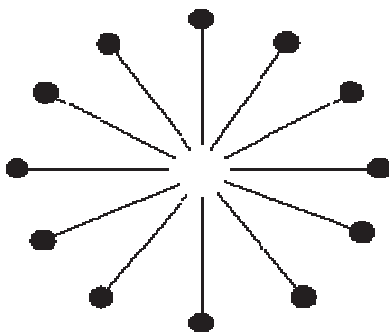


Figura 1.8 Imagen de la formación de una micela

1.5.3 Iniciación y polimerización

La iniciación tiene lugar cuando un fragmento de iniciador migra hacia una micela y reacciona con una molécula de monómero. Comúnmente se emplean iniciadores solubles en agua como los peróxidos y persulfatos (lo cual también impide la polimerización en las grandes gotas de monómero). Una vez que comienza la polimerización, la micela es

considerada como una partícula. Las partículas poliméricas pueden crecer hasta pesos moleculares extremadamente elevados, especialmente si la concentración de iniciador es baja. Eso hace que la concentración de radicales y la velocidad de terminación también sean bajas. A veces se adiciona a la mezcla un agente de transferencia de cadena para impedir que el peso molecular sea demasiado alto.

1.5.4 Propagación

El monómero migra desde las grandes gotas que forma hacia las micelas. En promedio, existe un radical por micela. Debido a ésto, no existe mucha competencia por el monómero entre las cadenas en crecimiento de las partículas, por lo tanto éstas crecen a pesos moleculares casi idénticos y la polidispersidad es muy cercana a uno. En las polimerizaciones por emulsión, prácticamente todo el monómero es consumido, lo cual quiere decir que el látex puede ser usado sin purificación. Esto es importante para pinturas y revestimientos. Cada micela puede considerarse como una polimerización en mini-masa. A diferencia de las tradicionales polimerizaciones en masa, no existe monómero residual sin reaccionar y no se forman "puntos calientes". En las polimerizaciones en masa (es decir, sólo el monómero y el iniciador, sin solvente) los puntos calientes causan degradación y decoloración y la transferencia de cadena ensancha la distribución de pesos moleculares. A veces un incremento de la temperatura puede hacer que la velocidad de polimerización se incremente en forma explosiva. En cambio el agua actúa aquí como un dispersante del calor para todos estos mini-reactores, impidiendo que exploten.

1.5.5 Peso Molecular

La velocidad de polimerización es la misma que la velocidad de desaparición del monómero, el cual desaparece más rápido cuando existen más partículas. Para que existan más partículas debe haber más micelas. Si se incrementa la concentración de jabón, se obtienen más micelas. En el caso en que la concentración de iniciador no se modifique, se obtienen más partículas y menos radicales. Lo cual significa que el número de radicales por micela cae por debajo de uno. En otras palabras, la velocidad de terminación será baja, ya que hay menos radicales, por lo tanto, el resultado final es que al disminuir la concentración

de iniciador se incrementa el peso molecular y la velocidad de polimerización. Esto es exactamente lo contrario a las polimerizaciones en masa y en solución. Para incrementar la velocidad de polimerización en estos casos, debemos aumentar la temperatura o la concentración de iniciador, con lo que logramos un incremento en la velocidad de terminación y una disminución en el peso molecular.

1.6 EFECTO ESTÉRICO

El efecto estérico (o efecto de la orientación) es un impedimento descrito en la química orgánica causado por la influencia de un grupo funcional de una molécula en el curso de una reacción química. El término fue utilizado por primera vez en 1894 por Victor Meyer, que lo acuñó al observar que algunas reacciones son muy lentas cuando en el área de la reacción hay grandes átomos o grupos. Hay que tener en cuenta que, para que se produzca una reacción entre dos moléculas, éstas deben colisionar de forma que su orientación relativa sea la correcta [27].

También se produce este efecto cuando un grupo sustituyente interacciona con átomos o grupos de átomos de la cadena en la que se incluye modificando alguna de sus características, como el punto de ebullición [28].

1.6.1 Tipos de efecto estérico

a) Impedimento estérico

El efecto se produce cuando el volumen ocupado por parte de una molécula impide que otra parte de la misma reaccione. Un ejemplo conocido del impedimento estérico es la aplicación de cetonas en una reacción Grignard; si se añade metilpropano, la reacción se frena e incluso se detiene.

Aunque el impedimento estérico sea algunas veces un problema, puede ser también un instrumento muy útil, y a menudo es explotado por químicos para cambiar el modelo de reactividad de una molécula parando las reacciones del lado no deseadas (protección

estérica). El obstáculo estérico entre grupos adyacentes también puede restringir ángulos de enlace torsional. Sin embargo, la hiperconjugación ha sido sugerida como una explicación de la preferencia de la conformación de etano.

b) Repulsión estérica

Se produce cuando un grupo de una molécula es aparentemente debilitado o protegido por grupos funcionales menos cargados (o con carga eléctrica opuesta), incluyendo soluciones de iones (Repulsión de Debye). En algunos casos, el átomo a interactuar deberá buscar lugares menos protegidos, lo que permite controlar cuándo y en qué dirección se producirá la interacción molecular.

c) Atracción estérica.

La atracción estérica ocurre cuando las moléculas tienen forma ó geometría que es optima para la interacción entre ellas. En estos casos las moléculas reaccionarán unas con otras más a menudo en disposiciones específicas.

d) Efecto estérico Vs efecto electrónico.

La estructura, reactividad y propiedades de una molécula son dependientes de las interacciones de vinculación simples incluyendo enlaces covalentes, enlaces iónicos, enlaces de hidrógeno y las formas menores de vinculación. Esta vinculación suministra un esqueleto molecular básico que es modificado por fuerzas repulsivas. Estas fuerzas repulsivas incluyen las interacciones estéricas descritas. La vinculación básica y estérica es a veces insuficiente para explicar muchas estructuras, propiedades y la reactividad.

Así, el efecto estérico es a veces contrastado y complementado por el efecto electrónico que implica la influencia de efectos como la inducción, la conjunción, la simetría orbital e interacciones electrostática [29].

1.6.2 Estabilización estérica

La estabilización estérica es un mecanismo que puede explicar la habilidad de ciertos aditivos a inhibir coagulaciones de las suspensiones. Esos aditivos son polímeros afines al

agua y surfactantes con cadenas con afinidad al agua. Se cree que estos aditivos cubren el sistema de manera que los largos lazos y las colas se extiendan hacia fuera en la solución, como se muestra en la figura 1.9. Los sistemas estéricamente estabilizados tienden a permanecer bien dispersos aún en altas concentraciones salinas ó bajo condiciones donde el potencial Z de las superficies es reducido a cerca de cero. La efectividad de la estabilización estérica ha sido atribuida a la pena termodinámica cuando se trata de confinar cadenas poliméricas a pequeños volúmenes. Otra explicación es que tales cadenas tienen afinidad al agua y por lo tanto, preferirían quedarse asociadas con el agua, en lugar de interactuar recíprocamente con alguna otra superficie (excepto aquellos que son atacados al final de una superficie).

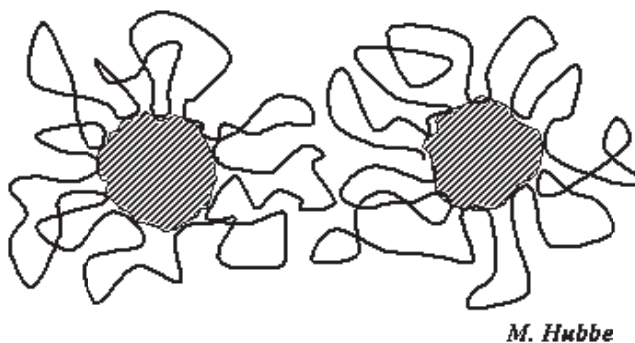


Figura 1.9. Estabilización estérica

1.7 ÁCIDO ESTEÁRICO

El ácido esteárico es un ácido graso saturado proveniente de aceites, grasas animales y vegetales. Es un sólido parecido a la cera; su fórmula química es $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. Su nombre IUPAC es ácido octadecanoico. Tiene una cadena hidrofóbica de carbono e hidrógeno. Su estructura se muestra en la figura no. 1.10:



Figura 1.10. Estructura de esqueleto del ácido esteárico.

Se prepara tratando la grasa animal con agua a una alta presión y temperatura, para posteriormente ser sometido a una reacción de hidrogenación. También se le puede obtener de la hidrogenación de los aceites vegetales. Algunas de sus sales funcionan como tensoactivos (principalmente de sodio y potasio). Es muy usado en la fabricación de velas, jabones y cosméticos [30].

Las características físicas del ácido esteárico son:

Color: blanco

Peso molecular: 284,48 uma

Punto de ebullición: 361 °C

Punto de fusión: 69,6 °C

Estado de Agregación: Sólido

Apariencia: Cristalina

No es soluble en agua

CAPÍTULO II.
DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el procedimiento llevado a cabo para la síntesis de α -alúmina nanométrica mediante un proceso de polimerización por emulsión a partir de formiato de aluminio; la cual se realiza mediante las etapas mostradas en el diagrama de flujo de la figura 2.1.

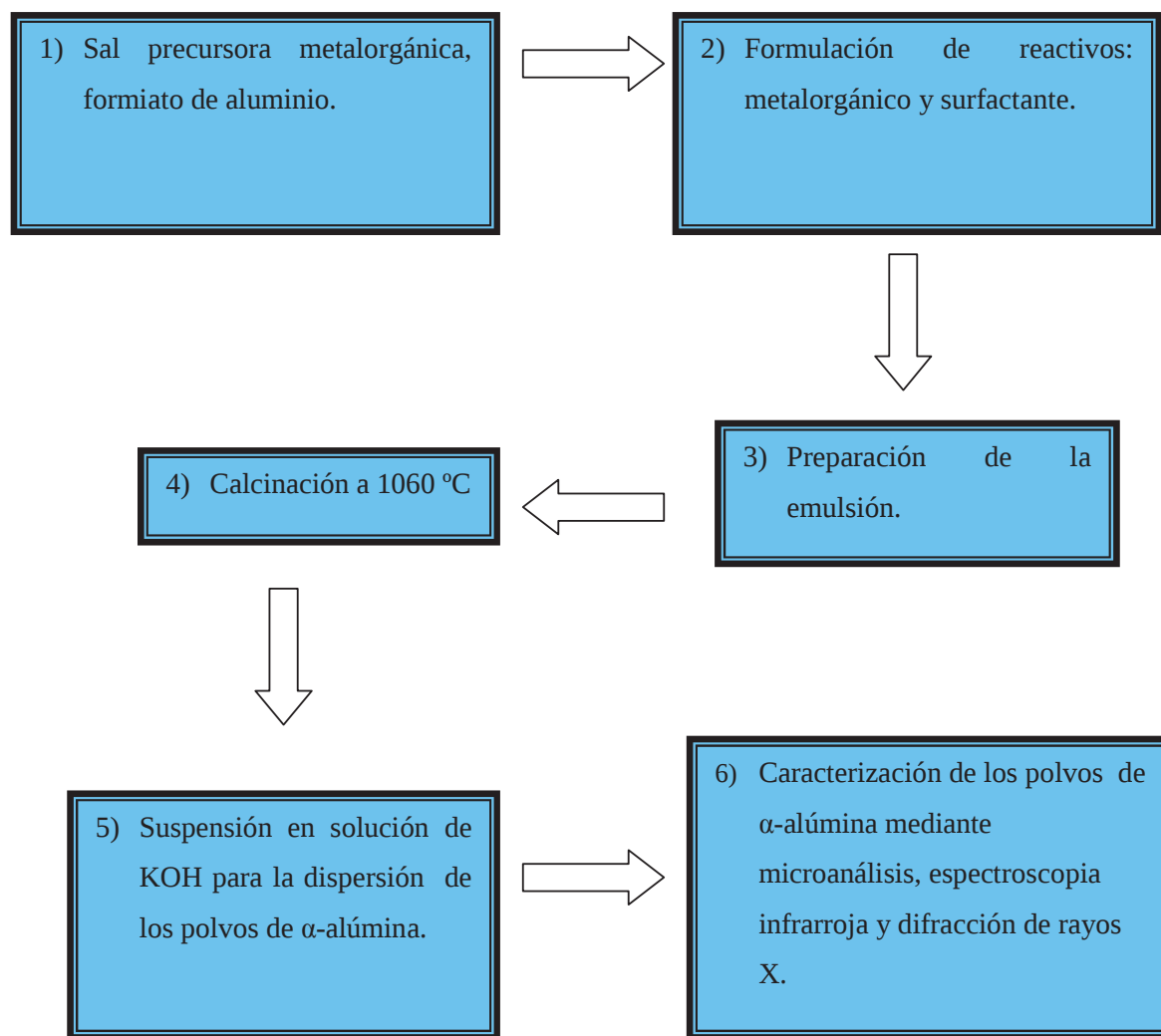


Figura 2.1 Diagrama de flujo de la ruta experimental seguida para la síntesis de α -alúmina.

2.1 Materiales

Para la realización de este experimento se utilizó como fuente de aluminio una lámina con una pureza de 99.5 %. También se utilizaron reactivos como: ácido esteárico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 85% pureza, ácido fórmico HCOOH pureza de 85%, cloruro mercúrico HgCl_2 99.99 %, hidróxido de amonio NH_4OH con 35% de pureza, hidróxido de potasio KOH 4 N y agua desionizada.

2.2 Síntesis del precursor metalorgánico formiato de aluminio.

Para sintetizar el precursor formiato de aluminio $\text{Al}(\text{HCOO})_3$, se utiliza como catalizador el cloruro mercúrico para la activación de la superficie de la lámina de aluminio, lo cuál facilita la disolución del aluminio con el ácido fórmico para formar la respectiva sal. La reacción química llevada a cabo es la siguiente:



El diagrama de flujo para la síntesis del precursor metalorgánico utilizado para la obtención de α -Alúmina es descrita de forma resumida en el diagrama de flujo mostrado en la figura 2.2.

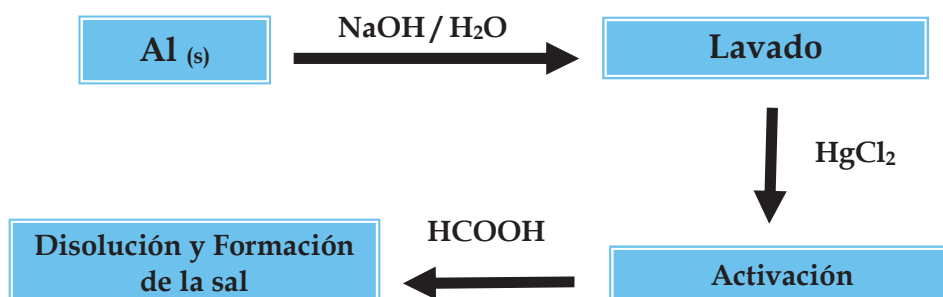


Figura 2.2. Diagrama de la síntesis del precursor metalorgánico.

2.3 Selección y formulación del reactivo metalorgánico y surfactante.

En la selección del surfactante se consideró que para llevar a cabo la polimerización del formiato de aluminio, era conveniente la utilización de un ácido graso de cadena larga, por lo cuál se decidió experimentar con el ácido esteárico que tiene una cadena de 18 carbonos. Para llevar a cabo la experimentación que permitiera obtener mayor información del efecto que tiene el surfactante sobre el tamaño de partícula de α -alúmina, se realizaron pruebas a diferentes relaciones molares ácido graso/gel lavado: 1:1, 3:1, 6:1 y 9:1.

2.3.1 Datos técnicos del surfactante utilizado.

Descripción

Se utilizo el acido esteárico comercial denominado Q-1090 que es un producto con alto contenido de ácido esteárico, fabricado a partir de aceite de soya ó de girasol. Este es un ácido que cae dentro de la clasificación de sólidos monocristalinos, por lo que el material tiene una consistencia muy dura, debido en parte también a su alto contenido de esteárico. Este producto tiene un mínimo de 85 % de ácido esteárico, por lo que su uso es muy especializado por ser un producto de alta pureza. Sus propiedades se muestran en la tabla 2.1, mostrada a continuación:

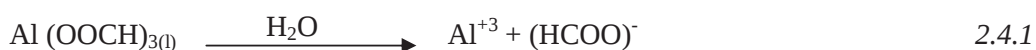
Propiedades.

	MIN	MAX
Valor Yodo (%)	---	1.5
Valor ácido (mg KOH/gr)	196	---
Titer (°C)	63	1R 5A
Color (Lovibond)	---	1
Humedad, %	---	---
Esteárico, %	85	---
Acido palmítico, %	---	15

Tabla 2.1. Propiedades del Q1090, ácido esteárico.

2.4 Preparación de la emulsión.

El formiato de aluminio se prepara con la técnica ya mencionada y se utiliza en forma algo pastosa, es decir, no se utiliza ningún método de secado (reacción 2.4.1). Para la preparación del ácido esteárico a utilizar, se realiza la saponificación. Esto se logra con la adición de NH_4OH (hidróxido de amonio) sobre el ácido esteárico utilizando agitación producida por un agitador magnético. La agitación finaliza hasta que los dos reactivos estén perfectamente mezclados y a un pH entre 8 y 9 (reacción 2.4.2).



Finalmente:



Finalmente, para la elaboración de la emulsión se mezclan el ácido esteárico con el gel lavado (formiato de aluminio), con las diferentes relaciones molares experimentales (1:1, 3:1, 6:1 y 9:1). Se le adiciona una cantidad equivalente de agua y se somete a tratamiento por medio del procesador ultrasónico HORIBA (figura 2.3), para efecto de lograr una interacción entre ambos componentes y así obtener la emulsión (Reacción 2.4.3). Las cantidades necesarias de ácido esteárico y de formiato de aluminio para la formación de las emulsiones para cada relación molar se muestran en la tabla 2.2.

Relación molar (ácido esteárico:formiato de aluminio)	Ácido esteárico	Gel de formiato de aluminio
1:1	9.75gr.	39.17 gr.
3:1	29.24	39.17 gr.
6:1	58.48	39.17 gr.
9:1	87.75	39.17 gr.

Tabla 2.2. Cantidades utilizadas para preparar las emulsiones ácido graso/gel lavado



Figura 2.3 Procesador ultrasónico HORIBA, utilizado para disgregar las emulsiones.

2.5 Calcinación a 1060 °C

Las emulsiones preparadas son contenidas en crisoles de aluminio tapados y calcinadas a 1060 °C durante 2 horas con una rampa de 10°C/min y posteriormente se mantiene a una temperatura de 800 °C con los crisoles destapados para eliminar el carbón residual. Para la calcinación se utilizó un horno Kanthal Super Rapid High Temperature Furnace mostrado en la figura 2.4.



Figura 2.4 Imagen del horno Kanthal Super Rapid High Temperature Furnace utilizado por el proceso de calcinación.

2.6 Dispersión y disgregación de los polvos de α -alúmina

La masa esponjosa y frágil resultante de la calcinación se muele agregando una solución 4N de KOH para romper los aglomerados y se dispersa por medio de ultrasonido. Después se elimina la solución KOH por medio de lavados, sedimentando los polvos, para lo cual se utilizó una centrífuga J-500 SOL-BAT.

2.7 Preparación de de los polvos de α -alúmina para su caracterización mediante microanálisis (MEB), espectroscopia infrarrojo, difracción de rayos X y tamaño de partícula.

2.7.1 **Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB).** Este tipo de análisis forma parte muy importante en la caracterización de los polvos de α -alúmina obtenidos. Se basa en el uso de electrones en lugar de luz para formar una imagen. La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que sólo se requiere que estas muestras sean conductoras.

Para la preparación de estas muestras, los polvos de α -Alúmina fueron molidos con KOH para disgregar, centrifugados y finalmente lavados para eliminar el KOH residual. Posteriormente, la muestra es recubierta con una capa de cobre y es barrida con electrones enviados desde un cañón. En este caso, se utilizó el figura 2.5:



Figura 2.5 Equipo utilizado para el microanálisis por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Por medio de este estudio se definen las características microestructurales. Se puede conocer tamaño, forma y distribución de las fases de la α -alúmina, así como su composición.

2.7.2 Análisis espectroscópico (Espectroscopía infrarroja). Trata con la región infrarroja del espectro electromagnético. Se usa para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra. La espectroscopía infrarroja funciona porque los enlaces químicos tienen frecuencias específicas a las cuales vibran correspondientes a niveles de energía. Existe una correlación entre la frecuencia a la que una molécula absorbe la radiación infrarroja y su estructura. Esta correlación permite identificar la estructura de las moléculas desconocidas a partir de su espectro infrarrojo.

Esta técnica fue utilizada para el análisis químico estructural de las muestras de α -alúmina y para esto las muestras se mezclan con polvo KBr y se preparan pastillas transparentes. Tanto el bromuro de potasio como las muestras a analizar fueron anteriormente secados. Para el análisis de las muestras fue utilizado el espectrofotómetro TENSORTM 27 Serie FT-IR (Ópticos de Bruke Inc.) mostrado en la figura 2.6.



Fig. 2.6 Espectrofotómetro utilizado para el análisis de los polvos de α -alúmina para el análisis IR.

2.7.3 Difracción de rayos X (DRX). La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal. Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas amorfos o a gases.

Para llevar a cabo este análisis, los polvos de α -alúmina se molieron. Se utilizó el difractómetro modelo SIEMENS D5000 con radiaciones Cu K α de 1.54056 a 20 kV barrido de 5 a 80°, mediante método de difracción de polvos. Este equipo se muestra en la figura 2.7.



Fig. 2.7 Difractómetro de rayos X SIEMENS D5000, utilizado para el análisis DRX.

2.7.4 **Granulometría por foto sedimentación.** El tamaño de partícula de los polvos de α -alúmina se midió con el analizador de partículas automático centrífugo HORIBA modelo CAPA-300, el cuál se muestra en la figura 2.8. El rango de medición fue de 0.2 a 2.0 micras y se utilizó el agua como solvente.



Figura 2.8. Analizador de partícula automático centrífugo HORIBA modelo CAPA 300, utilizado para la medición de aglomerados de α -alúmina

CAPÍTULO III.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se analizan y discuten los resultados experimentales de la ruta metal-orgánica para la obtención de α -alúmina. Se presenta, posteriormente la influencia de la concentración de ácido esteárico en la formación de alfa alúmina con la evidencia del producto desprendido de los espectros de difracción de rayos X y de infrarrojo y finalmente, sobre la morfología de las partículas.

3.1 Obtención de α -alúmina a partir de formiato de aluminio y ácido esteárico

1. Precursor metalorgánico.

El ácido fórmico se adicionó muy lentamente al aluminio experimental activado superficialmente, debido a que la reacción presenta un comportamiento exotérmico y por lo tanto agresivo. Se continuó, filtrando las impurezas de la disolución para después precipitar con NH_4OH hasta un pH de 9. El resultado de la reacción fue un precipitado blanco, el cuál fue filtrado y lavado varias veces.



Figura 3.1. Proceso de filtración por medio de vacío del precipitado de formiato de aluminio formado.



Figura 3.2. Formiato de aluminio filtrado y lavado, obtenido de una lámina de aluminio.

2. Surfactante

Para el caso del ácido esteárico, utilizado como surfactante, su preparación se inició agregando hidróxido de amonio (NH_4OH) y agitación constante, como se mencionó en el capítulo anterior, obteniendo una pasta completamente homogénea y libre de grumos de un color blanco un tanto nacarado.

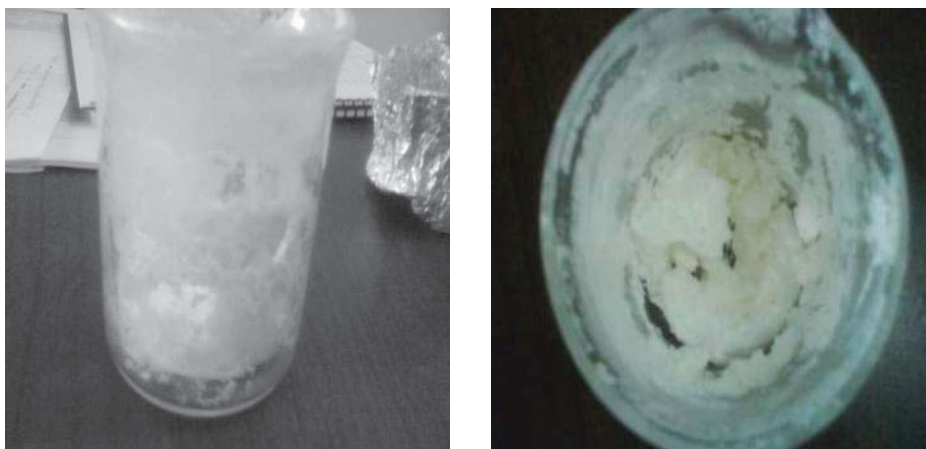


Figura 3.3 Pasta de ácido esteárico saponificado con hidróxido de amonio, utilizada como surfactante.

3. Preparación de la emulsión.

Las diferentes emulsiones que se realizaron fueron de aspecto muy similar. Cada una de ellas fue tratada con ultrasonido, para lograr la completa interacción entre ambos componentes. El aspecto final fue una emulsión blanca, como lo muestra la figura no. 3.4, correspondiente a la emulsión M91 (ácido esteárico/gel precursor 9:1).



Fig. 3.4 Emulsión M91, disgregada por medio de tratamiento ultrasónico.

4. Calcinación y molienda de las muestras.

La muestra de cada emulsión que fue sometida a calcinación a 1060 °C, dio como resultado una masa esponjosa y frágil, la cuál fue molida en un mortero de ágata y disgregada nuevamente con ultrasonido. Se observó experimentalmente que entre mayor fue la relación de ácido esteárico de la muestra, la fragilidad de la masa obtenida, era mayor.

En el caso de la M91 (relación molar ácido esteárico/gel precursor 9:1), los polvos fueron tan finos que se tuvo especial cuidado al moler, ya que muy fácilmente se espolvoreaban. Las muestra M11 (relación molar ácido esteárico/gel precursor 1:1), M31 (relación molar ácido esteárico/gel precursor 3:1) y M61 (relación molar ácido esteárico/gel precursor 6:1) tuvieron un comportamiento similar de fragilidad, en orden creciente a la relación molar de ácido esteárico.

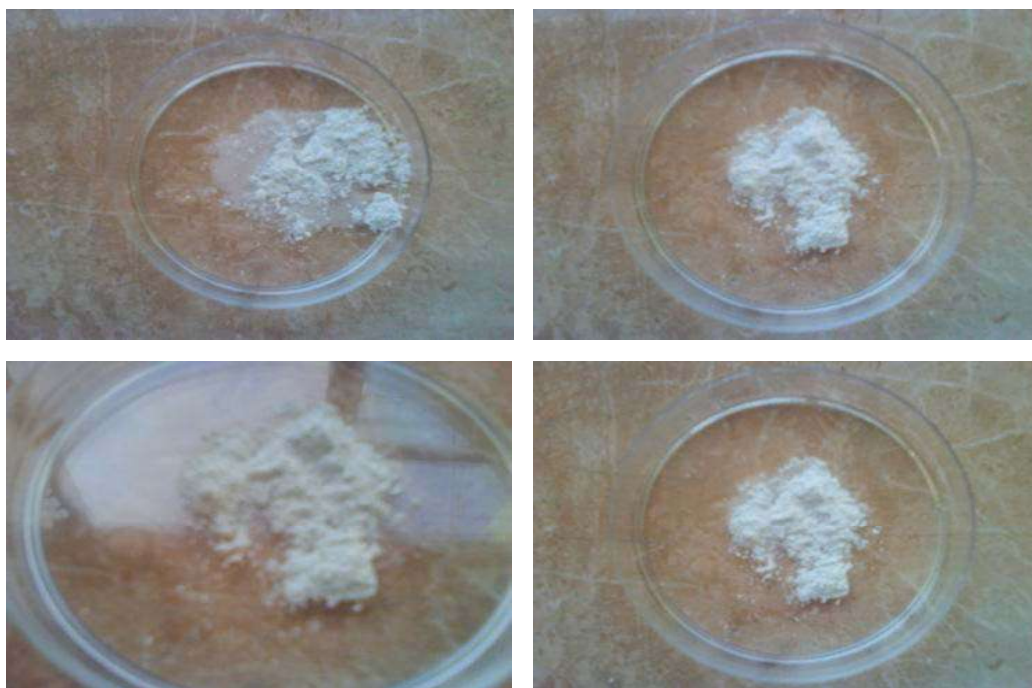


Figura 3.5 Polvos ultrafinos de α -alúmina obtenidos de la calcinación.

5. Cada muestra perfectamente molida y disgregada fue analizada por las distintas técnicas instrumentales, cuyos resultados se discuten en siguiente apartado.

3.2 Efecto de la concentración del ácido esteárico sobre la formación de α -alúmina.

Uno de los parámetros de estudio durante el proceso de obtención de α -alúmina fue investigar el efecto de la concentración de ácido esteárico. Los resultados obtenidos indican una dependencia importante de éste parámetro no solo en la cristalinidad de la alúmina sino también en su temperatura de síntesis. Dicha temperatura bajó desde la temperatura reportada en la literatura de 1200°C hasta 1060°C a un tiempo de 5 hrs, en el caso presente. En los siguientes apartados se discute el efecto de la concentración de ácido esteárico sobre la formación de α -alúmina con ayuda de las diversas técnicas de caracterización física y química.

a) Difracción de Rayos X

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X (DRX) para cada una de las cuatro relaciones molares ácido esteárico/formiato de aluminio, se presentan en la figura 3.6, en la cuál se pueden observar las fases presentes en cada caso.

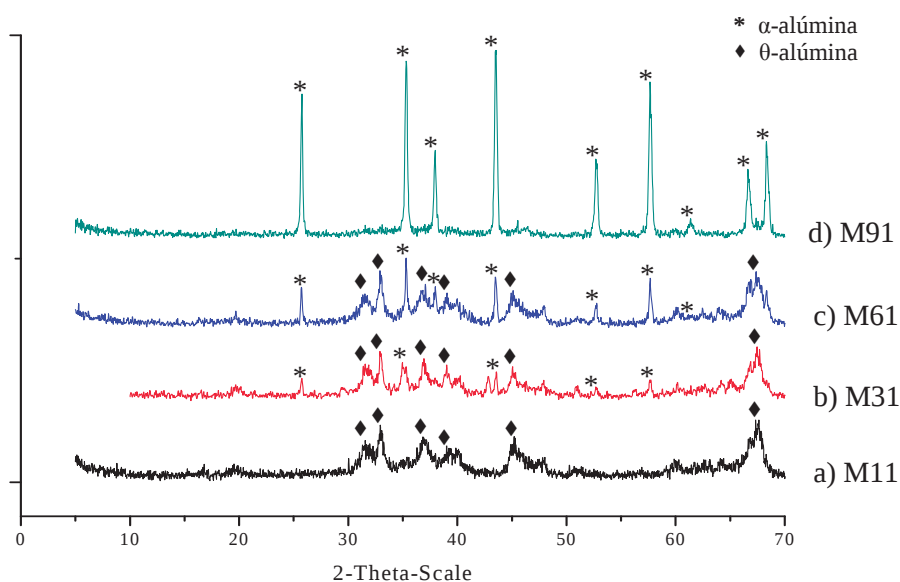


Figura 3.6. Difractograma de la alúmina obtenida por calcinación a 1060 °C. a) Ácido esteárico/gel precursor 1:1(M11), b) Ácido esteárico/gel precursor 3:1 (M31), c) Ácido esteárico/gel precursor 6:1 (M61) y d) Ácido esteárico/gel precursor 9:1 (M91).

Para el caso de la emulsión M11 (Fig. 3.6 a), se observa que los picos obtenidos, son característicos únicamente de la fase θ -alúmina (♦JCPDS File Card No. 35-0121). En la figura 3.6 b) para la emulsión M31 se puede apreciar que además de la fase θ -alúmina, comienzan a aparecer los picos característicos de la fase α -alúmina, aunque con muy poca intensidad. Algo muy similar ocurre en la figura 3.6 c), que corresponde a la emulsión M61, en la cuál aún existe la fase θ -alúmina, pero en este caso la fase α -alúmina se aprecia con mayor intensidad.

Finalmente, en el difractograma obtenido para la muestra M91 presentado en la figura 3.6 d), se observan claramente los picos de α -alúmina cristalina, como única fase presente (*JCPDS File Card No. 10-0173).

La tendencia que presenta cada una de las cuatro emulsiones analizadas es indudablemente favorable conforme aumenta la concentración molar del ácido esteárico, ya que las condiciones de calcinación fueron las mismas para todas las muestras. El α -alúmina se logró obtener por calcinación de la muestra M91 a una temperatura de 1060 °C durante 5 hrs en una atmósfera pobre en oxígeno y 1 hr a 800 °C en una atmósfera rica en oxígeno y por medio de la emulsión M91. En la figura 3.7 se observa la comparación del difractograma α -alúmina obtenido por calcinación a 1060 °C y un difractograma característico de la fase cristalina de α -alúmina obtenida por calcinación de un formiato de aluminio calcinado a 1400 °C [31].

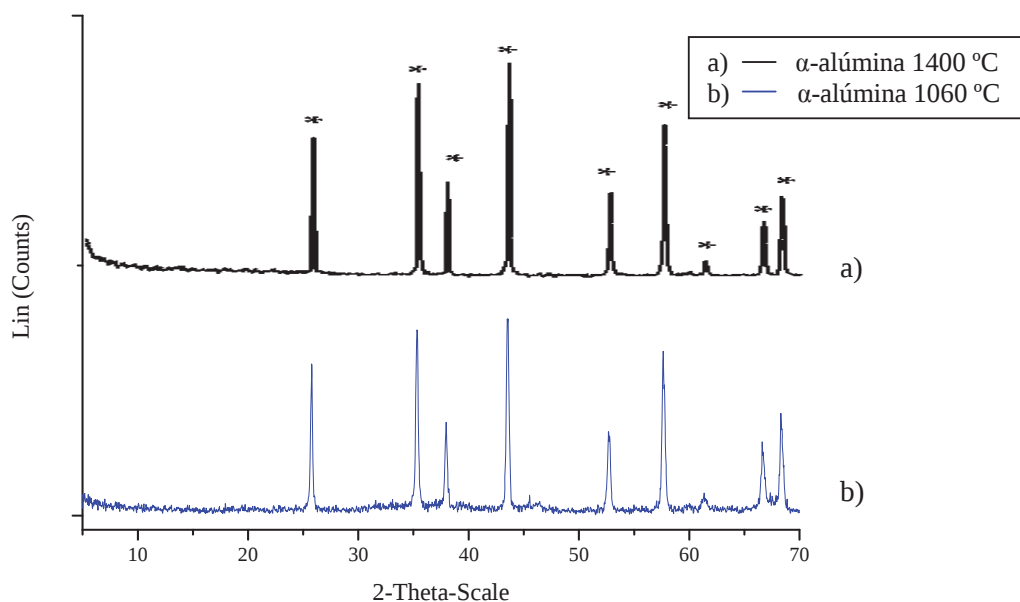


Figura 3.7. Difractogramas comparativos entre α -alúmina obtenido a 1060 °C y α -alúmina obtenido a 1400 °C [31] (*JCPDS File Card No. 10-0173).

b) Espectroscopia infrarrojo

Las fases resultantes del α -alúmina no fueron fáciles de identificar por el análisis infrarrojo, debido a la gran sensibilidad de este método hacia la humedad del KBr utilizado para la elaboración de las pastillas. En la figura 3.8, se observan los espectros obtenidos para cada una de las relaciones molares ácido esteárico: gel precursor estudiadas. En todos los casos se presenta una banda a 3444.43 cm^{-1} correspondientes al grupo OH absorción (OH_{abs}). Hay dos señales, una a 1632.92 cm^{-1} y otra a 1384.28 cm^{-1} que corresponden al grupo OH contenido químicamente (OH_{q}). Estas bandas son debido a la humedad del KBr, a pesar de que este fue deshidratado al igual que la muestra a estudiar antes de la elaboración de las pastillas.

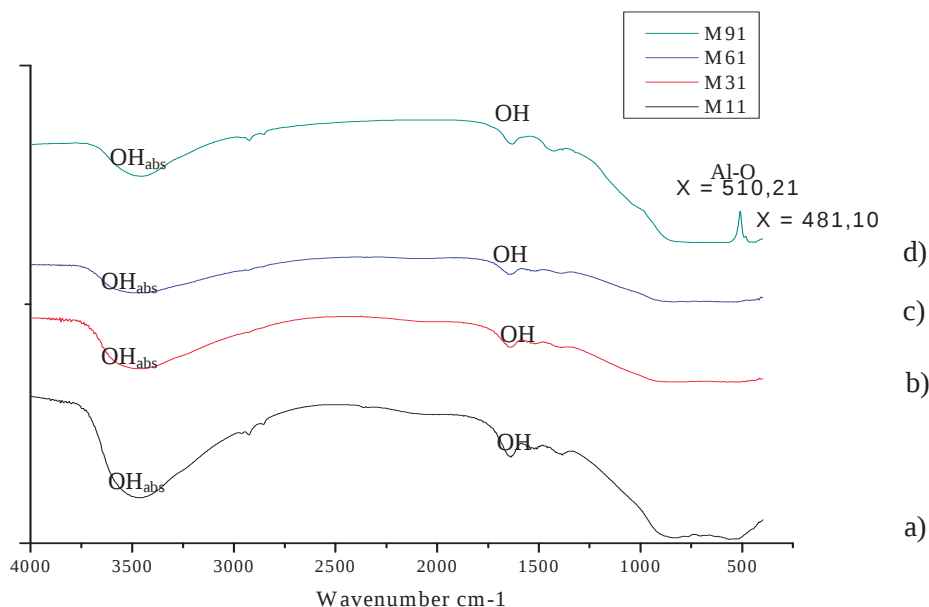


Figura 3.8 Espectros de infrarrojo de la alúmina obtenida por calcinación a $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ a) Ácido esteárico/gel precursor 1:1, b) Ácido esteárico/gel precursor 3:1, c) Ácido esteárico/gel precursor 6:1 y d) Ácido esteárico/gel precursor 9:1.

Las bandas de absorción de los espectros de infrarrojo del Al-O, obtenida a partir de formiato de aluminio calcinado a $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la muestra con relación molar ácido esteárico/gel lavado 9:1 (M91), son comparadas con las bandas de absorción del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida de un formiato de aluminio calcinado a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [31] en la figura 3.9.

Se observa que al igual que la muestra analizada M91, la muestra de referencia también se ve afectada por la humedad. Las bandas de OH debidas a la absorción se presentan a 3444.7 cm^{-1} . A 1632.6 y 1408.1 cm^{-1} se distingue el grupo OH contenido en su estructura química y, finalmente, a 510 y 481 cm^{-1} se presenta en ambos casos una señal debida al grupo Al-O. Tal banda, es muy poco notoria debido al rango que maneja el espectrofotómetro utilizado.

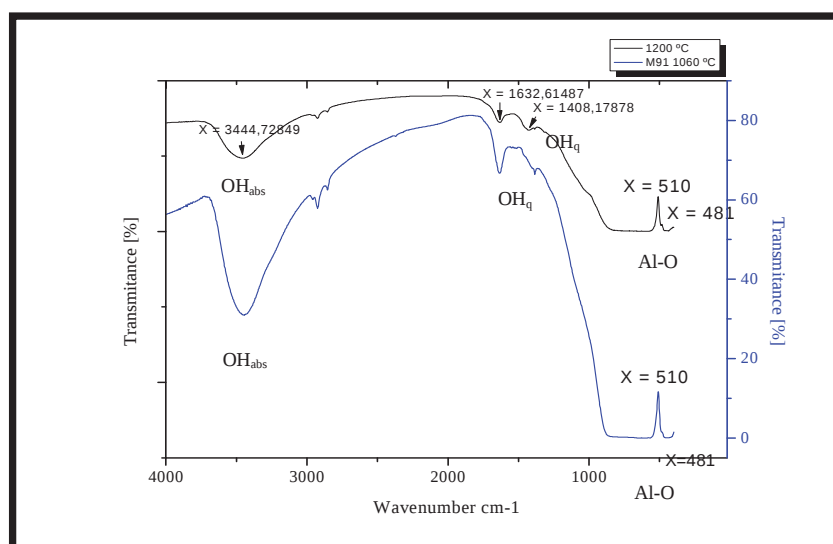


Figura 3.9 Espectros de infrarrojo comparativos entre α -alúmina obtenido a $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ y α -alúmina obtenido a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [31].

En la tabla 3.1 se enlistan los grupos pertenecientes a cada una de las señales recibidas por las muestras analizadas.

Número de onda cm^{-1}	Grupos	Muestras
3444	OH Absorción (OH_{abs})	M11, M31, M61 y M91
1632	OH químico (OH_{q})	
1384, 1408	OH químico (OH_{q})	
510, 481	Al-O	M91 y Muestra de referencia

Tabla 3.1. Grupos correspondientes a las señales obtenidas para las muestras M11, M31, M61, M91 y muestra de referencia.

Sumarizando lo anterior en la tabla 3.2, se observa claramente el efecto de la concentración de ácido esteárico sobre la temperatura de formación de la alfa alúmina. Esto se atribuye a que el ácido esteárico propicia la reducción del tamaño de partícula de alfa alúmina a medida en que su concentración aumenta, lo cuál las hace más reactivas durante la calcinación y, por lo tanto, la alfa alúmina se forma a menor temperatura. Como nos podemos dar cuenta, en la muestra M11 que es donde tenemos la menor concentración de ácido esteárico, solo se logra formar la fase Θ -alúmina y para la muestra que contiene una mayor concentración de ácido esteárico, M91, se logra obtener la fase α -alúmina.

Muestra	Relación molar Ac. Esteárico/Formiato de aluminio	Fases presentes
M11	1:1	Θ -alúmina
M31	3:1	Θ -alúmina mayor α -alúmina menor
M61	6:1	Θ -alúmina mayor α -alúmina menor
M91	9:1	α -alúmina

Tabla 3.2 Efecto de la relación ácido esteárico/formiato de aluminio sobre la formación de la fase α -alúmina

Después de obtenida la α -alúmina por calcinación a 1060 °C se procede a la disgregación de la masa voluminosa y altamente frágil obtenida, para posteriormente caracterizar la morfología y tamaño de los aglomerados.

c) Análisis de la morfología y tamaño de los agregados del α -alúmina obtenida por medio de Microscopio electrónico de barrido (MEB).

El estudio por medio de MEB permite la observación y caracterización morfológica de las muestras de α -alúmina obtenida.

Las imágenes de los electrones secundarios arrojados para cada una de las muestras, se presentan a diferentes ampliaciones, con la finalidad de apreciar más claramente el tamaño aproximado de los agregados de alfa alúmina. Posteriormente, se presenta en una imagen cada muestra a una misma ampliación para hacer más eficiente la comparación del tamaño de partícula.

▪ **Relación molar ácido esteárico: gel precursor 1:1 (M11)**

Los aglomerados aún formados después de la molienda con KOH de la muestra con relación molar ácido esteárico/gel lavado 1:1 (M11), fueron capturados en una imagen con una ampliación de 20000X. Dichos aglomerados se observan de un tamaño micrométrico la mayoría de ellos, y algunos otros se muestran con un tamaño menor que puede ser considerado como nanométrico.

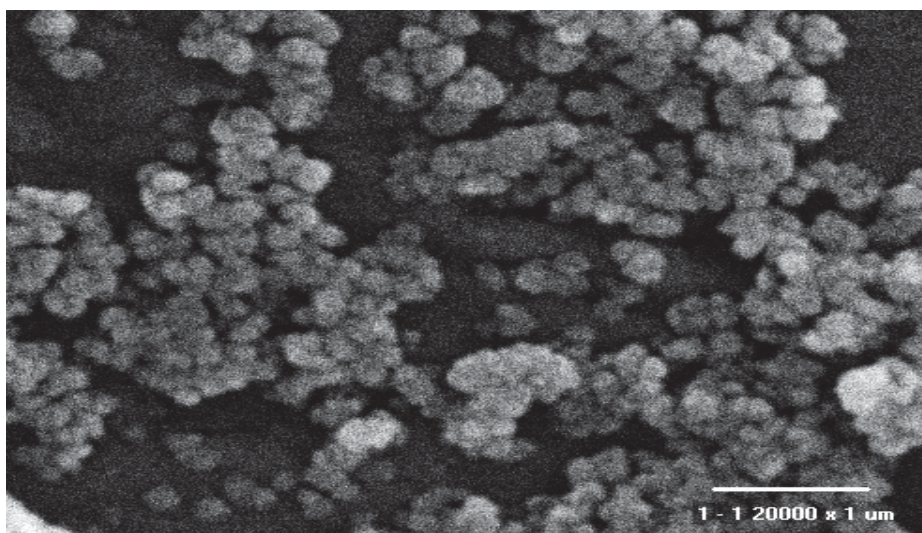


Figura 3.10 Ampliación a 20000X por medio de MEB de la muestra M11.

▪ **Relación molar ácido esteárico: gel precursor 3:1 (M31)**

En las figuras 3.11 y 3.12 se observan los agregados de α - Al_2O_3 . La primera, con una ampliación de 20000X por 1 μm donde se observa que el tamaño de los agregados es mucho menor a 1 μm . En la figura 3.13 se presenta la imagen de una segunda ampliación a 130000X que confirma el tamaño nanométrico de las partículas de alúmina (Al_2O_3).

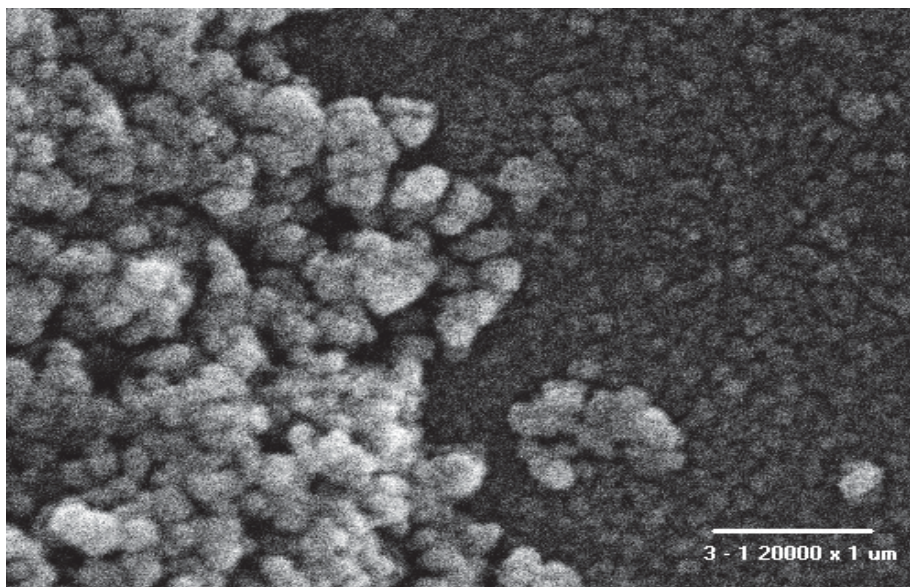


Figura 3.11 Imagen de electrones secundarios de la muestra M31 (relación molar ácido esteárico:gel precursor 3:1), a una amplificación de 20000X.

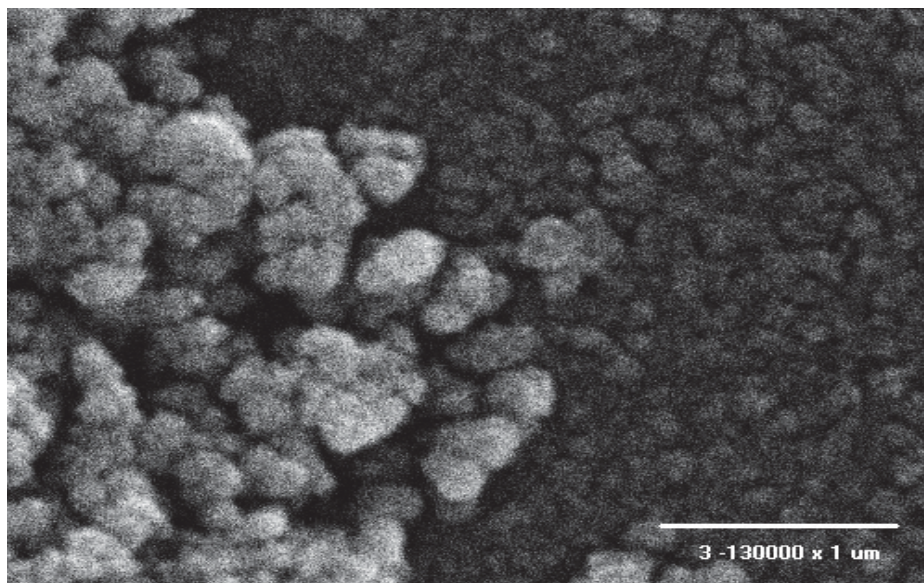


Figura 3.12 Imagen de electrones secundarios de la muestra M31 (relación molar ácido esteárico:gel precursor 3:1), a una amplificación de 130000X. Nótese el tamaño de partícula nanométrico en los agregados.

También se obtuvieron imágenes, donde los aglomerados fueron comparados con un patrón de 100 nm. Estas se realizaron a ampliificaciones de 40000X y 75000X y son mostradas en las figuras 3.13 y 3.14, respectivamente.

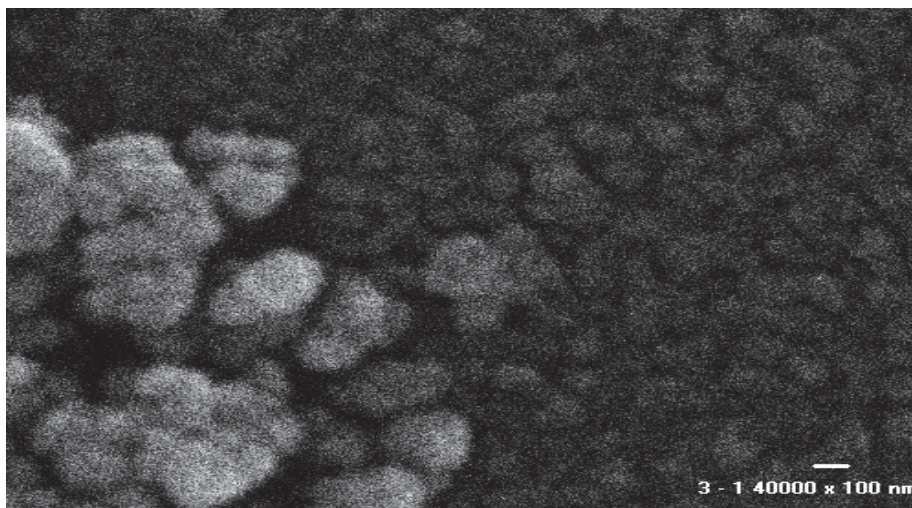


Figura 3.13 Imagen de electrones secundarios de la muestra M31 (relación molar ácido esteárico:gel precursor 3:1), a una ampliación de 40000X.

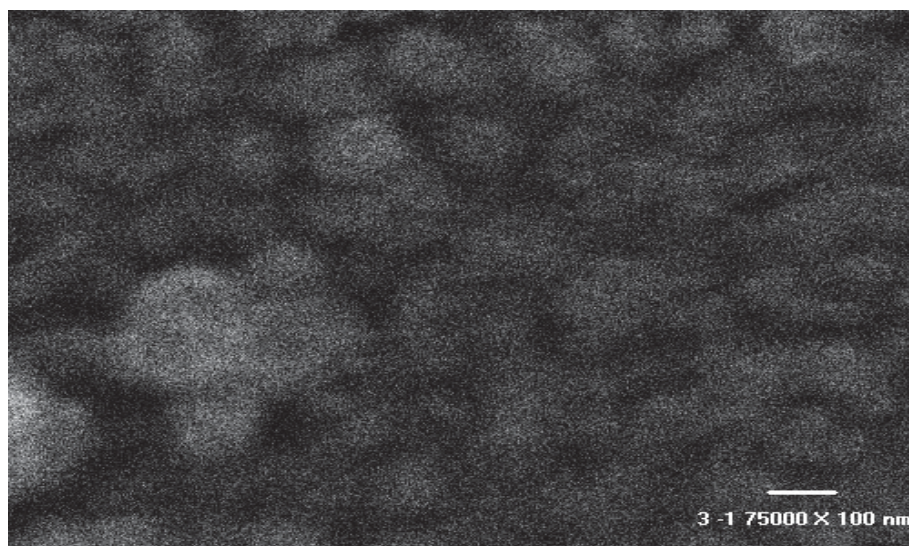


Figura 3.14 Imagen de electrones secundarios de la muestra M31 (relación molar ácido esteárico/gel precursor 3:1), a una ampliación de 75000X. A esta ampliación no se logró obtener una imagen clara, debido a que está fuera de la resolución del instrumento.

▪ **Relación molar ácido esteárico/gel precursor 6:1 (M61)**

Se capturaron imágenes de los electrones secundarios de una región de la muestra a ampliaciones de 1000X, 5000X y 10 000X (Figuras 3.15, 3.16 y 3.17, respectivamente); donde se observan los aglomerados a nivel micrométrico.

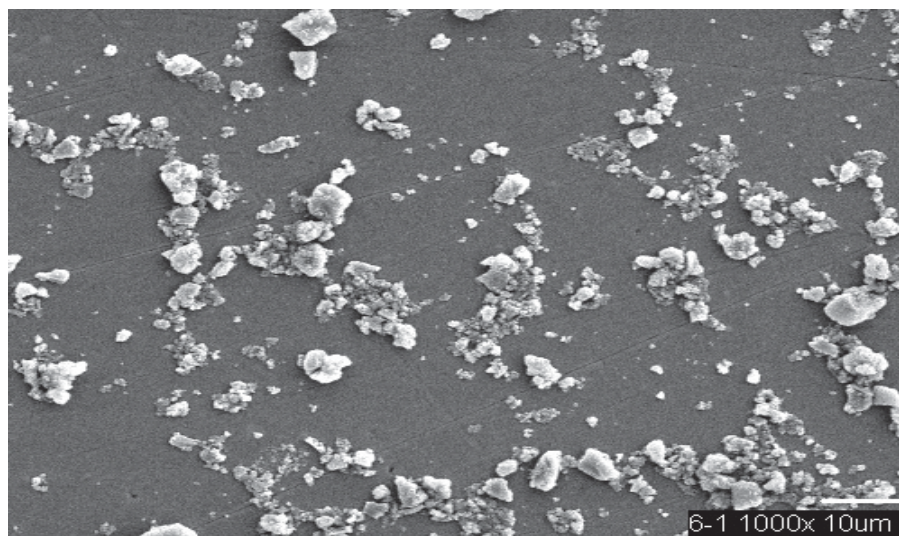


Figura 3.15 Imagen de los electrones secundarios de la muestra M61 a una ampliación de 1000X.

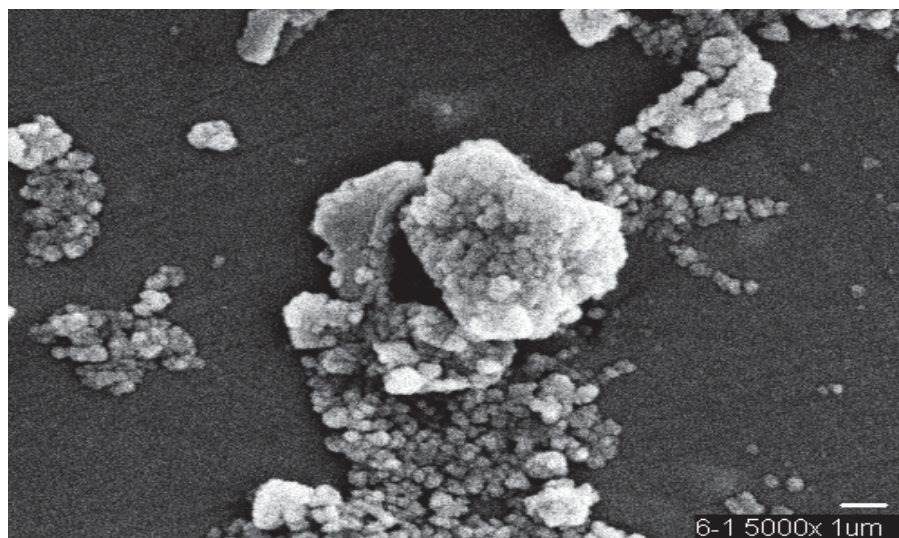


Figura 3.16 Imagen de los electrones secundarios de la muestra M61 a una ampliación de 5000X.

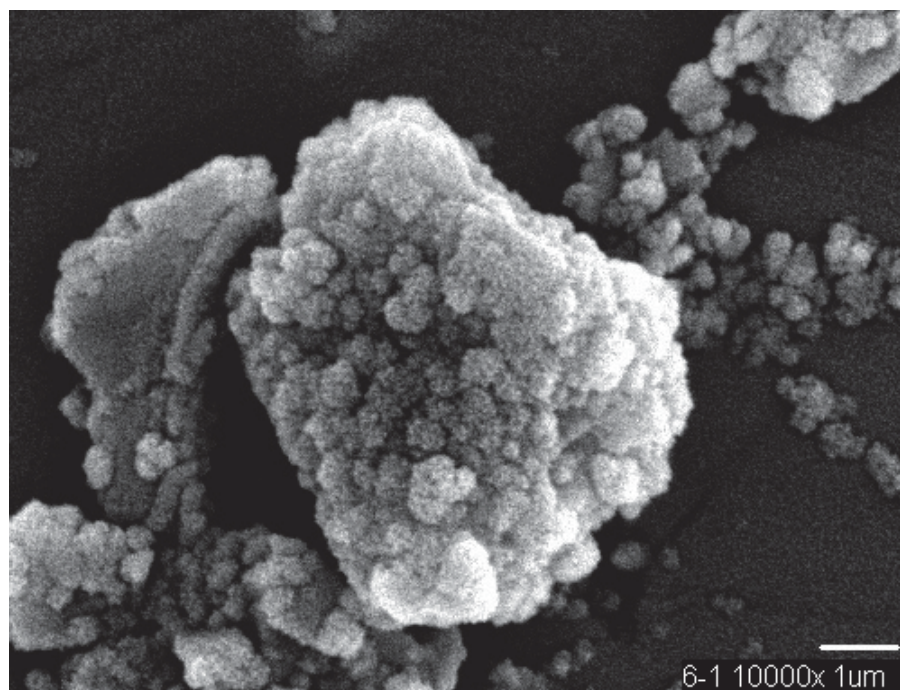


Figura 3.17. Imagen de los electrones secundarios de la muestra M61 a una amplificación de 10000X.

Imágenes donde se observa claramente el tamaño nanométrico de las partículas de α -alúmina se muestran en las figuras 3.19, 3.20 y 3.21 a diferentes amplificaciones. En la figura 3.18, se hace una amplificación de 30 000X comparado con una línea patrón de 1 μm . En esta, se observa que el tamaño de partícula está muy por debajo de 1 μm , aunque estas se encuentran unidas en aglomerados todavía micrométricos. Dicha afirmación, se hace evidente en las imágenes de los electrones secundarios obtenidas a amplificaciones de 40 000X y 75 000X comparadas con una línea patrón de 100 nm en las figuras 3.19 y 3.20, respectivamente.

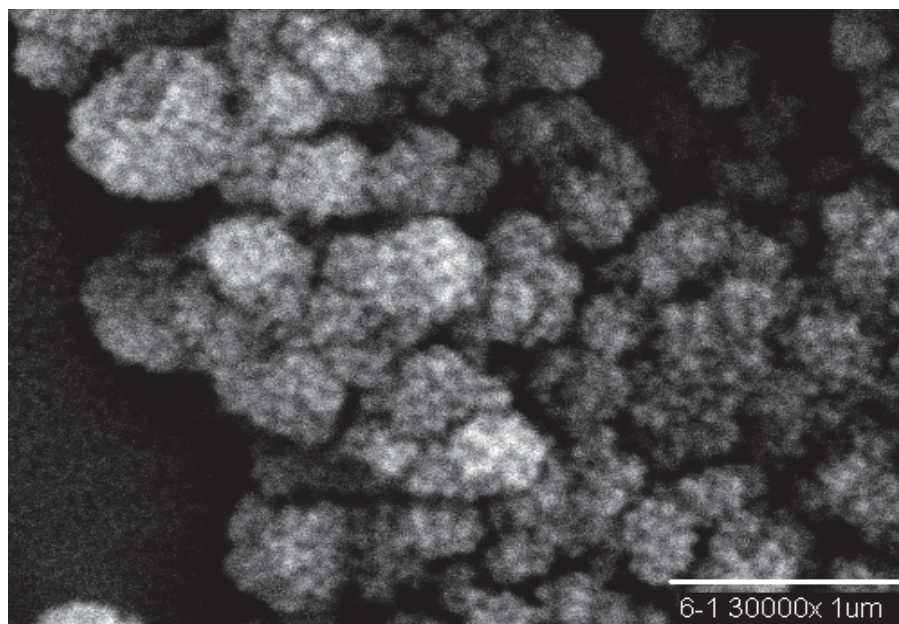


Figura 3.18 Imagen de los electrones secundarios de la muestra M61 a una ampliación de 30 000X. Obsérvese el tamaño nanométrico de las partículas de α -alúmina.

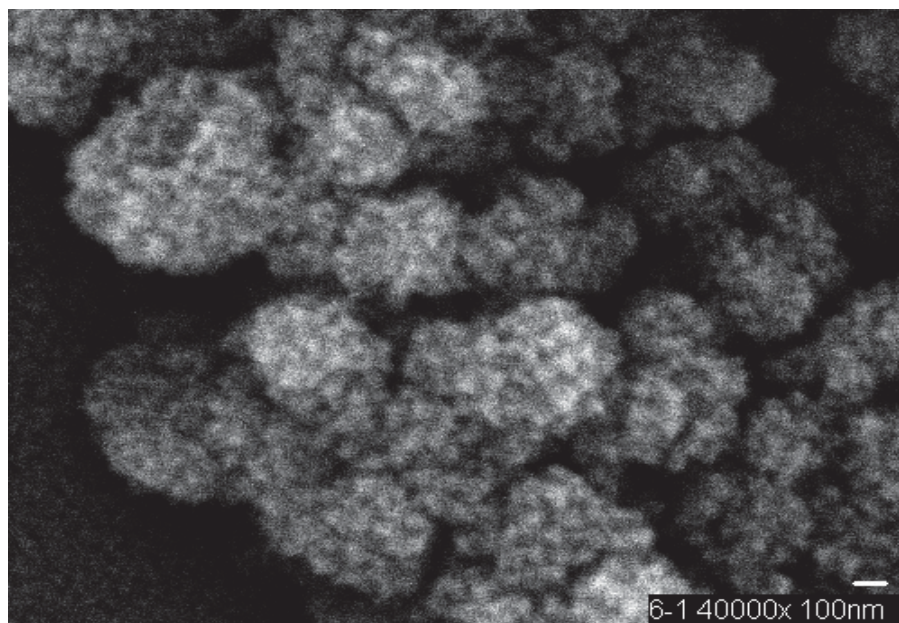


Figura 3.19 Imagen de los electrones secundarios de la muestra M61 a una ampliación de 40 000X.

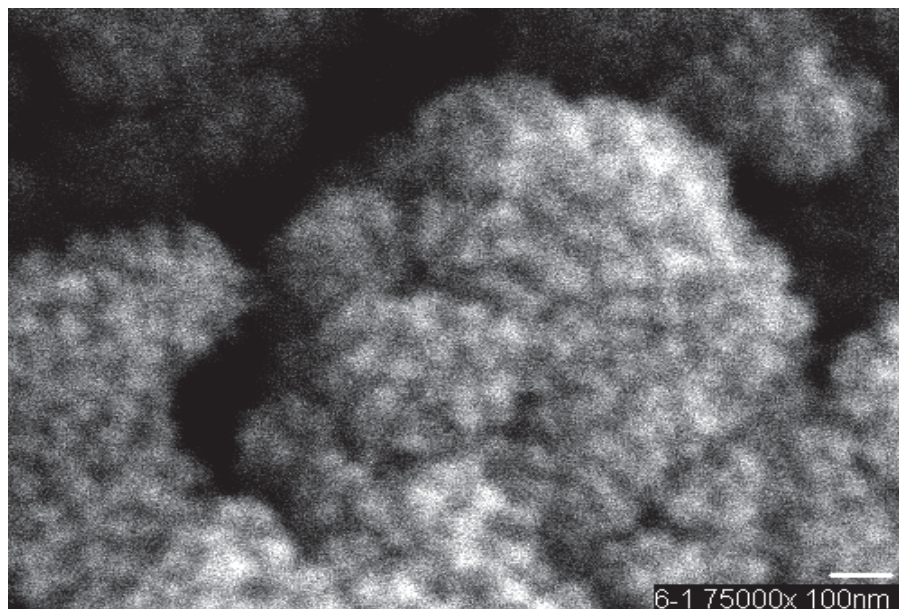


Figura 3.20 Imagen de los electrones secundarios de la muestra M61 a una ampliación de 75 000X. A esta ampliación se hace más evidente el tamaño nanométrico de los agregados de aproximadamente 50 nm.

▪ **Relación molar ácido esteárico: gel precursor 9:1 (M91)**

Para demostrar el cumplimiento de la hipótesis de este proyecto de investigación, se realizaron varios acercamientos a las partículas de α -alúmina de la M91, ya que es muy importante el análisis minucioso de esta muestra por ser la que contiene mayor proporción de ácido esteárico.

En las figuras 3.21, 3.22 y 3.23 se pueden ver los aglomerados a un acercamiento bastante bajo. Por otro lado, en las figuras 3.24 y 3.25 se nota de forma mucho más clara la reducción en el tamaño de las partículas de α -alúmina con respecto a las muestras M11, M31 y M61, discutidas anteriormente.

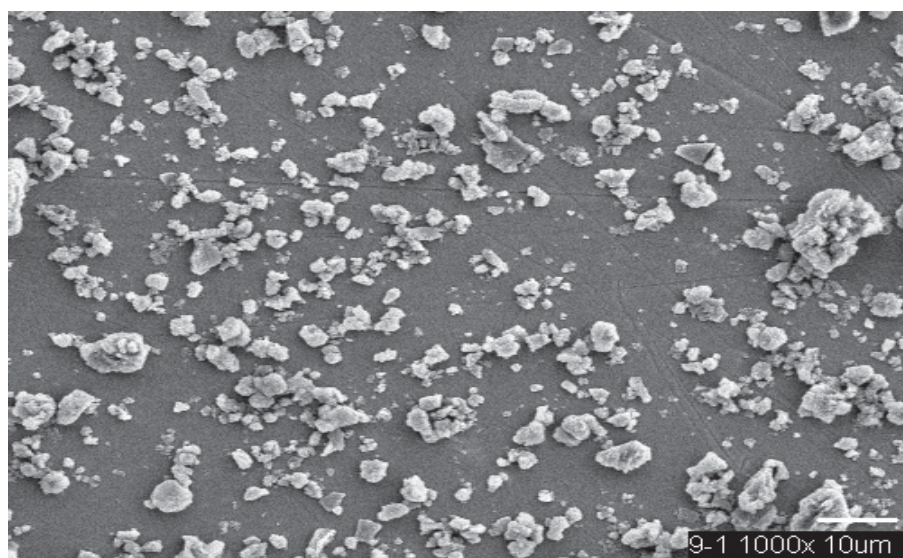


Figura 3.21 Imagen MEB a un acercamiento de 1000X de los agregados de α -alúmina de la M91.

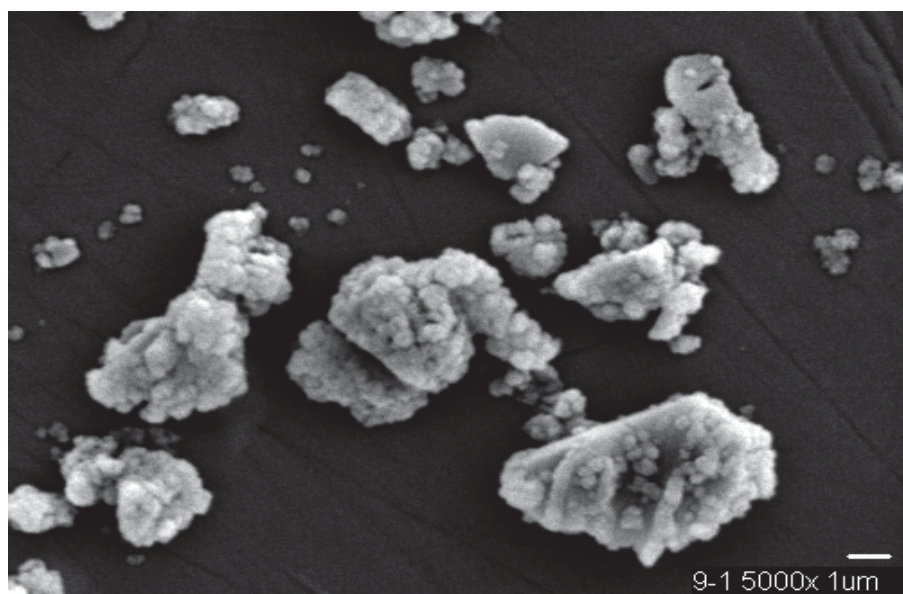


Figura 3.22 Imagen MEB a un acercamiento de 5000X de los agregados de α -alúmina de la M91.

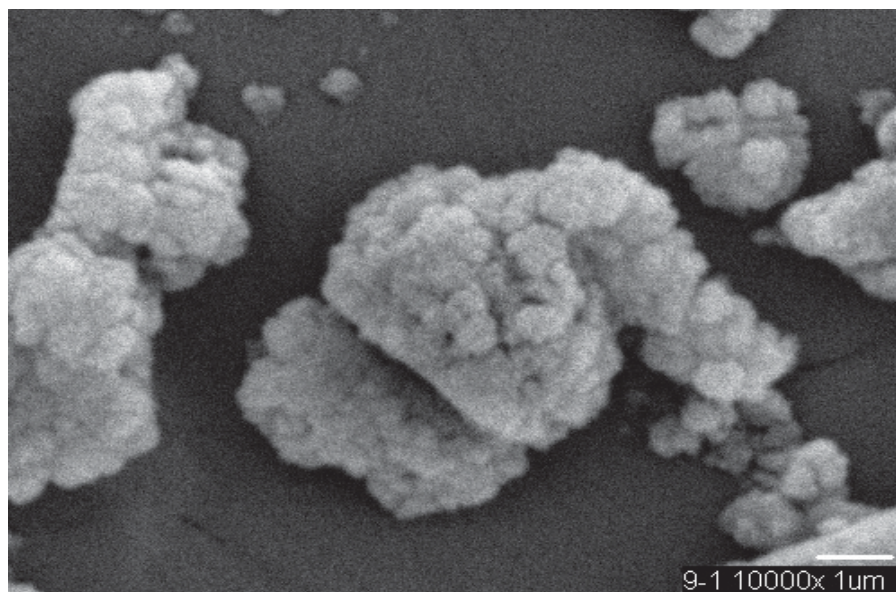


Figura 3.23 Imagen MEB a un acercamiento de 10 000X de los agregados de α -alúmina de la M91.

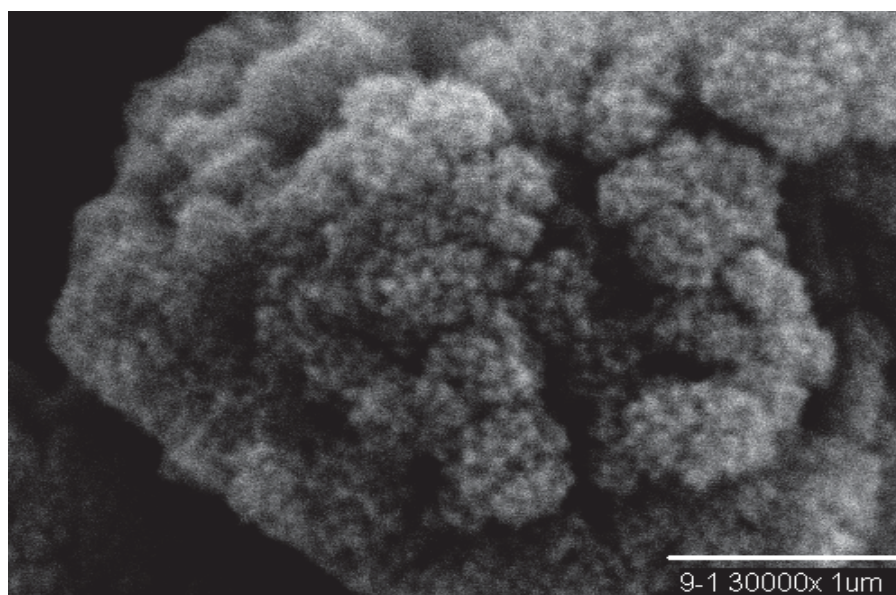


Figura 3.24 Imagen de electrones secundarios de la M91 a una amplificación de 10 000X.

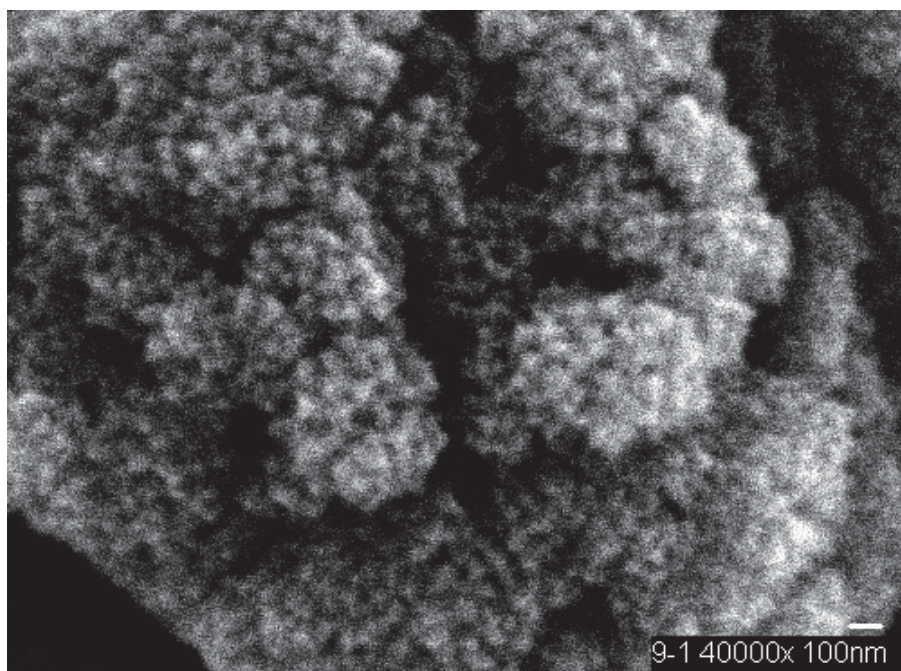


Figura 3.25 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la M91 a una amplificación de 40 000X comparado con una escala de 100 nm.

El microanálisis realizado mediante un análisis de energía dispersa de rayos X (Figura 3.35) a los polvos de α -alúmina de la figura 3.26, revela la aparición de Ca, Cu y Si. El calcio se presentó debido al agua utilizada para lavar el material. La presencia del cobre es debido al montaje de la muestra en una superficie recubierta con este material, por lo cuál no fue tomado en cuenta para la composición de la muestra. El silicio, se debe a que el crisol de platino utilizado para calcinar la muestra estaba contaminado anteriormente con este material y, aunque había sido removido térmicamente, aún quedaron trazas de este en el crisol.

Los aglomerados están compuestos por oxígeno y aluminio en la relación porcentual correspondientes a su composición química (Al_2O_3). Justificando la presencia de las impurezas contenidas, se puede considerar que la α -alúmina sintetizada es de alta pureza.

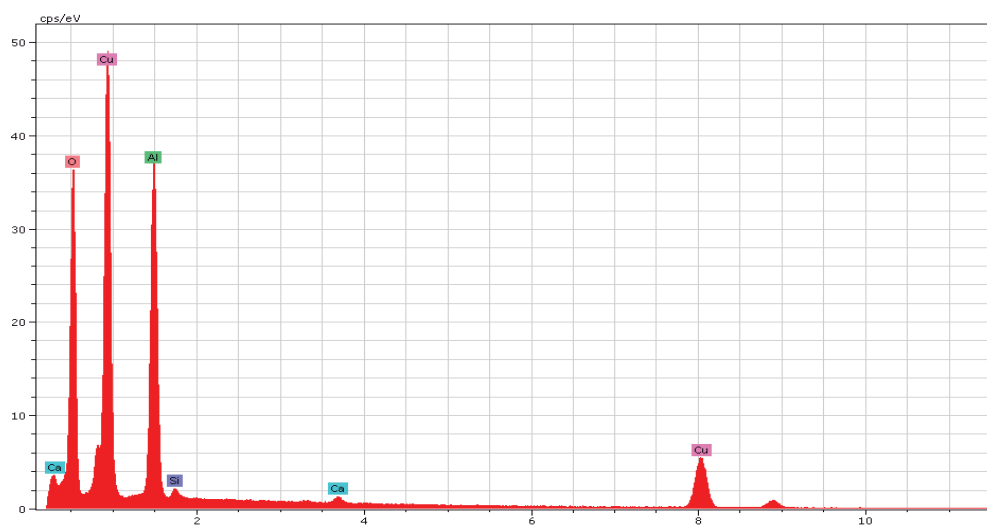


Figura 3.26 Espectro de EDX (zona analizada)

Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
O K	48.94 (50.58)	61.99 (63.3)
Al K	47.80 (49.42)	35.89 (36.7)
Si K	2.14	1.55
Ca K	1.12	0.57
Total	100.00	100.00

Tabla 3.3 Microanálisis del α -alúmina de la M91.

- **Comparación del tamaño de partícula de alfa alúmina de las muestras M11, M31, M61 y M91 a una misma amplificación.**

Para efecto de obtener una mejor comparación del efecto que tiene el ácido esteárico sobre el tamaño de partícula, se muestran las imágenes obtenidas por medio de MEB para cada una de las muestras a mismas amplificaciones.

En la figura 3.27 a) y b), se muestra la comparación de las muestras M11 y M31, respectivamente, a una amplificación de 20 000X. En la muestra con una relación molar ácido esteárico/gel precursor 3:1 (figura 3.27 b) existen aglomerados de un tamaño

aproximado de 150 nm, además de los aglomerados de aproximadamente 300 nm, que se ven al lado izquierdo de la imagen. A diferencia de esto, en la imagen 3.27 a, solo se observan aglomerados de un tamaño aproximado a 300 nm y mayores.

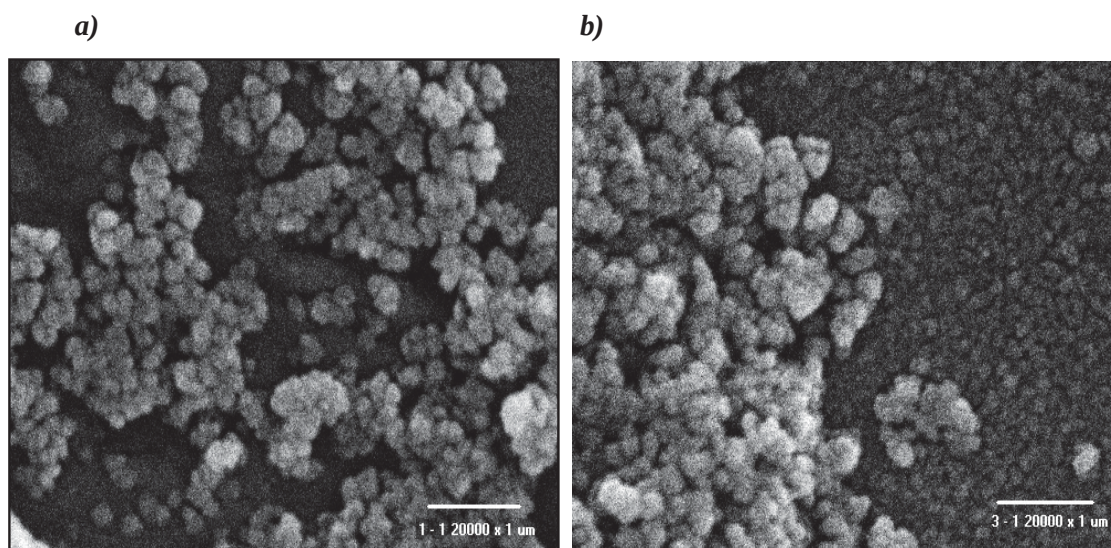


Figura 3.27 Imagen comparativa de los electrones secundarios a una amplificación de 20 000X de las muestras a)M11 y b) M31.

Con los resultados anteriores, es notoria la disminución del tamaño de partícula conforme aumenta la concentración de ácido esteárico. Por tal motivo, una comparación similar se realiza en la figura 3.28, donde se comparan solo las muestras que contienen mayor relación molar de ácido esteárico que del precursor formiato de aluminio a una misma amplificación.

En la figura 3.28 a) observamos un tamaño de partícula aproximado de 150 nm para la muestra M31 (como ya se había discutido en la figura 3.27). Para el caso del inciso b) de la figura 3.28 correspondiente a la muestra M61 el tamaño de partícula es de aproximadamente 50 nm, algo semejante se observa en la figura 3.28 c) que corresponde a la muestra M91 en la cuál se estima un tamaño de partícula de 30 a 50 nm. Esta notoria dependencia de la relación molar del ácido esteárico con respecto al formiato de aluminio,

se debe al efecto estérico que ejerce este al actuar como un surfactante en la emulsión y que durante la calcinación a 1060 °C evita el crecimiento de las partículas de α -alúmina.

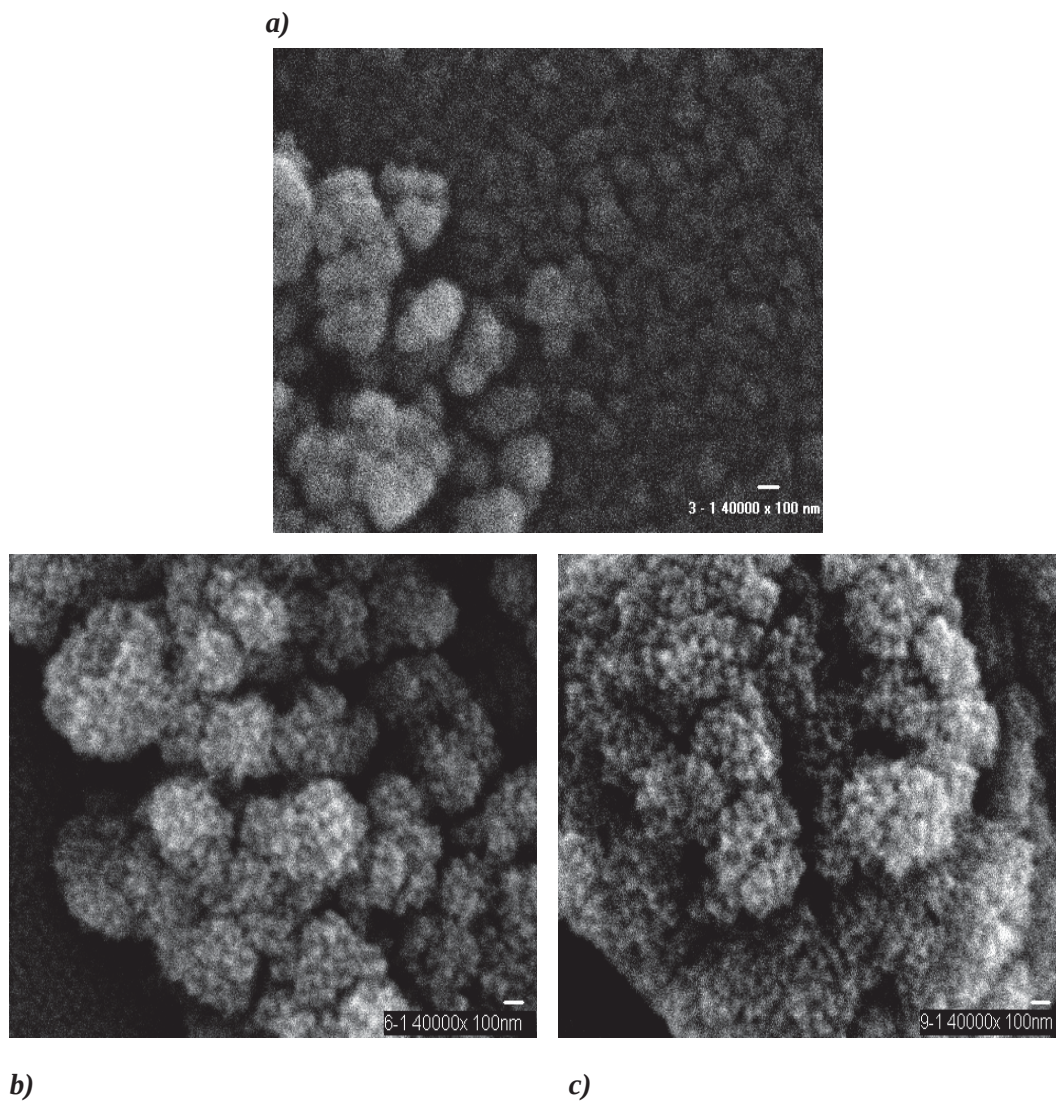


Figura 3.28 Imagen comparativa de los electrones secundarios a una amplificación de 40 000X para las muestras a) M31, b) M61 y c)M91.

d) Determinación del tamaño de los aglomerados.

A través de un Analizador de partícula automático centrífugo, se obtuvieron los tamaños de los aglomerados, medidos en una escala de 0.2-2.0 micras. Este análisis se realizó únicamente a las muestras M61 y M91, debido a fue donde se obtuvieron aglomerados más pequeños del material sintetizado.

Mediante este método es posible conocer la abundancia de los aglomerados de un mismo tamaño. En la tabla 3.4 y 3.5, se enlista el diámetro en micras, iniciando desde 2 micras con intervalos de 0.2 micras hasta llegar al último incremento de 0.2-0 micras para las muestras M61 y M 91, respectivamente. A cada intervalo, se da un porcentaje de los aglomerados que se encuentran dentro del rango y el % acumulado. Con esta información se pudo obtener una gráfica de D (micras) Vs % acumulado, la cuál, facilita la interpretación de los resultados (Figura 3.29 para M61 y 3.30 para M91).

D(micras)	%	% Acum
>-2,00	0,00	---
2,0-1,90	0,00	---
1,90-1,80	3,90	100,00
,80-1,70	7,80	96,10
1,70-1,60	7,30	88,30
1,60-1,50	7,70	81,00
1,50-1,40	10,80	73,30
1,40-1,30	5,20	62,50
1,30-1,20	7,40	57,30
1,20-1,10	1,40	49,90
1,10-1,00	1,60	48,50
1,00-0,90	0,00	46,90
0,90-0,80	3,70	46,90
0,80-0,70	5,60	43,20
0,70-0,60	2,90	37,60
0,60-0,50	5,20	34,70
0,50-0,40	5,30	29,50
0,40-0,30	5,10	24,20
0,30-0,20	4,30	19,10
0,20-0,00	14,80	14,80

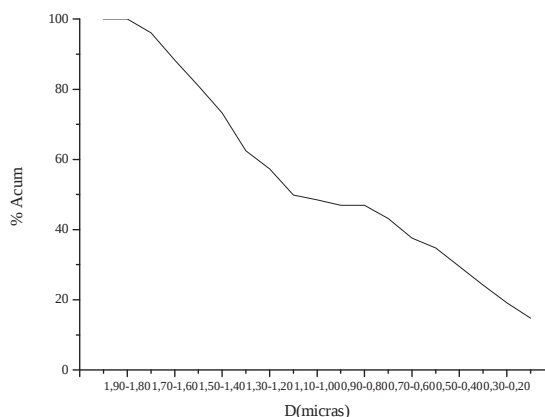


Figura 3.29 Gráfica de D (micras) Vs % Acumulado de las partículas de α -alúmina para M61

Tabla 3.4. Análisis del tamaño de aglomerados para M61.

Por medio de estos datos, para M61, se encontró que el 100 % de los aglomerados poseen un tamaño menor a 1.9 micras, un 46.9% de los aglomerados tienen un tamaño menor a 1 micra y aproximadamente un 15% presentan un tamaño inferior a 200 nm.

Los datos para M91, revelan que un 100 % del total de la muestra analizada contienen aglomerados menores a 2 micras. Un 59.61 % presentan aglomerados de tamaño menor a 1 micra y un 16.67 % de los aglomerados poseen un tamaño inferior a 0.2 micras. Estos últimos resultados son más favorables para la M91 que para la M61, ya que hay mayor cantidad de aglomerados de tamaño menor.

D(micras)	%	%Acum
2,0-1,90	4,20	100,00
1,90-1,80	3,60	95,80
1,80-1,70	6,46	92,19
1,70-1,60	8,11	85,74
1,60-1,50	5,41	77,63
1,50-1,40	3,30	72,22
1,40-1,30	1,80	68,92
1,30-1,20	1,20	67,12
1,20-1,10	4,80	65,92
1,10-1,00	1,50	61,11
1,00-0,90	7,66	59,61
0,90-0,80	6,61	51,95
0,80-0,70	4,20	45,35
0,70-0,60	3,00	41,14
0,60-0,50	5,41	38,14
0,50-0,40	5,26	32,73
0,40-0,30	5,26	27,48
0,30-0,20	5,56	22,22
0,20-0,00	16,67	16,67

Tabla 3.5. Análisis del tamaño de aglomerados para M91.

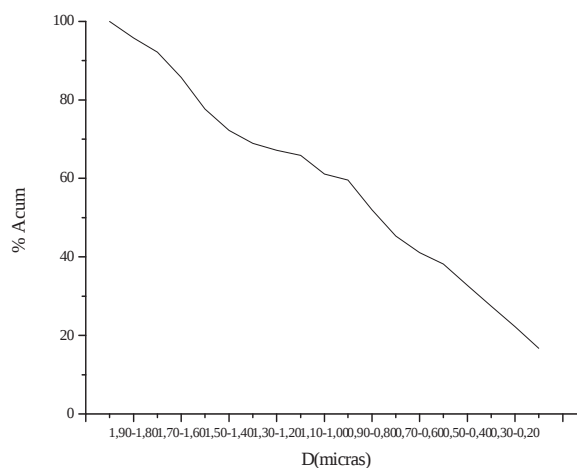


Figura 3.30 Gráfica de D (micras) Vs % Acumulado de las partículas de α -alúmina para M91

e) Crecimiento de las nanopartículas de α -alúmina durante la calcinación a 1150 °C del material nanométrico

Se llevó a cabo la calcinación de las emulsiones M61, M91 y a una relación molar ácido esteárico/gel precursor 12:1 (M121) a 1150 °C durante 2 hrs. con la finalidad de estudiar el comportamiento del tamaño de partícula conforme se aumenta la temperatura de calcinación.

Al aumentar la temperatura de calcinación de 1060 °C a 1150 °C las nanopartículas de α -alúmina crecieron formando partículas micrónicas. Este hecho se explica debido a que a esta temperatura las partículas se sinterizan llevándose a cabo una transferencia de masa entre ellas, lo cuál propicia tal efecto de crecimiento del tamaño de las partículas. Además, se experimentó adicionando unas barras cilíndricas de carbón a esas mismas muestras. Cabe mencionar que los polvos obtenidos no fueron disgregados con KOH, como las demás muestras. Los resultados obtenidos para cada una de las tres muestras estudiadas se discuten a continuación:

▪ **Relación molar ácido esteárico/gel precursor 6:1 (M61) calcinado a 1150 °C.**

Al hacer una amplificación a un aglomerado de α -alúmina de la muestra M61, notamos la estructura hexagonal característica de este material cristalino. Esto se aprecia en la figura no. 3.31.

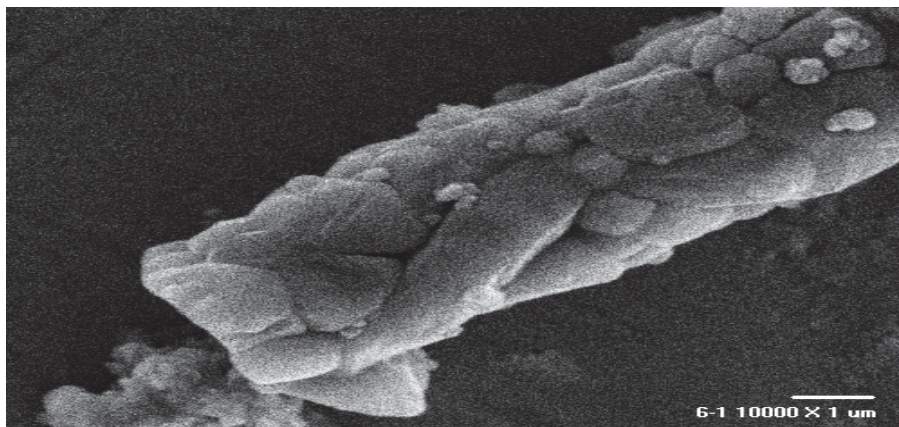


Figura 3.31 Imagen MEB de un aglomerado de α -alúmina sintetizada por la muestra M61.

Nótese la estructura hexagonal de la α -alúmina.

En las figuras 3.32, 3.33, 3.34 y 3.35 se observan imágenes a diferentes ampliaciones al mismo aglomerado de la figura 3.3. Es posible detectar que las partículas crecieron a un tamaño mayor de 100 nm, a diferencia de esta misma muestra calcinada a 1060 °C cuyo tamaño de partícula es de aproximadamente 50 nm.

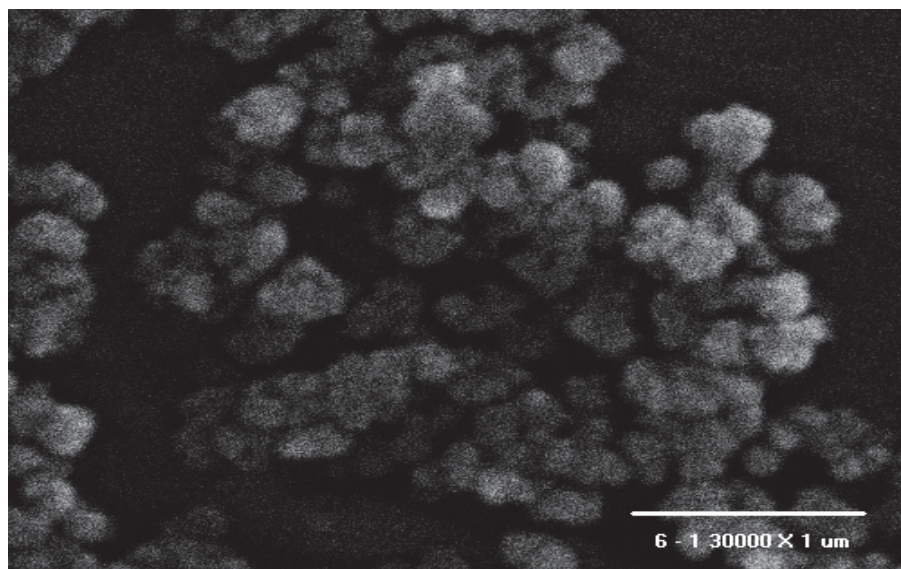


Figura 3.32 Amplificación a 30 000X de las nanopartículas de α -alúmina de M61.

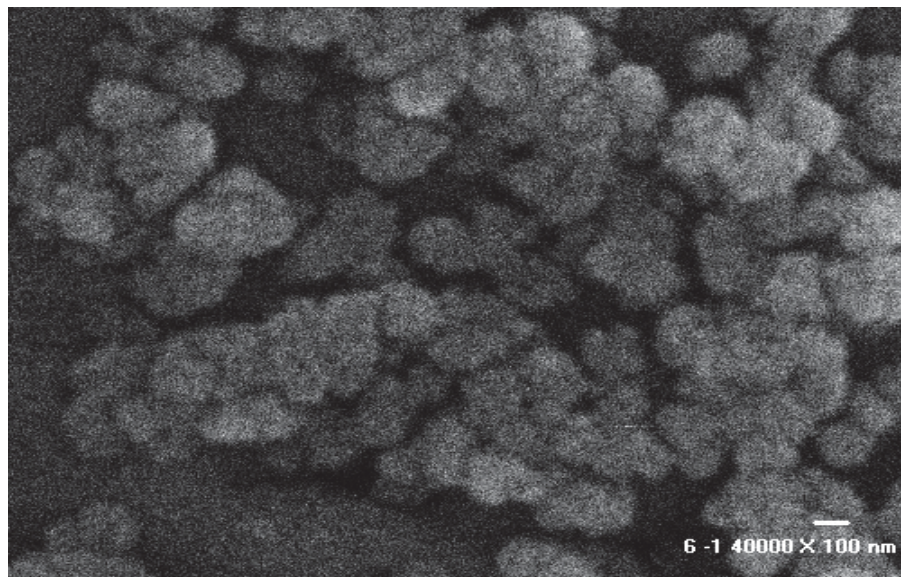


Figura 3.33 Amplificación a 40 000X de las nanopartículas de α -alúmina de M61.

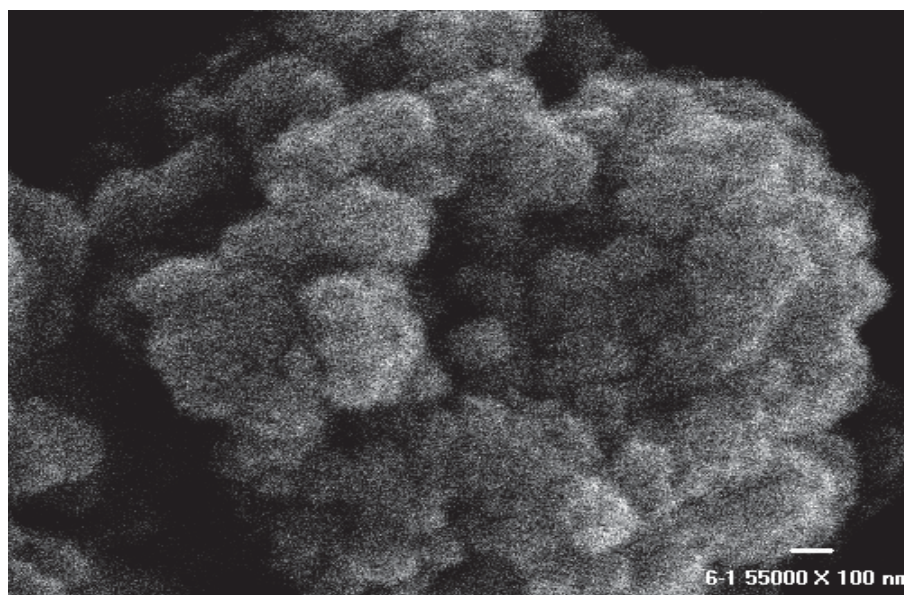


Figura 3.34 Amplificación a 55 000X de las nanopartículas de α -alúmina de M61.

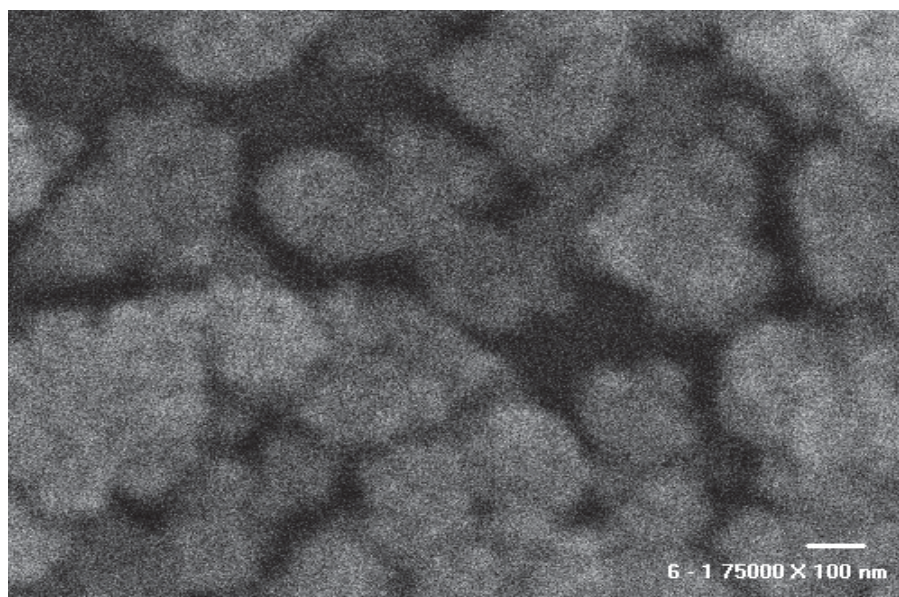


Figura 3.35 Amplificación a 75 000X de las nanopartículas de α -alúmina de M61. Nótese el tamaño de partícula mayor a 100 nm.

- **Relación molar ácido esteárico/gel precursor 9:1 (M91) calcinado a 1150 °C.**

En el estudio por medio de MEB realizado a la muestra M91 se obtuvieron imágenes en las cuáles se observa el crecimiento en forma de tubos de tamaño micrométrico de α -alúmina. Dichas imágenes de los electrones secundarios arrojados para esta muestra se observan en las figuras 3.36, 3.37, 3.38, 3.39 y 3.40, a diferentes ampliificaciones.

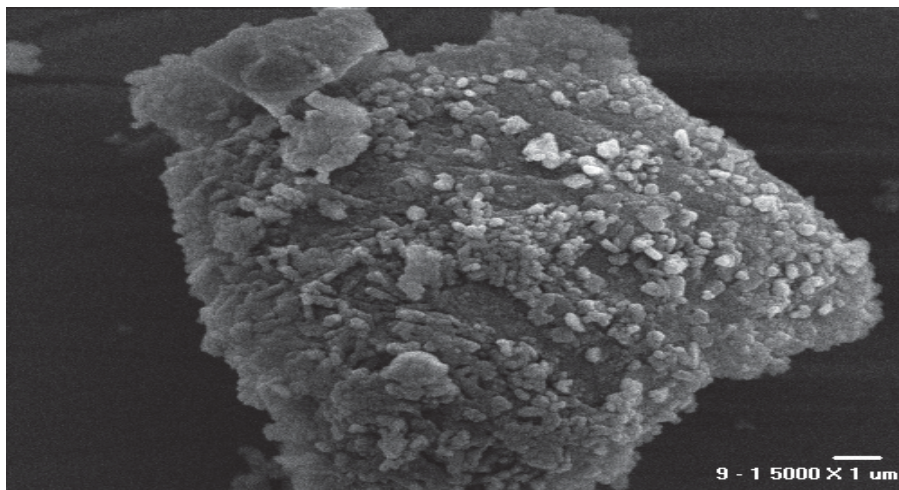


Figura 3.36 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la M91 a una ampliificación de 5 000X comparado con una escala de 1 μ m.

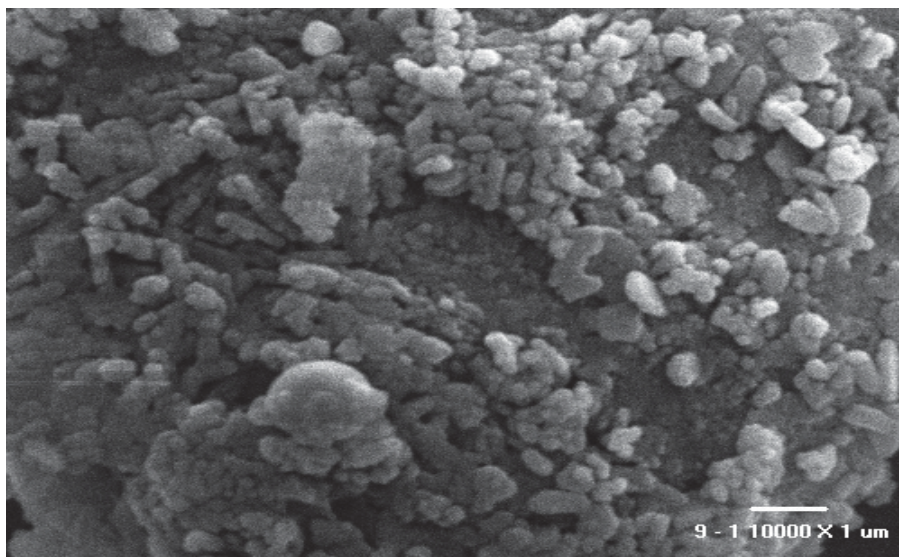


Figura 3.37 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la M91 a una ampliificación de 10 000X comparado con una escala de 1 μ m.

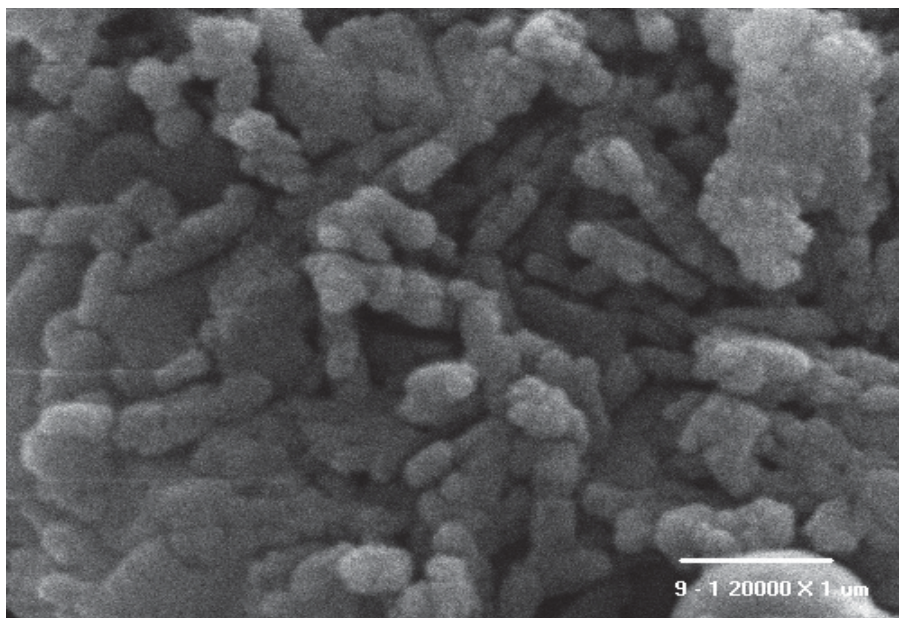


Figura 3.38 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la M91 a una amplificación de 20 000X comparado con una escala de 1 μ m. Nótese el crecimiento en forma tubular de las partículas.

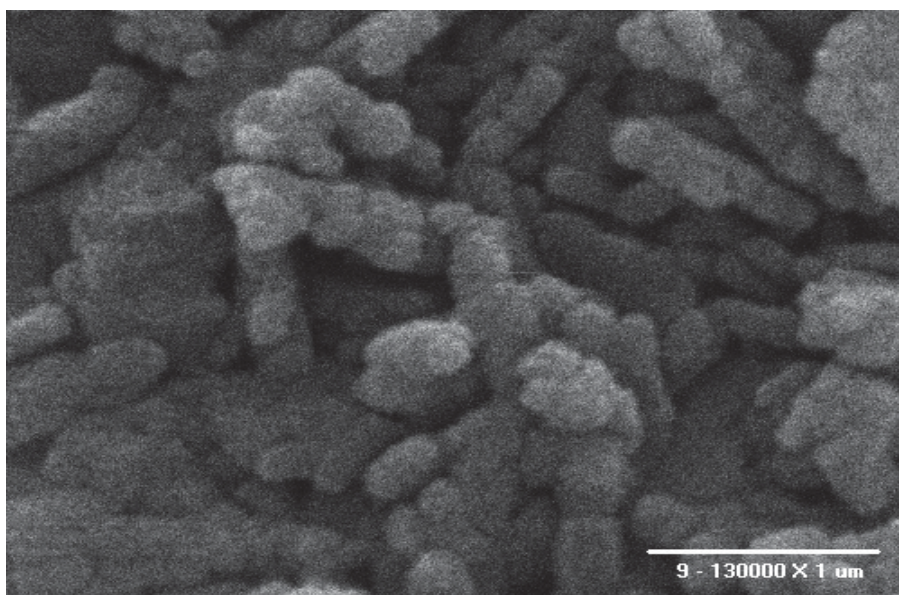


Figura 3.39 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la M91 a una amplificación de 130 000X comparado con una escala de 1 μ m.

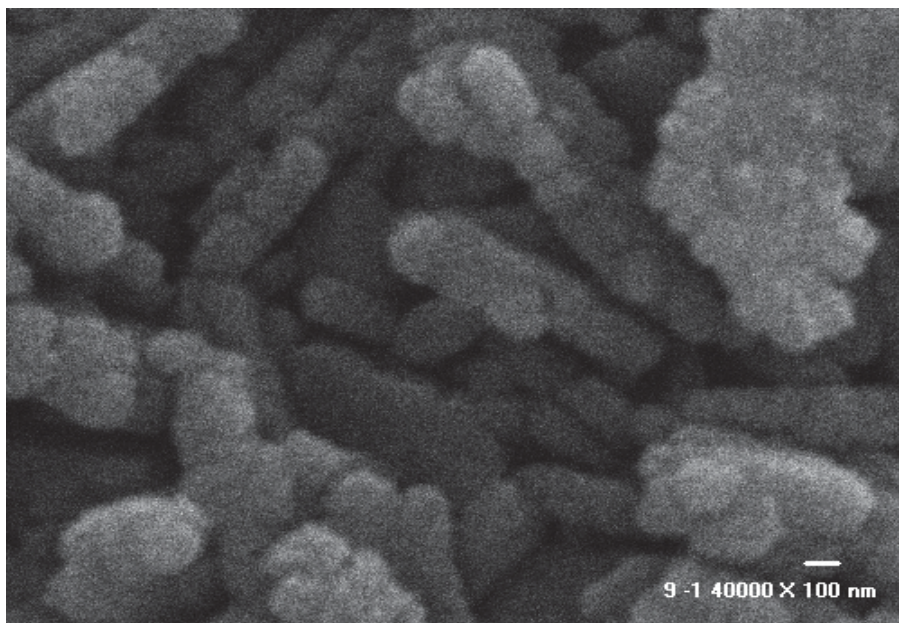


Figura 3.40 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la M91 a una ampliación de 40 000X comparado con una escala de 1 μ m.

En esta última imagen MEB, comparada con la escala de 100 nm se nota que en la muestra analizada además de existir microtubos de α -alúmina, hay también aglomerados conformados con partículas de menos de 50 nm. Este hecho nos hace pensar que no toda la muestra es afectada por el proceso de sinterización a 1150 °C, ya que no logró haber esa transferencia de masa en el total de las partículas.

▪ **Relación molar ácido esteárico/gel precursor 12:1 (M121) calcinado a 1150 °C.**

Se presentan las imágenes MEB de una muestra con la cuál se experimentó solo a 1150 °C debido a los problemas de pérdida de material por derrame que presentó durante esa etapa por la gran cantidad de carbón proveniente del ácido esteárico al ser aún mayor la concentración molar de este componente. Esta muestra se preparó con una relación molar ácido esteárico/gel precursor 12:1 y se calcinó en presencia de tubos de carbón.

Estas imágenes se pueden ver en las figuras 3.41, 3.42, 3.43, 3.44 y 3.45.

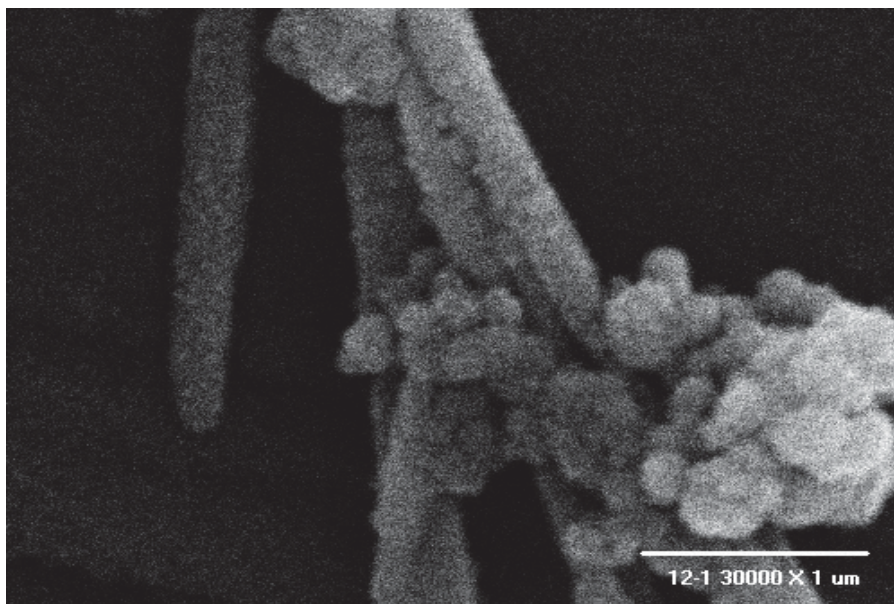


Figura 3.41 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la muestra con relación ácido esteárico/gel precursor 12:1, sin disgregar, a 30 000X amplificaciones. Nótese los microtubos sinterizados.

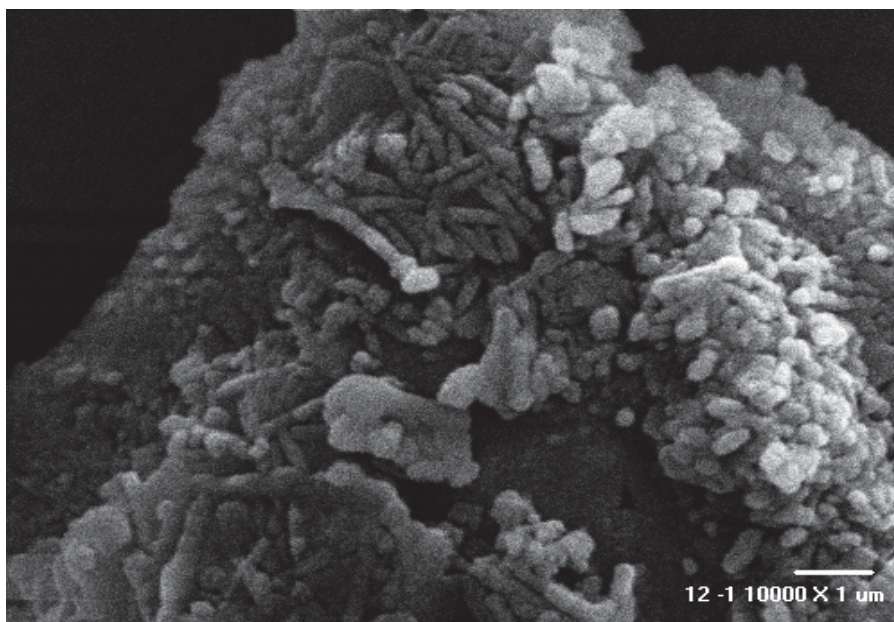


Figura 3.42 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la muestra con relación ácido esteárico/gel precursor 12:1, sin disgregar, a 10 000X amplificaciones.

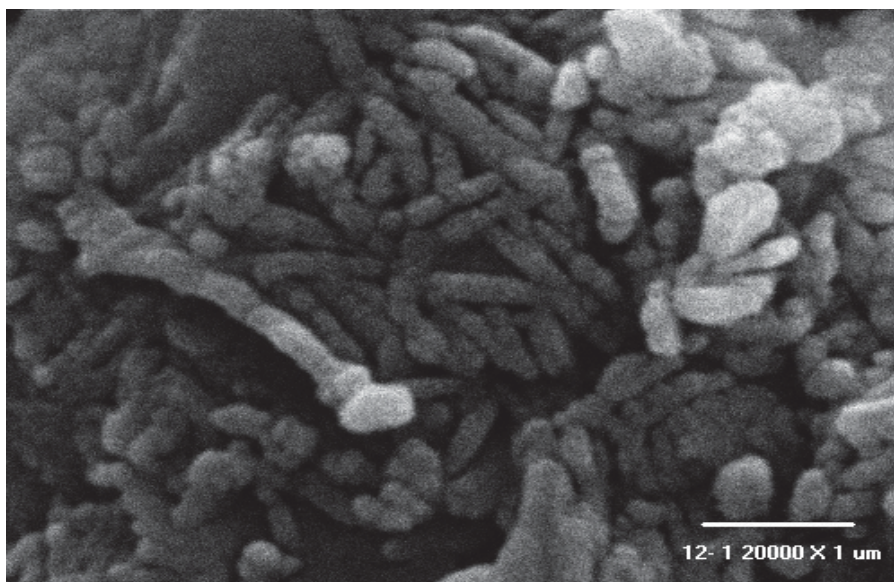


Figura 3.43 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la muestra con relación ácido esteárico/gel precursor 12:1, sin disgregar, a 20 000X ampliificaciones.

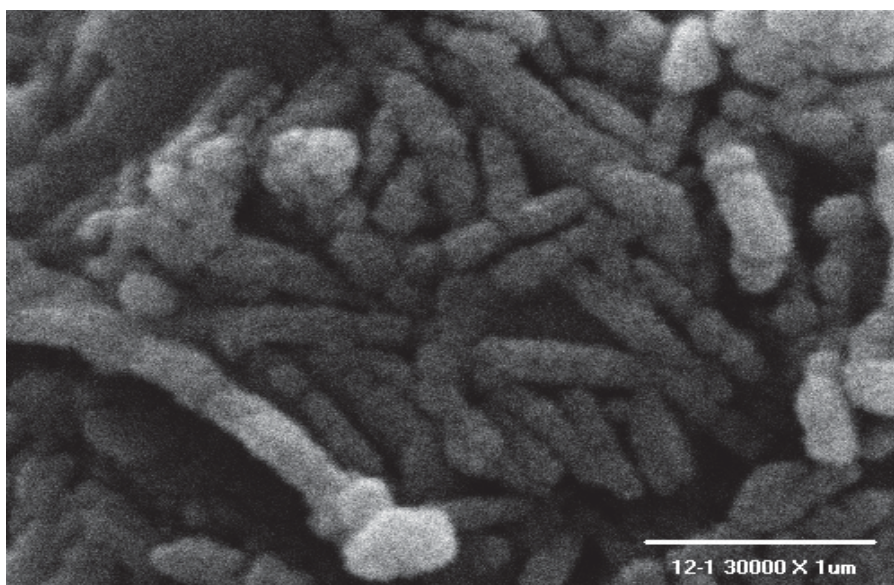


Figura 3.44 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la muestra con relación ácido esteárico/gel precursor 12:1, sin disgregar, a 30 000X ampliificaciones.

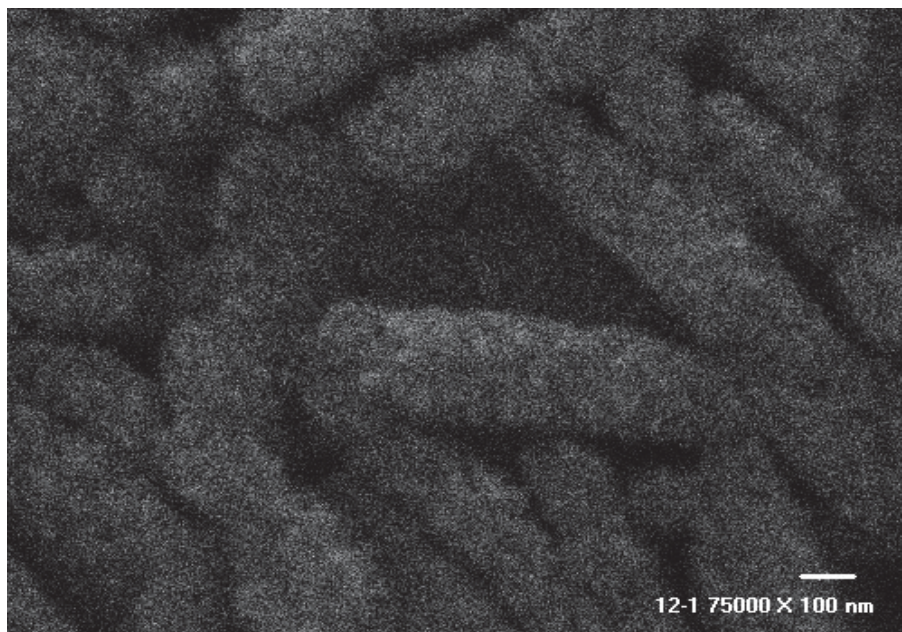


Figura 3.45 Imagen de electrones secundarios correspondientes a la muestra con relación ácido esteárico/gel precursor 12:1, sin disgregar, a 75 000X ampliificaciones.

Resumiendo los resultados anteriores, podemos afirmar que a esta temperatura de calcinación se da un proceso en el cuál las partículas disgregadas toman la forma de los tubos de carbón agregados y posteriormente es seguido por la sinterización en el cuál la difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contacto de las partículas de alfa alúmina a fin de que resulten químicamente unidas.

CAPÍTULO IV CONCLUSIONES

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

- Se logró obtener polvos de α -alúmina nanocrystalina a una temperatura de calcinación baja 1060 °C durante 5 hrs. Este resultado se consiguió mediante una ruta de polimerización por emulsión conformada por un precursor metalorgánico formiato de aluminio y utilizando el ácido esteárico como surfactante.
- Se consiguió obtener α -alúmina con propiedades especiales como elevada pureza química y tamaño nanométrico partiendo de materiales de bajo costo, como la lámina de aluminio utilizada para la síntesis del precursor metalorgánico formiato de aluminio y principalmente el ácido esteárico empleado como surfactante, ya que este último es de grado industrial. Este tipo de proyectos resultan de gran utilidad para la investigación aplicada debido al ahorro económico que representa.
- La emulsión conformada por ácido fórmico y ácido esteárico, después de su calcinación da como resultado una masa esponjosa y altamente frágil, debido a la cantidad de ácido esteárico utilizado, la cuál resulta fácil de disgregar para dar lugar a los polvos nanométricos de α -alúmina.
- La temperatura de formación de la α -alúmina se ve influenciado por la cantidad de ácido esteárico en la emulsión debido a que la reducción del tamaño de partícula de α -alúmina aumenta su energía de activación durante la calcinación y acelera la formación de la fase α .
- A 1060 °C la emulsión con relación molar ácido esteárico/gel precursor 9:1 fue por medio de la cuál se formó la α -alúmina como única fase. Las relaciones molares ácido esteárico/gel precursor 3:1 y 6:1 dieron lugar a dos fases de la alúmina: α -alúmina y θ -alúmina. Para la emulsión con relación molar ácido esteárico/gel precursor 1:1 solo logra la formación de la fase θ -alúmina.

- Se comprobó que el tamaño de partícula disminuyó a medida que se incrementó la concentración molar del ácido esteárico. Esto se debe a la acción del surfactante ácido esteárico el cuál propicia la estabilización estérica para mantener dispersas las nanopartículas de α -alúmina en la emulsión y este efecto se intensifica a medida que se aumenta la cantidad del ácido esteárico. El tamaño de partícula disminuyó a medida que se incrementó la concentración molar del ácido esteárico. Para la muestra M11 se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 300 nm, para la muestra M31 el tamaño promedio se redujo a 150 nm y las muestras con mayor concentración molar de ácido esteárico/formiato de aluminio 6:1 y 9:1 dieron lugar a nanopartículas de α -alúmina alrededor de 50 nm y 30 nm, respectivamente.

REFERENCIAS:

- [1] R. Flinn y P. Torjan “Materiales de Ingeniería y sus Aplicaciones” Editorial Mac Graw Hill (1979)
- [2] Van Vlack “Materiales para Ingeniería” Editorial CECSA (1984)
- [3] F. Skaupy “Cerámica de los metales” Editorial Reverté (1972)
- [4] Donald R. Askelan. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Tercera edición. Internacional Thomson Editores, México pp. 400-448 (1998).
- [5] *Fine and Nano Ceramic Powders*, Business Communications Company Inc. May 1, 1999.
- [6] <http://es.wikipedia.org/wiki/Al%C3%BAmina>
- [7] Kay J : *Engineering Materials*; Vols 284-6. pp 979 -982 (2005)
- [8] 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)
- [9] E. Latsis, High Tech Ceramics, G. Kistorz, editor, Academic Press LTD., pp 24-39 (1989).
- [10] S. Hamano, T. Furubayashi, O. Yamanishi, and K. Yamada, Properties of Smelting Grade and Specialty Aluminas, Light Metals, pp. 125-131 (1999).
- [11] 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).

- [12] A. K. Krell, P. Blanck, H. Ma, T. Hutzler and M. Nebelung, Processing of High-Density Submicrometer Al_2O_3 for New Applications, *J Am. Ceram. Soc.*, 86 [4] 546-53 (2003).
- [13] A. K. Krell, P. Blanck, 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).
- [14] Walter H. Gitzen. "Alumina as Ceramic Material", Special Publication No. 4. The American Ceramic Society. Westerville, Ohio. USA (1970).
- [15] Raymond Chang, *Química* Cuarta Ed. Mcgraw-Hill. México 1992. Pág. 842.
- [16] Juan Rafael Turpial Itriago "Minerales del aluminio, Fabricación de alúmina (proceso Bayer), Fabricación del aluminio (proceso Hall Heroult)" Ciudad Guayana, pp. 144 (1985).
- [17] 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).
- [18] C. Misra, *Industrial Alúmina Chemicals ACS Monograph 184*, American Ceramic Society, U.S.A., pp. 31-35 (1985).
- [19] C. Clar, A. N. Scian, E. F. Aglietti "Synthesis and Characterization of Aluminum Carboxilates Gels" *Thermochimica Acta* 407, pp. 33-40 (2003).
- [20] Chih-Peng Lin, Shaw-Bing Wen and Ting Tai Lee. "Preparation of Nanometer-Sized α -Alúmina Powders by Calcining an Emulsion of Boehmite and Oleic Acid". *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002).

- [21] Chih-Peng Lin and Shaw-Bing Wen. "Variations in a Boehmite Gel and Oleic Acid Emulsion under Calcination" *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002)
- [22] M. Rajendran, A.K. Bhattacharya, "Low-Temperature Formation of Alpha Alumina Powders from Carboxylate and Mixed Carboxylate Precursors," *Mater. Lett.* 39 pp. 188–195 (1999).
- [23] Ranjan K. Pati, Jagadish C. Ray, and Panchanan Pramanik, "Synthesis of Nanocrystalline α -Alumina Powder Using Triethanolamine". *J. Am. Ceramic. Soc.* 84 [12] 2849-52 (2001).
- [24] Simón Y. Reyes López, Juan Serrato Rodríguez. "Low-Temperature Formation of Alpha Alumina Powders Via Metalorganic Synthesis" *Adv. In Tech of Mat. Proc. J. Vol. 8* [1] 55-62 (2006).
- [25] Odian, G., "Principles of Polymerization" 3rd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, (1991).
- [26] Rosen, S.L., "Fundamental Principles of Polymeric Materials" 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1993.
- [27] Gillespie y Ronald J.. *Química*. Ed. Reverte. ISBN 8429171886 (1988).
- [28] Aulton, Michael E. *Farmacía*. Ed. Elsevier. ISBN 8481747289 (2004).
- [29] http://es.wikipedia.org/wiki/Efecto_est%C3%A9rico
- [30] http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_este%C3%A9rico