

## Purificación de un sub-producto Bayer a través del uso de un agente quelante (EDTA)

ROSA MARÍA RODRÍGUEZ<sup>(1)</sup>, DELIA GUTIÉRREZ-CAMPOS<sup>(2)</sup>,  
HELEN REVERÓN<sup>(2)</sup> Y MARCOTULIO MOYA<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>Facultad de Ciencias y Artes, Universidad Metropolitana

<sup>(2)</sup>Departamento de Ciencias de los Materiales, Universidad Simón Bolívar

<sup>(3)</sup>Escuela de Ingeniería Química, Universidad Metropolitana

### Resumen

En este trabajo se busca desarrollar una metodología que permita mejorar las ya existentes, en cuanto a la purificación de la alúmina Bayer. El proceso está basado en la solubilidad del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>(1)</sup>, y en la utilización de un agente acomplejante, ácido etilen-diamino-tretracético, (EDTA). La solubilidad de dicho sistema, está relacionada, a su vez, con la temperatura y el pH, siendo estos parámetros los que determinan la naturaleza de las especies en solución. Por otra parte, se conoce de la bibliografía, que en el intervalo de pH, utilizado en el presente trabajo, se forma un complejo Al-EDTA (quelato) altamente estable. Es así, como se escogen cuatro diferentes valores de pH para promover la formación del complejo Al-EDTA, seguido de una modificación del pH, para inducir la formación de un precipitado, de características coloidales. Posteriormente, a través de un proceso de evaporación a sequedad, se recupera el sólido. Este sólido (intermediario) es caracterizado por Espectroscopía de Emisión Atómica y por Difracción de Rayos X. Por último, se realiza el tratamiento térmico de dicho sólido, a temperaturas que oscilan entre 800 y 1.000°C, este producto calcinado es nuevamente caracterizado por Difracción de Rayos X. Como resultado, se logra una disminución del 98% del contenido de sodio y se observa la aparición de Alfa y Theta-Alúmina.

**Palabras claves:** Precursor, complejo, agente quelante, EDTA, Al-EDTA

### Abstract

The main purpose of the present work was to develop a treatment technique for a Bayer by-product (gibbsite) that could compare in efficiency with other purification processes. This method was based on the solubility of the  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>(1)</sup> system with a complexing agent, etilen-

diamin-tetracético acid (EDTA). On the other hand, solubility system is related to pH and temperature, which are important parameters to establish the nature of species in solution. According to the literature, a highly stable complex, Al-EDTA (chelate), is formed at some pH range. Therefore, four different pH values were selected in order to promote the formation of the Al-EDTA complex. After the chelate formation, the pH was increased in order to form a colloidal precipitate. Then, a solid was obtained through a drying process. This solid was named "intermediate compound". This intermediate compound was characterized by Atomic Emission Spectroscopy and X-Ray Diffraction. Finally, the solid was thermally treated at 800 and 1000 °C, and it was evaluated with the same techniques (EAS, XRD). The results show 98% reduction in sodium content compare to Bayer by-product and. Alfa and theta-alumina were the only phases detected in the solid.

**Key words:** Precursor, complex, chelant agent, EDTA, Al-EDTA

### Introducción

Como es sabido, la alúmina de alta pureza tiene un amplio espectro de aplicaciones, desde abrasivos, pasando por aislantes térmicos, refractarios, soportes catalíticos, hasta materiales biomédicos (prótesis, implantes). La producción de alúmina en Venezuela, al igual que en la mayoría de los países, se realiza a través del proceso Bayer (2). La alúmina que se genera, grado metalúrgico, en su mayoría es empleada para la obtención de aluminio metálico. Otra pequeña parte de esta alúmina, es tratada para su purificación, a través de un proceso químico y de un posterior tratamiento térmico (calcinación). De aquí, se obtienen diferentes tipos de alúmina, dependiendo del grado de pureza y del tamaño de la partícula: alúmina tabular, alúmina electro fundida y alúmina calcinada especial. Estas alúminas son utilizadas en la industria cerámica(3,4). Sin embargo, estos procesos acarrear altos costos de producción, más que nada asociados a la remoción del contenido de sodio, el cual aparece como Na<sub>2</sub>O. Este afecta adversamente el desempeño eléctrico de las alúminas cerámicas, debido a la alta movilidad del ion sodio en un campo eléctrico(5). También durante la cocción, se puede formar beta alúmina (Na<sub>2</sub>O.11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), lo cual reduce la resistencia mecánica, la densidad y la resistencia química del producto formado(3).

Estudios preliminares han mostrado que se puede producir alúmina grado cerámico a través de técnicas Sol-Gel (6) (es un método muy versátil, que permite trabajar a bajas temperaturas) utilizando precursores grado analítico, pero esto también resulta bastante costoso. Surge una modificación de dicha técnica donde se sustituyen los precursores grado analítico, por un precursor industrial y se realizan procesos de floculación: sol-floculación (7). Se han obtenido resultados

satisfactorios con dicha técnica; sin embargo, en este trabajo se propone mejorar y optimizar el procedimiento de purificación, a través del uso de un agente quelante, que permita obtener, después de un proceso de acomplejamiento y posterior evaporación a sequedad, el óxido de aluminio directamente, el cual, luego de un tratamiento térmico, da paso a la generación de Alfa-alúmina. Además, se persigue establecer comparaciones con el proceso de sol-floculación. Para el logro de los objetivos se propone una síntesis química (vía húmeda), donde se involucran diferentes pH, la posterior calcinación (tratamiento térmico) y caracterización de los intermediarios y productos formados, a través de las técnicas de Espectroscopía de Emisión Atómica y Difracción de Rayos X.

### Metodología Experimental

El procedimiento experimental desarrollado para la síntesis del óxido de aluminio, consiste en tres etapas bien definidas, pero que no siguen un orden específico. La primera, de tratamiento y disolución del precursor industrial (hidróxido de aluminio industrial) de acuerdo a las técnicas desarrolladas en investigaciones anteriores (8). La segunda, realización de pruebas preliminares para determinar la cantidad óptima de agente acomplejante. Una vez evaluado esto, se sigue con el proceso de quelación, el cual conduce a la formación de un complejo Al-EDTA, el cual, posteriormente, luego de un proceso de evaporación dará lugar a la formación de un intermediario, éste se somete, a continuación, a un tratamiento térmico, lo cual permite la generación de un cierto producto. La tercera etapa, caracterización del precursor, intermediario y producto (s) final (es) resultante(s) del tratamiento térmico.

El proceso comienza con el doble lavado del precursor, disolución en un medio ácido (agua regia), todo esto con agitación continua y control de la temperatura.

Posteriormente, se lleva a cabo el proceso de quelación del aluminio proveniente de la disolución anterior, para ello primeramente, se ajusta el pH con de  $\text{NH}_4\text{OH}$  entre 4 y 5 (9), una vez logrado esto, se adiciona el agente quelante: ácido etilen-diamino-tretracético (EDTA), Riedel-De Haën, en cantidad estequiométrica, determinada previamente y también en exceso. Nuevamente se ajusta el pH hasta que sea básico ( $\text{pH}=9$ ) para provocar una precipitación (9,10,11,12). El precipitado obtenido se somete a una evaporación y se seca por 24 horas, para luego ser calcinado a temperaturas de  $800^\circ\text{C}$  y  $1.000^\circ\text{C}$ .

Durante estos procesos se realizan pruebas de caracterización:

- v Espectroscopía de Emisión Atómica en el precursor antes y después del doble lavado, así como también al precipitado (intermediario), con el objeto de evaluar el contenido de sodio.
- v Difracción de Rayos X al precursor antes y después del doble lavado y a los productos generados después del tratamiento térmico, con el fin de evaluar las fases cristalinas presentes.



## Primera Etapa

### *Precursor (Hidróxido de Aluminio Industrial)*

#### 1. Tratamiento: Doble lavado y secado

Se pesan por duplicado 1,200 g de hidróxido de aluminio industrial, en una balanza digital marca ACCULAB, modelo VI-350. Se secan en una estufa marca MEMMERT, modelo TV 300, a 90°C por 24 horas, esto para eliminar la humedad.

El lavado se realiza con agua desionizada, con agitación continua por un período de cuatro horas y a la temperatura de 70°C.

El hidróxido de aluminio lavado se filtra al vacío. Finalmente cada una de las muestras filtradas se secan en la estufa a 140°C por 24 horas. En la Figura 1 se muestra el esquema de este procedimiento.

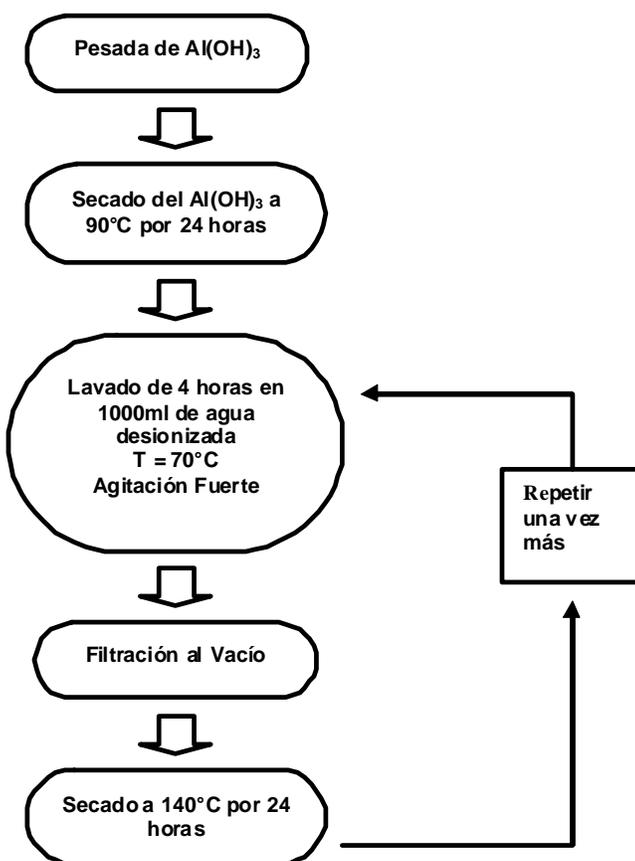


Figura 1: Esquema del proceso de lavado y secado del precursor industrial

## 2. Disolución:

El proceso de disolución se lleva a cabo siguiendo la técnica establecida en trabajos anteriores<sup>(5)</sup>. Se utiliza agua regia como disolvente, a la temperatura de 80°C y se mantiene el sistema con agitación continua durante 4 horas aproximadamente.

## Segunda Etapa

### *Intermediario*

El intermediario es un precipitado que se obtiene a través de un cambio en el pH del sistema. Previamente se debe generar el complejo Al-EDTA. Este complejo es estable a pH entre 4 y 5<sup>(6)</sup>, siendo el log Kf (formación de complejo) igual a 16,3.

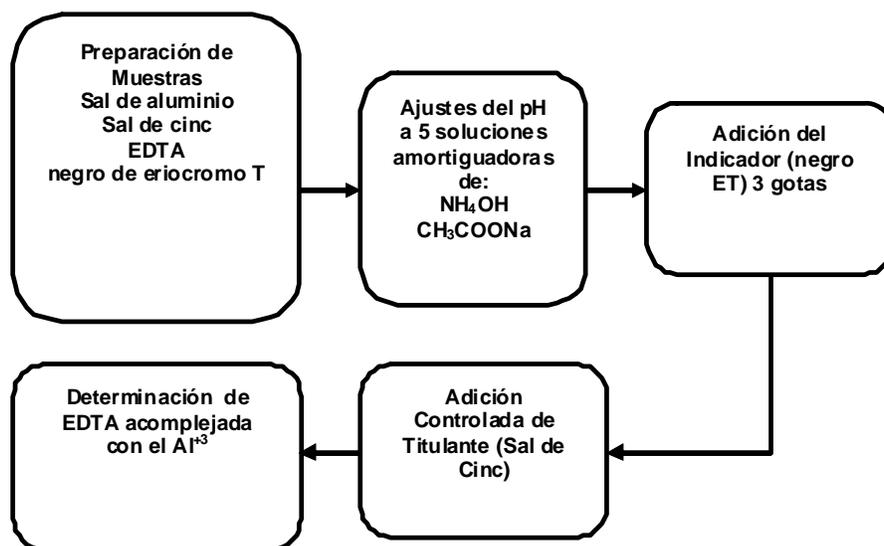
Previa obtención de este complejo se realizan pruebas preliminares de acomplejamiento, con el objeto de evaluar la cantidad necesaria o estequiométrica de EDTA, para acomplejar todo el aluminio presente en la solución, así como también el exceso de dicho agente quelante.

### 1. Prueba de acomplejamiento

En esta prueba se simula el acomplejamiento, utilizando una sal de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), Riedel -De Haên y titulando por retroceso con una sal de cinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) Riedel-De Haên, para determinar el exceso de EDTA y por ende la cantidad estequiométrica de EDTA necesaria para la quelación total del aluminio.

Para lograr ello, se prepara una solución de concentración conocida de la sal de aluminio, con la misma cantidad de moles que los existentes en la muestra de hidróxido de aluminio industrial. Se ajusta el pH con un pHmetro marca HANNA INSTRUMENTS, modelo HI 9321, a valores de 3, 4, 5 y 6. Estos valores de pH se seleccionan con base al rango de estabilidad del complejo Al-EDTA, sabiendo que entre 4 y 5 el complejo es altamente estable<sup>(9)</sup> y tomando el primero y último valor de pH para establecer comparaciones posteriores entre la zona de estabilidad y lo que ocurre fuera de ella.

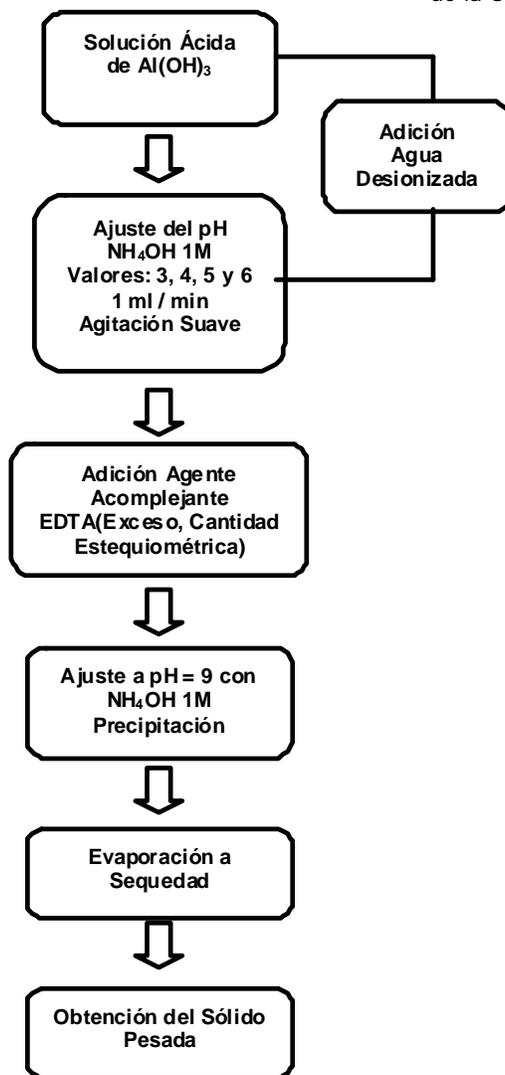
El pH se ajusta mediante unas soluciones amortiguadoras: acetato de sodio-ácido acético e hidróxido de amonio-cloruro de amonio, Riedel-De Haên. Se adiciona un exceso conocido de EDTA y unas gotas de negro de eriocromoT, Riedel-De Haên, se procede ahora, a titular con la solución de cinc. Se determina, así, el exceso de EDTA y por ende la cantidad estequiométrica de dicho acomplejante. La temperatura de trabajo es de 25°C. La prueba se realiza por cuadruplicado. El esquema de este procedimiento se muestra en la Figura 2.



**Figura 2. Esquema de la prueba de acomplejamiento**

## 2. Precipitación del intermediario

Después de haber realizado la simulación anterior que permite determinar las cantidades de EDTA, se procede, ahora, a trabajar con la solución de hidróxido de aluminio industrial siguiendo el mismo procedimiento. Para cada pH se agrega la cantidad de EDTA determinada, con agitación vigorosa, para fomentar la quelación. Se prosigue con una adición controlada de hidróxido de amonio, Riedel-De Haën, hasta alcanzar un pH de 9, bajo agitación continua. La temperatura de trabajo es de 25°C. Se obtiene un precipitado coloidal (intermediario), el cual es bastante difícil de separar por filtración. Se procede a la evaporación a sequedad, en planchas de calentamiento marca Corning, modelo Pc-420. En la Figura 3 se muestra el esquema de este proceso.



**Figura 3. Obtención del intermediario**

### 3. Tratamiento térmico

El compuesto obtenido a través del proceso de precipitación y evaporación, se somete a un proceso de calcinación en una mufla marca Thermolyne 1200, para temperaturas de 1.000°C y una mufla marca Thermolyne 1750 EX para 800°C. Se calcinan por una hora. Siguiendo el ciclo térmico que se muestra en las Figuras 4 y 5.

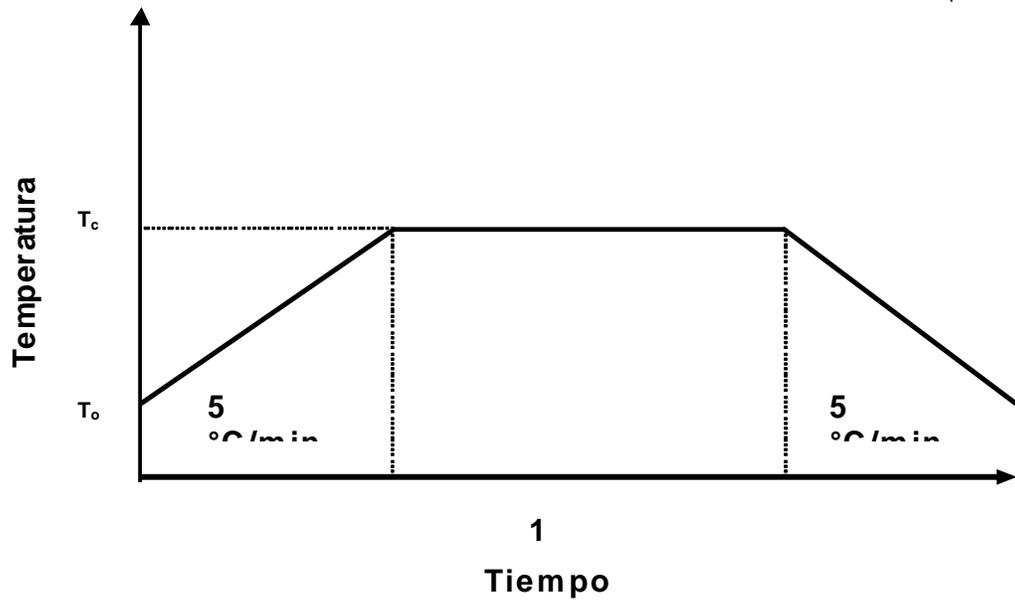


Figura 4. Ciclo Térmico de las muestras calcinadas a 1.000°C

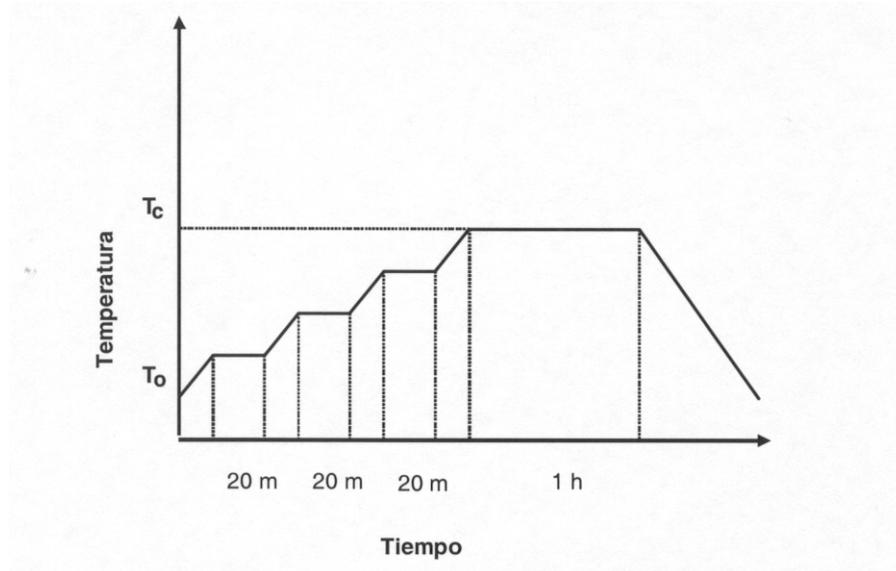


Figura 5. Ciclo Térmico de las muestras calcinadas a 800°C

### Tercera Etapa

#### Métodos de caracterización

##### v Análisis Químico por Espectroscopía de Emisión Atómica

Se analiza el contenido de sodio en la muestra de hidróxido de aluminio industrial antes y después del doble lavado, utilizando un equipo Perkin-Elmer, modelo 3100. Siendo las condiciones de trabajo las siguientes:

*Longitud de onda: 589 nm*

*Mezcla de aire-acetileno: 4:2*

*Supresor de ionización: KCl en una proporción 0,2 % en volumen*

*Patrones de sodio con la proporción de supresor de ionización 0,2%, en el intervalo de concentración siguiente: 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,6 - 1,0 ppm en sodio.*

También se analizan las muestras del intermediario redissuelto, provenientes del proceso de acomplejamiento (con exceso de EDTA y con la cantidad estequiométrica) a los diferentes pH (3, 4, 5 y 6).

##### v Difracción de Rayos X

Este análisis se realiza al precursor antes y después del doble lavado, al EDTA, a las muestras del intermediario provenientes del proceso de acomplejamiento (con exceso de EDTA y con la cantidad estequiométrica) a los diferentes pH (3, 4, 5 y 6) y a las muestras calcinadas a 800°C y 1.000°C. Se utiliza un equipo marca Phillips modelo PW 2550, siendo las condiciones de trabajo las siguientes:

*Cátodo de radiación: CuK $\alpha$*

*Velocidad de barrido: 0,02 2 $\theta$ /seg*

*Barrido entre 10° y 70° de 2 $\theta$*

### Resultados y Discusión

#### Precursor industrial

A continuación se muestran en la Tabla 1 los resultados asociados al contenido de sodio en la muestra, antes y después de realizar el proceso de doble lavado.

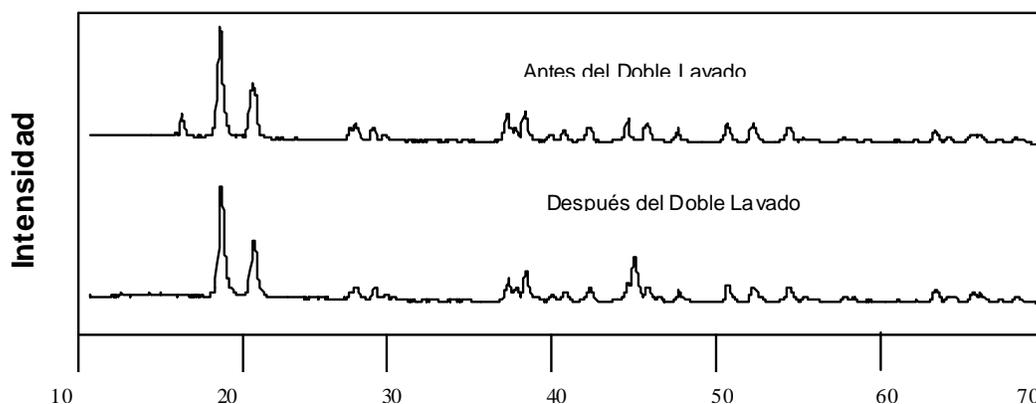
**Tabla 1. Contenido de sodio en el precursor industrial antes y después del doble lavado**

Muestra	ppm de Na	% Na <sub>2</sub> O / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sin Lavar	3048	0,00642
Doble Lavado	1605	0,00330

Se observa que el proceso de doble lavado contribuye a reducir la cantidad de sodio presente en la muestra en un 55%, esto significa que hay una remoción

parcial del sodio adherido superficialmente al hidróxido de aluminio industrial. Esto fue corroborado en trabajos anteriores (7).

La caracterización por Difracción de Rayos X para el precursor antes y después de realizado el proceso de doble lavado, se muestra en la Figura 6.



**Figura 6. Difractograma del Hidróxido de Aluminio Industrial.**

Es evidente que no ocurre ninguna transformación significativa en la estructura cristalina del material, a pesar de haber sido sometido a un proceso de secado a una temperatura superior a 100°C, posterior al lavado. Ambos difractogramas corresponden a la estructura de la gibbsita según la tarjeta 33-0018JCPDS-ICDD (13).

#### **Pruebas de acomplejamiento**

Esta prueba se realiza con el propósito de corroborar experimentalmente la cantidad de EDTA necesaria para el acomplejamiento del aluminio en solución. Para ello se prepara una solución de concentración idéntica a la de estudio de una sal de aluminio cualquiera, y a través una titulación por retroceso con una solución de  $Zn^{+2}$ , se determina la cantidad de EDTA que acompleja al aluminio previamente disuelto en ácido.

Es fundamental el hecho, de que la solubilidad del EDTA está limitada a tan solo 0,5 gramos por litro de agua pues esto a su vez, limita la cantidad de materia prima que se puede utilizar durante el proceso dada la relación de acomplejamiento 1:1 entre el EDTA y los iones metálicos(9).

Se escoge el pH en el cual el complejo es más estable (9) el valor es igual a 5. Una vez ajustada la solución a este pH se agrega el exceso de EDTA, para posteriormente proceder a la titulación.

El volumen de EDTA necesario para el acomplejamiento resulta ser 131,8 ml y el exceso se fija en 200 ml de acomplejante, estos resultados concuerdan con los cálculos estequiométricos realizados.

Las soluciones amortiguadoras son: una de acetato de sodio y otra de hidróxido de amonio, con ambas, los resultados probaron ser muy parecidos lo que indica la independencia de la cantidad de acomplejante con respecto las soluciones que se pudieren utilizar para cambiar o ajustar el pH en el medio. En la Tabla 2 se indican las condiciones y resultados de la prueba, así como las variables medidas en el laboratorio para efectuar los cálculos correspondientes:

**Tabla 2. Condiciones y resultados de la prueba de quelación**

Temp. (°C)	Sol. Amortiguadoras	pH	Volumen de Zn <sup>+2</sup> (ml)
25	NH <sub>4</sub> OH	5	14,7
25	NaCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5	14,8
25	NH <sub>4</sub> OH	5	14,5
25	NaCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5	14,7

Las cantidades utilizadas de EDTA, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O son: 0,49, 2,65 y 4,90 g respectivamente. Estas cantidades se mantienen fijas para todas las experiencias.

La variable utilizada en los cálculos de la cantidad de acomplejante es el volumen de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O agregado. Si la cantidad de moles restantes de EDTA (moles totales de EDTA en solución – moles de Zn<sup>+2</sup> agregados) resulta ser menor que la presente de Al<sup>+3</sup> entonces la cantidad agregada de acomplejante no es suficiente para la quelación completa.

### **Proceso de ajuste del pH y obtención del intermediario**

Una vez determinada la cantidad de EDTA requerida para el acomplejamiento, se ajusta el pH, con hidróxido de amonio (1ml por minuto agitando suavemente), en un intervalo desde 3 hasta 6, de forma tal que se favorezca la formación del complejo Al-EDTA (9-10). Posteriormente se procede al proceso de precipitación del intermediario, esto se logra a través de la adición de base hasta pH=9. Aparece un precipitado de carácter coloidal, el cual se somete a evaporación a sequedad, con el objeto de aislar al sólido formado (intermediario).

La experiencia se realiza por duplicado, primeramente para la cantidad estequiométrica de EDTA necesaria para el acomplejamiento y luego para la cantidad en exceso.

El color del intermediario es blanco brillante y de estructura compacta. Este posee una gran cantidad de humedad superficial que se puede apreciar a simple vista y que puede llegar a ser hasta de un 48% del total en masa del mismo.

A continuación en las Tablas 4 y 5 se presentan las condiciones y resultados derivados del acomplejamiento de la solución de gibbsita:

**Tabla 4. Condiciones y resultados derivados del acomplejamiento con exceso de EDTA**

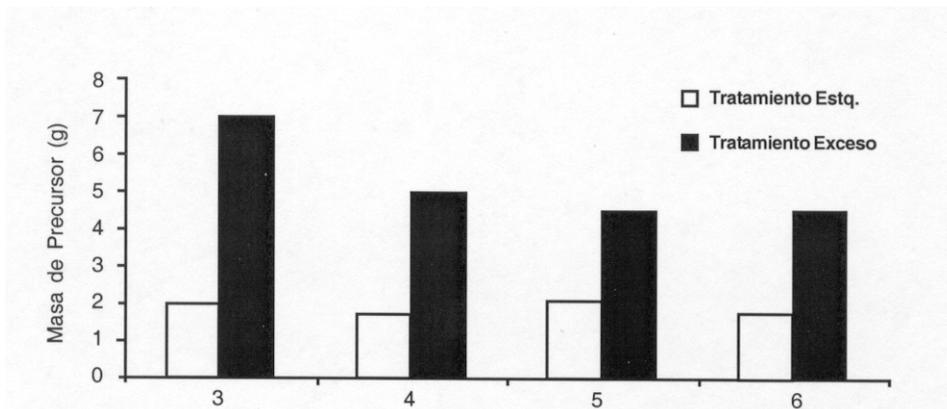
pH de Ajuste	Volumen de NH <sub>4</sub> OH utilizado en ml (ajuste)	Volumen de NH <sub>4</sub> OH utilizado en ml (precipitación)	Masa Recuperada de Intermediario(g)	% de Rendimiento
3	108	91	4,750	83
4	118	80	5,000	87
5	142	75	4,500	79
6	150	67	5,000	<b>87</b>

**Tabla 5. Condiciones y resultados derivados del acomplejamiento con cantidad estequeométrica de EDTA**

pH de Ajuste	Volumen de NH <sub>4</sub> OH utilizado en ml (ajuste)	Volumen de NH <sub>4</sub> OH utilizado en ml (precipitación)	Masa Recuperada de Intermediario(g)	% de Rendimiento
3	91	71	2,000	35
4	100	50	1,700	30
5	125	37	2,100	37
6	141	28	1,800	31

Tomando en cuenta la data experimental de las tablas anteriores, se presenta la Figura 7. En ella se puede observar que la cantidad de intermediario recuperado para un volumen estequiométrico de acomplejante, es mucho menor que la recuperada para una cantidad en exceso lo que sugiere que el EDTA también acompleja a otras especies catiónicas ( Fe<sup>+3</sup>, Na<sup>+1</sup>) que puedan estar presentes

en solución. De trabajos anteriores (8) se demuestra, por análisis químico, que existen trazas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Con el exceso se garantiza que el ion  $\text{Al}^{+3}$  se encuentre completamente quelatado una vez que se proceda a la evaporación, lo cual, a su vez permite inferir que pueda favorecerse la formación del óxido de aluminio.



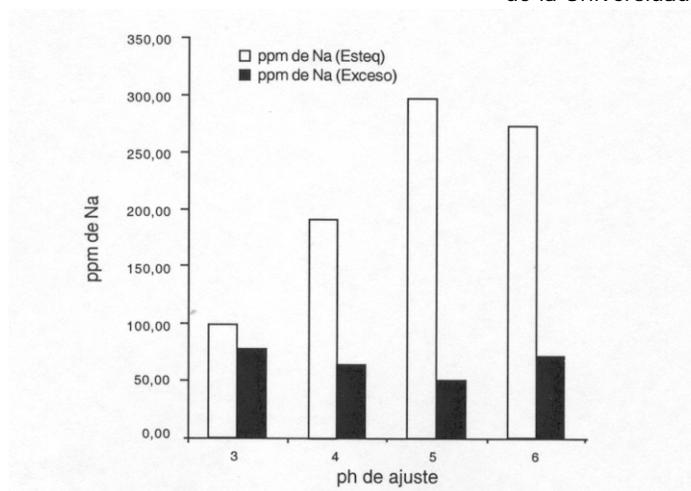
**Figura 7. Masa recuperada de intermediario con ambas cantidades de EDTA.**

#### **Caracterización del intermediario**

Del intermediario obtenido, una parte se redisuelve en medio ácido y es caracterizada por Espectroscopía de Emisión Atómica para evaluar el contenido de sodio presente en la estructura. Otra parte es utilizada para su caracterización por Difracción de Rayos X, cuyo propósito es la identificación de diferentes fases cristalinas que puedan estar presentes en esta etapa del proceso.

#### **v Espectroscopía de Emisión Atómica**

La Figura 8 muestra el contenido de sodio en el intermediario redisuelto, para ambas cantidades de acomplejante (estequiométrica y exceso) a los diferentes pH de trabajo.



**Figura 8. Contenido de sodio en ppm**

Se observa un descenso dramático de la cantidad de sodio en el intermediario, cuando este es formado a partir de un exceso de acomplejante.

En principio la gibbsita presentaba una concentración de sodio de 3048 ppm la cual se logra disminuir hasta un valor de 51 ppm, lo cual representa una reducción de aproximadamente el 98% del contenido total de sodio en la materia prima. Como se esperaba, la mayor disminución en la cantidad de sodio se obtuvo en la zona de más estabilidad del complejo a un valor de  $\text{pH} = 5$ . Esta reducción tan significativa puede ser atribuida a la ya mencionada mayor estabilidad del complejo Al-EDTA, lo que garantiza su formación frente a otras especies en solución ya que podría formarse la sal  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  (9), volátil, la cual posteriormente se evaporaría y descompondría, una vez que el sistema se somete a calentamiento.

### **Difracción de rayos X (DRX)**

A continuación se presentan en las Figuras 9 y 10, los difractogramas de los intermediarios generados para los valores de ajuste de  $\text{pH} = 4$  y  $\text{pH} = 6$ , con tratamiento estequiométrico de EDTA y con exceso, en ellos se busca identificar las fases que puedan estar presentes en este sólido.

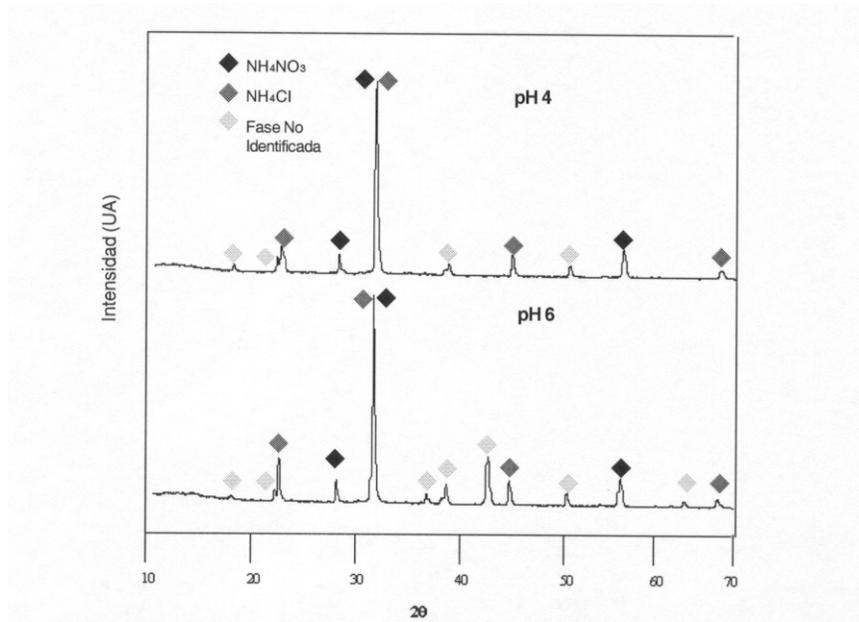
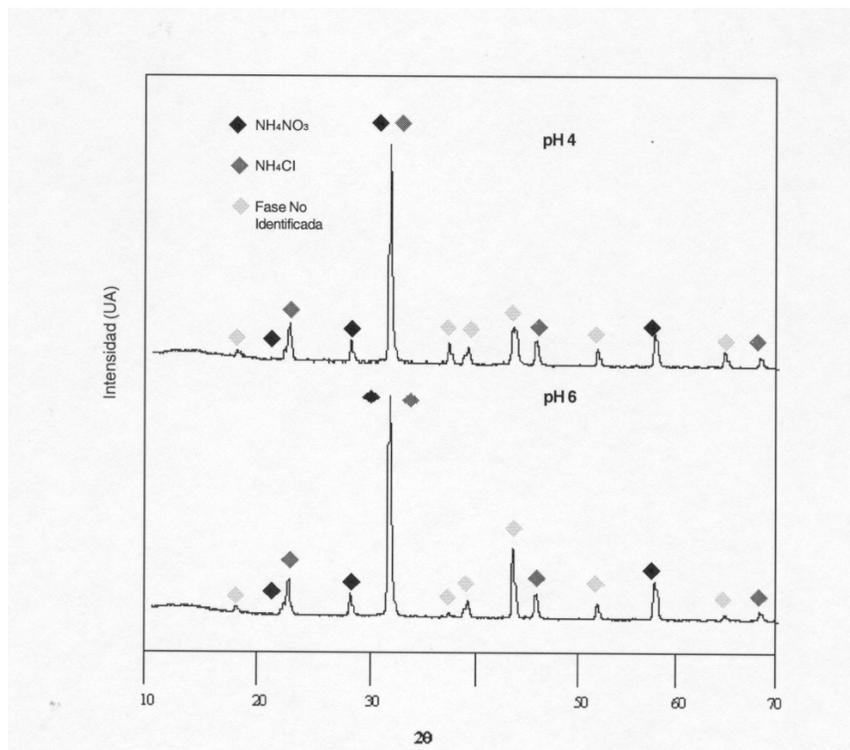


Figura 9. Difractogramas a pH 4 y 6 (tratamiento estequiométrico)



### Figura 10. Difractogramas a pH 4 y 6 con exceso de EDTA.

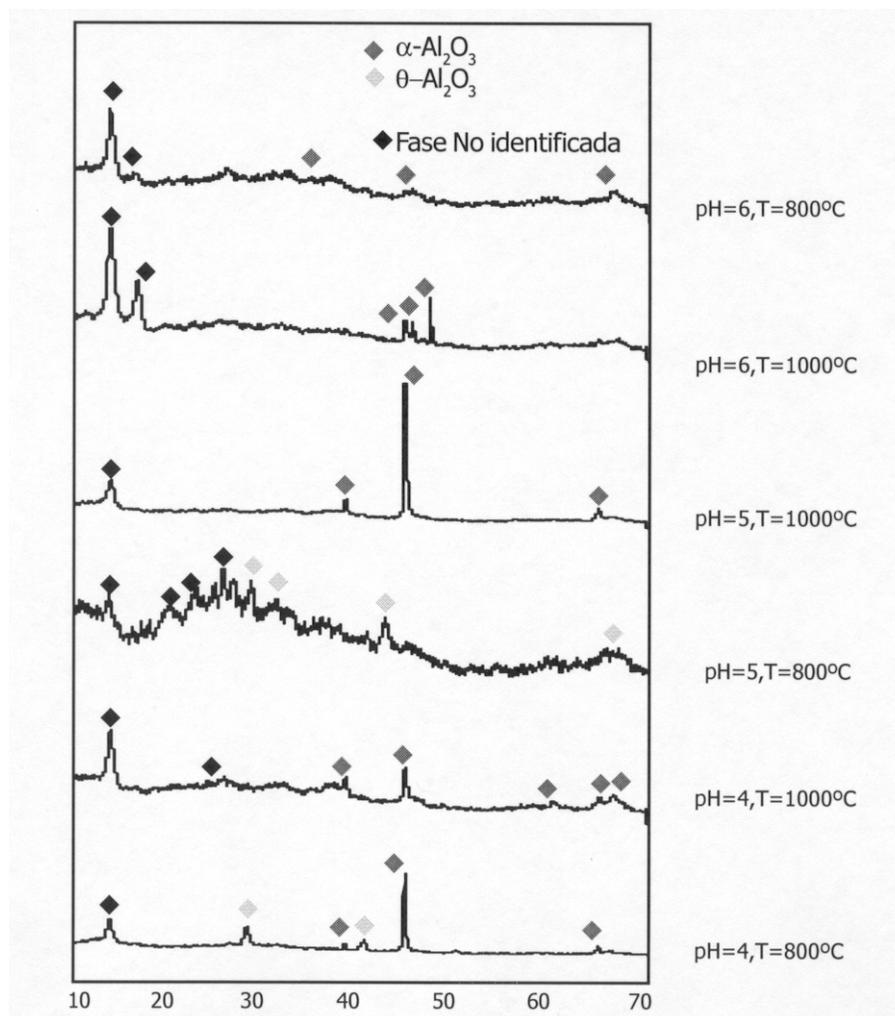
No se presentan los difractogramas a pH 3 y 5 por ser muy similares. En ambos tipos de difractogramas se identifican picos característicos de cloruro de amonio y nitrato de amonio, en concordancia con las tarjetas de identificación 34-0710 y 47-0867 JCPDS-ICDD<sup>(13)</sup>. Existe una fase sin identificar. Se sugiere que dicha fase se trate de algún compuesto de aluminio, que posteriormente pueda transformarse a algún tipo de alúmina, luego del proceso de calcinación<sup>(14)</sup>. También puede haberse producido un solapamiento, lo cual puede interferir con la determinación de las intensidades reales de los picos y ocultar al mismo tiempo picos de menor intensidad que puedan permitir aclarar cuál es la fase no identificada en la muestra.

#### Caracterización de los productos de calcinación

La otra porción del intermediario obtenido del proceso de acomplejamiento y evaporación, se calcina con el propósito de verificar la formación de  $\alpha$ -alúmina. Las temperaturas seleccionadas para el proceso son 800 y 1.000°C. El tiempo de calcinación se establece en 1 hora y los pH de ajuste seleccionados son 4, 5 y 6. El intermediario proviene del tratamiento con exceso de EDTA, en vista de que éstas muestras presentan un menor contenido de sodio.

#### Caracterización por DRX

En la Figura 11 se pueden apreciar los difractogramas de las muestras ajustadas a diferentes pH para ambas temperaturas de calcinación. Las mismas están ordenadas por pares de acuerdo al valor ajustado del pH.



**Figura 11. Difractogramas de los productos de calcinación.**

En principio, los picos característicos de cloruro de amonio y nitrato de amonio han desaparecido, indicativo de su descomposición a la temperatura de calcinación.

Un factor notable es la aparición de  $\theta$ -Alúmina, en las muestras a pH 4 y 5, calcinadas a la temperatura de 800°C. Esta es una alúmina de transición y su formación tiene lugar en un intervalo de temperaturas desde 900 hasta 1.150°C,

de acuerdo a la bibliografía<sup>(14,15)</sup>. Sin embargo, este intermediario al ser calcinado promueve su aparición a una temperatura menor. En la muestra tratada a pH 6 esta aparición no tiene lugar, a 800°C, quizá porque a este pH el intermediario sufre una transformación térmica directa a  $\alpha$ -alúmina, a una temperatura menor que la reportada en la bibliografía<sup>(14,15)</sup>, donde se establece su aparición a temperaturas mayores a 1.150°C. Esto representa una ventaja, ya que se está promoviendo la aparición de  $\alpha$ -alúmina a temperaturas más bajas. Se observa la aparición de picos de  $\alpha$ -alúmina en todas las muestras calcinadas a 1.000°C y en las de pH 6 y 4 a 800°C, pero con intensidades características diferentes. En la muestra ajustada a pH = 5 los picos de  $\alpha$ -alúmina formados son los más estrechos y de mayor intensidad lo que es indicativo de un mayor incremento en el tamaño de partícula de la alúmina, señal de un mayor orden de cristalinidad.

En la muestra ajustada a un pH de 4, la intensidad en los picos de  $\alpha$ -alúmina es menor que la ajustada a pH de 5, a 1.000°C. Esto puede ser consecuencia de que todavía se encuentre en fase de transición a pesar de la temperatura de calcinación. Trabajos realizados por Zyl y colaboradores<sup>(16)</sup> señalan que la presencia de iones sodio y potasio en la red de un precursor pueden modificar la temperatura de transición para llegar hasta una  $\alpha$ -alúmina. Es posible también que el sodio aún presente tanto a pH 6 como pH 4 esté inhibiendo o interfiriendo con la transformación de las fases de transición.

Un hecho importante a ser considerado es el del tiempo del tratamiento térmico y la temperatura del mismo. A pesar de obtener resultados positivos obteniendo  $\alpha$ -alúmina a temperaturas por debajo de los 1.200°C se necesita tiempos y temperaturas mayores de calcinación para obtener productos más cristalinos.

En los difractogramas aparecen picos identificados como fase no identificada, éstos no se han tomado en cuenta en la identificación de las diferentes fases de alúmina por considerarse que pudieran ser productos de contaminación indeseada o accidental de las muestras.

### **Comparación con el método sol-floculación**

Como método alternativo al proceso sol-floculación, se puede concluir que la metodología desarrollada en este trabajo es comparablemente efectiva en la eliminación del sodio en el hidróxido industrial, presentando una eliminación de hasta un 98% en comparación con el 94% del método antes mencionado.

Otra ventaja del trabajo desarrollado consiste en la sencillez del proceso, pues éste no implica el estudio de puntos isoeléctricos ni el envejecimiento de soluciones o la formación de geles (lo que ahorra tiempo, reactivos y en consecuencia costos), esta ventaja recae en un hecho teórico sencillo, como lo es el acomplejamiento de iones metálicos por el EDTA, que es un quelante de uso común en el laboratorio a diferentes valores de pH, que en términos de simplificación de proceso trabaja de manera efectiva y con resultados óptimos.

Sin embargo, el grado de cristalinidad de los productos obtenidos en el presente trabajo no es tan elevado como los obtenidos por el proceso sol-floculación, lo cual se puede deber a causas diversas mencionadas con anterioridad, entre ellas el envejecimiento del sistema, que permite un tiempo mayor para el crecimiento de las partículas, pero cuya naturaleza no ha podido ser determinada aún con certeza. Es aquí donde existe la mayor desventaja.

## Conclusiones

- v Se verifica que el doble lavado del hidróxido de aluminio industrial permite la reducción del contenido de sodio de 3048 ppm a 1605 ppm lo que representa una reducción del 47%.
- v Se desarrolla un método alternativo de purificación del hidrato Bayer mediante la utilización de un agente acomplejante a diferentes pH de ajuste (3,4,5 y 6) donde el complejo Al-EDTA presenta diferentes estabilidades.
- v Se logra obtener  $\alpha$ -alúmina a temperaturas menores que las reportadas en la bibliografía, lo que puede contribuir con el abaratamiento en costos de energía en el proceso.
- v El contenido de sodio se logra disminuir hasta un valor de 51 ppm al pH de ajuste donde el complejo es más estable (pH = 5) lo que representa una reducción del 98%.
- v A través de la difracción de rayos X se logra identificar fases de  $\alpha$ -alúmina en todas las muestras calcinadas a 1.000°C siendo la de mayor cristalinidad la obtenida al pH de ajuste donde se presenta mayor estabilidad del complejo.

## Referencias bibliográficas

- (1) BAES W. and Mesmer, J. «The Hydrolysis of Cations», Jhon Wiley & Sons, New York, (1976), Cap. 6, pp 113-130.
- (2) BURKIN, A. R., "Production of Aluminum and Alumina", Jhon Wiley & Sons (1987), Cap. 12-16.
- (3) Engineered Material Handbook: Ceramics and Glasses. ASM International. USA. Samuel J. Schneider, (1991), pp 109-112.
- (4) The American Ceramic Society, Inc, "Alumina as a Ceramic Material", (1970), pp 22-26.
- (5) MARTÍN E., Weaver, M., "Synthesis and Properties of High Purity Alumina", American Ceramic Society Bulletin, 72, 7, (1993), pp 71-76.

- (6) BRINKER, C. J., Schere. G. W., "Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel", Academic Press Inc, (1990), Cap. 21-29.
- (7) RODRÍGUEZ R., Gutiérrez D., Di Giampaolo A., Rosas R. "Obtención de polvos cerámicos a partir de un precursor industrial, por la vía sol-floculación, utilizando citrato de amonio como agente floculante". Universidad, Ciencia y Tecnología. Volumen 5, N°18. (2001), pp 111-114.
- (8) RODRÍGUEZ. R., Gutiérrez D., Díaz. J.I. "Metodología alterna para la obtención de hidróxido de aluminio de alta pureza, a partir de un precursor industrial" Anales N° 9. Universidad Metropolitana (2000), pp 146-149.
- (9) SKOOG, D. and West D, "Fundamentos de Química Analítica", Editorial Reverté. 2da edición, Caracas (1983), pp 246-267.
- (10) SMITH R. "EDTA a Study", Merck Publications, (1963), Cap. 1-3.
- (11) ABBOTT, S. "EDTA Interaction with Gamma-Alumina", Reaction Kinetics and Catalysis Letters 56 (2), (1995), pp 241-246.
- (12) KARHU, J. "Determination of the Solubility Products of Nitrilotriacetic Acid, EDTA and Diethylenetriaminepentacetic Acid", Analytica Chimica Acta, (1999), pp 105-111.
- (13) PCPDWIN v. 1.30 Data Base, International Center for Diffraction Data, New Town Square, PA 19073, USA. Copyright C (1997).
- (14) STIRTLAND, W. Green, R. and Hem, S. "Observation of Thermal Transformations in Alumina". British Ceramic Society, 57, pp 69-84.
- (15) RIVAS, M., de Freitas, N., "Caracterización de alúminas obtenidas a partir de la síntesis de precipitados gelatinosos de hidróxido de aluminio obtenidos por la reacción de sulfato de aluminio e hidróxido de amonio a diferentes temperaturas", Cerámica, 42, (1996), pp 276.
- (16) ZYL, A., Van Thackeray, M., Duncan G. and Kingon A., "The Synthesis of Beta-Alumina from Aluminum Hydroxide and Oxyhydroxide Precursors", Mat. Res. Bulletin, 28,(1993), pp 145-147.