

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**SÍNTESIS DE ALFA ALÚMINA POR MEDIO DE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS A PARTIR DE CHATARRA DE
ALUMINIO**

T E S I S

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

P R E S E N T A:

ING. JUAN CARLOS GARCÍA MAYORGA

D I R E C T O R E S:

DRA. MARÍA AURORA VELOZ RODRÍGUEZ

DR. GUSTAVO URBANO REYES



Enero 2018



Mineral de la Reforma, Hgo., a 17 de enero del 2018.

Número de control: ICBI-D/057/2018
Asunto: Impresión de tesis

M. en C. Julio César Leines Medécigo
Director de Administración Escolar

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **Juan Carlos García Mayorga**, con número de cuenta **349487**, quien presenta el trabajo de tesis titulado **“Síntesis de alfa alúmina por medio de técnicas electroquímicas a partir de chatarra de aluminio.”**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dr. Felipe Legorreta García
SECRETARIO: Dr. Gustavo Urbano Reyes
VOCAL: Dra. María Aurora Veloz Rodríguez
SUPLENTE: Dr. Edgar Cardoso Legorreta

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Agradecimientos

A la vida, el destino, el universo, la fortuna o Dios, que me permitió terminar mis estudios de maestría en tiempo y con la dicha que el hacerlo conlleva.

A mis padres, Isabel y Juvenino por darme la vida y formar parte de mi educación. Ellos que de forma directa o indirecta me brindaron a través de su esfuerzo, dedicación y ejemplo las bases para formarme como persona, pues sin su apoyo previo a esta etapa de mi vida, esto no habría sucedido.

A mis hermanos Héctor y Daniel por su respaldo con el cual siempre conté para lo que fuera necesario.

A la doctora Aurora y el doctor Gustavo por la oportunidad, por su dirección y por su apoyo durante la travesía que implicó la realización de este trabajo.

A los doctores Víctor y José Ángel, gracias por su tiempo y apoyo durante todos aquellos momentos en los que surgió una duda, una inseguridad o un problema, ya se tomaron el tiempo de escucharme, de orientarme y aconsejarme.

A los doctores Raúl Barrientos y Jaime Guerrero, pues en ellos encontré algo que a los ojos de muchos parece extraño, pero que en ellos, la imparcialidad en el trabajo les antecede. Además de ser excelentes maestros... de los mejores que tuve la oportunidad de conocer en esta área.

A mis compañeros de laboratorio, Carmen, Miguel, Josephine, Ingrid, Verónica, Quinik, Jared, Grisél y Ángel por hacer de mi estancia en este lugar de trabajo algo insólito para mí, entre chistes, elocuencias, albures, carecidas y comidas.

A Elena, Ortega, Santana y Adán quienes me demuestran que a pesar de todo, los amigos siempre están ahí, para escuchar, apoyar, reír, acompañar, salir o lo que sea necesario.

Y a CONACYT por su gestión para la beca otorgada, agradeciendo también así, a todos los involucrados.

“Nada en el mundo sustituye a la constancia.

El talento no la sustituye, pues nada es más corriente que los inteligentes frustrados.

El genio tampoco, ya que resulta típico el caso de los genios ignorados. Ni siquiera la educación la sustituye, pues el mundo está lleno de fracasados bien educados.

Solamente la constancia y la decisión lo consiguen todo”.



RESUMEN

En el presente trabajo se aborda la propuesta de un método alternativo para la síntesis de alfa alúmina a partir de chatarra de aluminio proveniente de latas de deshecho de los envases de bebidas utilizando técnicas electroquímicas. Las latas de aluminio fueron previamente lavadas para eliminar la pintura y laca de la superficie y posteriormente cortadas para lixiviarlas en una solución de $NaOH$. Se emplearon las técnicas electroquímicas como: voltamperometría cíclica, cronoamperometría, espectroscopía de impedancia electroquímica y barrido potencioestático (en corriente alterna) para la síntesis de especies precursoras. Los depósitos y precipitados obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) para identificar las especies presentes, análisis termogravimétrico (ATG) para evaluar el comportamiento térmico y microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar la morfología superficial. Los resultados permitieron identificar dos especies distintas en los depósitos obtenidos, presentándose a corriente continua una especie denominada bayerita [$Al(OH)_3$], mientras que el depósito obtenido en corriente alterna presentó una combinación de bayerita y una alúmina deficiente de oxígeno ($Al_{2.427}O_{3.64}$). El material obtenido de las diferentes condiciones de síntesis fue calcinado a 1200 °C para la obtención de polvos de alfa alúmina ($\alpha - Al_2O_3$).

ABSTRACT

In the present work is described an alternative method for the synthesis of alpha alumina starting from aluminum scrap, coming from waste cans of beverage containers using electrochemical techniques. The aluminum cans were previously washed to remove the paint and lacquer from the surface and then cut to leach them in $NaOH$ solution. The electrochemical techniques of cyclic voltammetry, chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy and potentiostatic scanning (in alternating current) was used for the synthesis of precursor species. The deposits and precipitates obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD) to identify the present species, thermogravimetric analysis (TGA) to evaluate the thermal behavior and scanning electron microscopy (SEM) to determine the surface morphology. The results allowed us to identify two different species in the deposits obtained, presenting a species called bayerite [$Al(OH)_3$] on direct current conditions, while the deposit obtained with alternating current, presented a combination of bayerite and an oxygen-deficient alumina ($Al_{2.427}O_{3.64}$). The material obtained from the different synthesis conditions was calcined at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ to obtain alpha alumina powders ($\alpha - Al_2O_3$).

CONTENIDO

RESUMEN	I
ABSTRACT	II
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABLAS	VIII
<i>Agradecimientos</i>	IX
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
Justificación	2
Hipótesis.....	2
Objetivos.....	3
General.....	3
Específicos	3
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES	4
2.1 Hidróxidos, oxihidróxidos y óxido de aluminio	4
2.1.1 Gibbsita $\gamma - Al(OH)3$	5
2.1.2 Bayerita $\alpha - Al(OH)3$	5
2.1.3 Nordstrandita $Al(OH)3$	6
2.1.4 Bohemita $\gamma - AlO(OH)$	7
2.1.5 Diáspora $\alpha - AlO(OH)$	8
2.1.6 Óxido de aluminio $Al2O3$	9
2.2 Grados comerciales de alúmina	12
2.2.1 Alúmina de fundición	12
2.2.2 Alúmina tabular.....	13
2.2.3 Alúmina calcinada	14
2.2.4 Alúmina fundida blanca	14
2.2.5 Alúmina fundida marrón.....	15
2.2.6 Alúmina reactiva	15
2.2.7 Alúmina de alta pureza	16
2.3 Voltamperometría Cíclica	17
2.3.1 Generalidades	17
2.3.2 Criterios de reversibilidad, irreversibilidad y cuasirreversibilidad.....	19
2.3.3 Reacciones químicas acopladas.....	20
2.4 Cronoamperometría	21
2.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	27

2.5.1	Introducción	27
2.5.2	Circuitos equivalentes de una celda	33
2.6	Métodos de síntesis	34
2.6.1	Hidrotermal	34
2.6.2	Pirólisis por pulverización	35
2.6.3	Precipitación	35
2.6.4	Combustión	36
2.6.5	Sol-Gel	36
2.6.6	Chemical Vapor Deposition	37
2.6.7	Electroquímica.....	38
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		41
3.1	Estrategia experimental.....	41
3.2	Preparación de la solución	42
3.2.1	Recolección, limpieza y corte de las latas de aluminio.....	42
3.2.2	Disolución de las latas con NaOH	42
3.2.3	Separación de sólidos por filtrado.....	42
3.2.4	Precipitación de Al(OH)3 y lavado de sólidos	43
3.2.5	Disolución ácida y ajuste de pH a partir de NaOH y NH4OH	43
3.3	Estudio electroquímico	44
3.3.1	Voltamperometría cíclica	44
3.3.2	Cronoamperometría.....	45
3.3.3	Corriente alterna (CA).....	45
3.4	Calcinación de los depósitos y el precipitado	47
3.5	Caracterización de la solución, depósitos y precipitados obtenidos	47
3.5.1	Espectroscopía de plasma inducido (ICP, por sus siglas en inglés).....	47
3.5.2	Análisis termogravimétrico (ATG).....	47
3.5.3	Difracción de rayos X (DRX).....	48
3.5.4	Microscopía Electrónica de barrido (MEB).....	48
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN		49
4.1	Obtención de la solución	49
4.2	Estudio electroquímico utilizando NaOH como agente alcalinizante	53
4.2.1	Voltamperometría cíclica	53
4.2.2	Cronoamperometría.....	56
4.3	Estudio electroquímico utilizando NH4OH como agente alcalinizante	62

4.3.1	Voltamperometría cíclica	62
4.3.2	Cronoamperometría.....	63
4.3.3	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	66
4.3.4	Barrido potencioestático (FRA).....	69
4.4	Análisis Termogravimétrico	69
4.5	Tratamiento térmico de las muestras	71
4.6	Difracción de Rayos X.....	72
4.6.1	Depósitos obtenidos con NaOH como agente alcalinizante a CD	72
4.6.2	Depósitos y precipitados obtenidos con NH₄OH como agente alcalinizante a CD.....	73
4.6.3	Depósitos y precipitados obtenidos con NH₄OH como agente alcalinizante a CA.....	75
4.6.4	Precipitado y depósitos obtenidos por CD y CA después de la calcinación a 1200 °C	77
4.7	Microscopía Electrónica de Barrido	79
4.7.1	Depósitos obtenidos con NaOH como agente alcalinizante a CD	79
4.7.2	Depósitos y precipitados obtenidos con NH₄OH como agente alcalinizante a CD.....	82
4.7.3	Precipitado y depósitos obtenidos por CD y CA después de la calcinación a 1200 °C	84
CONCLUSIONES		86
ANEXOS		88
	Diagramas de fracciones	88
	Precipitados generados durante el ajuste de pH.....	89
PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN		91
BIBLIOGRAFÍA		92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del hidróxido de aluminio; a) Vista superior, b) gibbsita, y c) bayerita. Las estructuras tienen diferente empaquetamiento en capas [9].	6
Figura 2. Representación esquemática del apilamiento de las capas de $Al(OH)_3$ [11].	7
Figura 3. Deshidratación y transformación topotáctica de bohemita a alúminas de transición [12].	8
Figura 4. (a) Estructura del corindón en $\alpha - Al_2O_3$, (b) vista superior y (c) estructura octaédrica del $\alpha - Al_2O_3$ [9].	10
Figura 5. Estructura de $\alpha - Al_2O_3$ [9].	10
Figura 6. Secuencia de transformación de hidróxidos de alúminas de transición a alfa alúmina [11].	11
Figura 7. Programa de perturbación para voltamperometría de barrido triangular a n ciclos.	17
Figura 8. Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC [16].	18
Figura 9. Voltamperograma de reducción de un compuesto Ox (a) sin reacción acoplada; (b) con reacción química acoplada.	21
Figura 10. (a) Ilustración esquemática del pulso de potencial en una cronoamperometría, (b) variación de la corriente resultante respecto al tiempo y (c) perfil de contenido esperado de las especies activas O en el electrolito.	22
Figura 11. Ilustración esquemática del perfil de concentración de las especies activas insertadas en el electrodo bajo las condiciones límite potencioestáticas (en la interfase electrodo/electrolito) e impermeables (en la interfase electrodo/substrato) [16].	23
Figura 12. (a) Curva de potencial de electrodo hipotética, (b) corriente catódica transitoria en las caídas de potencial de 0.05 V a diferentes potenciales de inserción de Litio y (c) cambio en el perfil de contenido de Litio a través del electrodo con el tiempo en la caída de potencial de 0.05-0.04 V. Las condiciones límite potencioestáticas e impermeables son consideradas para los cálculos.	25
Figura 13. Caída de corriente transitoria reducida del electrodo PdHx cuando el potencial salta de 0.1 a 0.9 VH/H + por 2, 000 s.	26
Figura 14. Representación en el plano complejo de una impedancia con las componentes de resistencia y capacitancia.	29
Figura 15. Resistencia y capacitancia en serie: (a) Circuito eléctrico; (b) Gráfico de impedancia en el plano complejo.	31
Figura 16. (a) circuito equivalente de una celda electroquímica. (b)Subdivisión de Zf en Rs y Cs o en Rct y Z ω .	34
Figura 17. Diagrama de la metodología seguida.	41
Figura 18. Centrífuga Cole-Parmer 17250-10, 3400 rpm.	43
Figura 19. Celda empleada para el estudio electroquímico. WE: Aluminio, RE: Calomel saturado y CE: Malla de Ti revestida con RuO ₂ .	44
Figura 20. Potencioestado/Galvanostato modelo PAR 263A utilizado para el estudio voltamperométrico y cronoamperométrico.	45
Figura 21. Biopotencioestado/galvanostato VSP-CHAS de bajas corrientes.	46
Figura 22. Potencioestado/Galvanostato PGSTAT20	47

Figura 23. A) Solución obtenida al término de la lixiviación, B) filtración de solución y C) sólidos de la lata no disueltos.....	49
Figura 24. Solubilidad del $\text{Al}(\text{OH})_3$ como función del pH [6] [24].....	50
Figura 25. Diagrama Eh-pH de aluminio en solución acuosa con iones sulfato y amonio. ...	51
Figura 26. Estudio voltamperométrico a pH básico.	53
Figura 27. Estudio voltamperométrico a pH ácido.	55
Figura 28. Transitorios potencioestáticos a pH básico.	57
Figura 29. Transitorios potencioestáticos a pH ácido.	58
Figura 30. Ampliación de los transitorios potencioestáticos a pH ácido.	59
Figura 31. Transitorios potencioestáticos a pH ácido sobre electrodos de aluminio, intervalo de potenciales de -1.6 a -2.1 V.....	61
Figura 32. Estudio voltamperométrico con pH ajustado a partir de NH_4OH	62
Figura 33. Transitorios potencioestáticos sobre electrodos de aluminio con NH_4OH	64
Figura 34. Depósitos obtenidos sobre electrodos de aluminio a CD.	65
Figura 35. Diagrama de Nyquist correspondiente a la prueba de EIS a un potencial de imposición de -2.1 V.	67
Figura 36. Gráficos obtenidos a partir de los valores de las componentes de los circuitos equivalentes determinados.	68
Figura 37. Comparativo de los depósitos obtenidos sobre electrodos de aluminio a potencial impuesto de -2.3 V.	69
Figura 38. Termogramas obtenidos de las pruebas realizadas a un potencial de -2.3 V. A) Depósito a CD, B) Depósito a CA con 20 kHz y C) Precipitado a CA con 20 kHz.	70
Figura 39. Difractogramas de los depósitos obtenidos sobre electrodos de aluminio en un medio ácido ajustado a partir de NaOH	72
Figura 40. Difractogramas obtenidos de los depósitos generados sobre electrodos de aluminio con CD a diferentes potenciales de imposición.	74
Figura 41. Difractogramas obtenidos de los precipitados generados durante la imposición del potencial a CD.	75
Figura 42. Difractogramas de los depósitos obtenidos a un potencial impuesto de -2.3 V con CD y alterna a 1, 5, 10 y 20 kHz.	76
Figura 43. Difractogramas de los precipitados obtenidos a un potencial impuesto de -2.3 V con CD y CA a 1, 5, 10 y 20 kHz.....	77
Figura 44. Difractogramas de las muestras calcinadas a 1200 °C.	78
Figura 45. Morfología y análisis elemental semicuantitativo de los distintos depósitos obtenidos a diferentes potenciales.	80
Figura 46. Micrografía de los polvos obtenidos sobre los electrodos a -2.3 V. A) Depósito a CD, B) depósito a CA con 20 kHz y C) precipitado a CA con 20kHz.	83
Figura 47. Micrografía de los polvos obtenidos sobre los electrodos a -2.3 V calcinados a 1200 °C. A) Depósito a CD, B) depósito a CA y C) precipitado a CA (20 kHz).....	85
Figura 48 Diagrama de fracciones del Cu^{2+} en presencia de los demás componentes de aleación durante la lixiviación.	88
Figura 49 Diagrama de fracciones del Al^{3+} en presencia de los demás componentes de aleación durante la lixiviación.	89
Figura 50 Difractograma del precipitado generado después del ajuste de pH con NaOH	89
Figura 51 Difractograma del precipitado generado después del ajuste de pH con NH_4OH	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Nomenclatura [6]	5
Tabla 2. Propiedades de las alúminas hidratadas.	9
Tabla 3. Datos cristalográficos de las alúminas de transición [6] [7].	12
Tabla 4. Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de la alúmina.	16
Tabla 5. Criterios de reversibilidad para sistemas electroquímicos, según Matsuday y Ayabe [16].	19
Tabla 6. Óxidos sintetizados por electrogeneración de bases por reducción catódica (P: Potenciostática, G: Galvanostática) [31].	40
Tabla 7. Concentraciones de los metales de aleación de una lata presentes en el electrolito a diferentes etapas.	52
Tabla 8. Resultados del estudio cronoamperométrico.	60
Tabla 9. Valores de cada una de las componentes de los circuitos equivalentes.	67
Tabla 10. Diferencia de pesos después de la calcinación a 1200 °C.	71
Tabla 11. Porcentajes de los elementos contenidos en los depósitos obtenidos.	81

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la tierra, solo precedido por el oxígeno y el silicio respectivamente (8% de la corteza terrestre) y el segundo metal más utilizado en la industria después del hierro [1]. Latas de refresco, piezas automotrices, electrodomésticos y cables conductores de electricidad son algunos de los productos que conforman la demanda industrial de aluminio, un negocio que en México podría crecer exponencialmente en los próximos años [2]. Datos del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) revelan que al día se consumen 15 millones 400 mil latas, mismas que representan un volumen de 240 toneladas. Esto significa que al año se utilizan 10 mil 348.8 millones de latas [3]. Pese a estos números y al hecho de que en México se recolecta cerca del 97% del aluminio generado, menos de la mitad es reciclado en el país y el resto es exportado generalmente a EEUU en donde es transformado y posteriormente regresa en forma de otros productos con un valor agregado [4]. Por falta de tecnología se importan 2 millones de toneladas del metal al año mientras que información del Instituto Internacional del Aluminio (IAI, por sus siglas en inglés) revela que el reciclaje del material genera ahorros de 95% de la energía necesaria para hacer el aluminio a partir del mineral de bauxita [5]. El aluminio es un metal que al combinarse con el oxígeno sólo puede formar un tipo de óxido, corindón o alfa alúmina ($\alpha - Al_2O_3$), este compuesto es el termodinámicamente más estable. Sin embargo, existen múltiples polimorfos metaestables de este óxido de aluminio entre los cuales se encuentran las distintas fases como la gama ($\gamma - Al_2O_3$), kappa ($\kappa - Al_2O_3$), delta ($\delta - Al_2O_3$), teta ($\theta - Al_2O_3$) y eta ($\eta - Al_2O_3$) entre otras [6]. Las alúminas de transición tienen estructuras de cristales parcialmente desordenadas, todas basadas en una subred de oxígeno con variación en la configuración de los átomos intersticiales de aluminio. A medida que se aproxima el equilibrio, las estructuras se vuelven más ordenadas formando un subconjunto hexagonal de oxígeno hasta que se forma alfa alúmina estable [7]. Existen diversos métodos para la síntesis de $\alpha - Al_2O_3$ desde relativamente económicos hasta exorbitantemente

costosos, tales como: hidrotermal, Sol-Gel, combustión, precipitación y pirolisis entre otros. Generalmente estos métodos emplean reactivos costosos y equipos sofisticados que incrementan los costos de producción.

Por estas razones y teniendo en cuenta que la electroquímica además de ser una opción sustentable, se plantea una propuesta en la cual, a partir de chatarra, de las latas de aluminio, se obtenga una solución electrolítica y por medio de las técnicas electroquímicas se logró obtener alguna fase precursora y de esta manera la fase alfa, la cual es de gran interés tanto industrial como tecnológico.

Por lo tanto, en el presente trabajo se planteó evaluar un método sencillo, económico y eficiente para obtener polvos finos de α -alúmina, que beneficie a la sociedad y al medio ambiente. El método contempla el uso de técnicas electroquímicas y una solución básica de aluminio obtenida de los residuos urbanos (chatarra de aluminio) como material de partida; considerando además el uso de materiales para los electrodos de bajo costo y alta estabilidad en las soluciones empleadas.

Justificación

Considerando el gran interés que se ha suscitado por el aluminio y en particular por el óxido de aluminio o α -alúmina, debido principalmente a la amplia gama de aplicaciones vistas desde el punto de vista tecnológico e industrial y además del poco emprendimiento nacional para el reciclado de este metal, se genera la coyuntura adecuada para intervenir a partir del uso de la electroquímica con el fin de desarrollar un método que permita la obtención de dicha cerámica avanzada partiendo del reciclaje de las latas de aluminio en donde se aprovecha el bajo costo, uso de energía y disminución de reactivos, beneficios propios de la electroquímica.

Hipótesis

Es posible obtener polvos finos de α -alúmina por medio de un proceso que involucre técnicas electroquímicas, usando como materia prima una solución que provenga de la disolución de chatarra de aluminio precedente de residuos urbanos.

Objetivos

General

Encontrar las condiciones necesarias para obtener fases precursoras en la obtención de α – *alúmina* por medio de un proceso electroquímico como alternativa a los procesos convencionales y utilizando chatarra de aluminio proveniente de los residuos urbanos.

Específicos

- 1) Obtener una solución con aluminio iónico a partir de la chatarra de aluminio para las pruebas y el proceso electroquímico.
- 2) Determinar y establecer las condiciones que permitan la síntesis de fases precursoras para la preparación de polvos finos de α – *alúmina*, utilizando técnicas electroquímicas además de identificar el efecto del uso de corriente alterna.
- 3) Caracterizar los productos obtenidos de la síntesis electroquímica y tratamiento térmico para determinar las fases, morfología superficial, tamaño de partícula y comportamiento térmico, utilizando las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico.

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES

2.1 Hidróxidos, oxihidróxidos y óxido de aluminio

El elemento Aluminio es capaz de formar diversos tipos de compuestos en presencia de Hidrógeno y Oxígeno. Algunos de ellos son compuestos cristalinos bien caracterizados, mientras que otros son compuestos amorfos. Los trihidróxidos más comunes son la gibbsita, bayerita y Nordstrandita, mientras que las formas más comunes de oxihidróxido son la bohemita y la diáspora. El hidróxido de aluminio tiene una amplia gama de usos, tales como retardantes de llama en plásticos y caucho, cargas y extendedores de papel, relleno de pasta de dientes, antiácidos, recubrimiento de Titania y como materia prima para la fabricación de productos químicos de aluminio [8].

En 1957 se establecieron los criterios para la nomenclatura de estas especies, los cuales sugieren:

- a) Uso del término químico correcto “hidróxido” en lugar de “hidrato”. Trihidróxido de aluminio en lugar de trihidrato de aluminio; oxihidróxido de aluminio en lugar de monohidrato de aluminio.
- b) Uso de la nomenclatura de ALCOA para las alúminas de transición, pero evitando el término “fase” y utilizando “forma”.
- c) En honor a Van Nordstrand, se usa el nombre “Nordstrandita” para el trihidróxido descubierto por él.

En la nomenclatura cristalográfica aceptada internacionalmente el prefijo α es generalmente aplicado al sistema cristalino hexagonal compacto y estructuras relacionadas (Tabla 1). La fase γ tiene un arreglo cristalino cúbico compacto o elementos estructurales de esta simetría. Este sistema de clasificación es usado en los EE.UU. para compuestos isoestructurales de hierro y manganeso con los óxidos de aluminio e hidróxidos. Esto también es aplicado al cúbico γ , y el hexagonal (trigonal) α -alúmina [6].

Tabla 1. Nomenclatura [6]

Nombre del mineral	Composición química	Designación cristalográfica aceptada
Gibbsita	Trihidróxido de aluminio	$\gamma - Al(OH)_3$
Bayerita	Trihidróxido de aluminio	$\alpha - Al(OH)_3$
Nordstrandita	Trihidróxido de aluminio	$Al(OH)_3$
Bohemita	Oxihidróxido de aluminio	$\gamma - AlOOH$
Diáspora	Oxihidróxido de aluminio	$\alpha - AlOOH$
Corindón	Óxido de aluminio	$\alpha - Al_2O_3$

2.1.1 Gibbsita $\gamma - Al(OH)_3$

La gibbsita [$Al(OH)_3$], es el principal constituyente de la bauxita de la región del trópico. Este mineral también se encuentra en depósitos de Norte América y Europa. La gibbsita comúnmente contiene de unas pocas centésimas a varias décimas de porcentaje de iones de metales alcalinos [6].

Pauling propuso por primera vez el concepto de la estructura de la gibbsita. Dobles capas de iones OH con iones de Aluminio ocupando dos terceras partes de los intersticios octaédricos dentro de las capas, de los elementos estructurales básicos. Los hidroxilos de capas adyacentes están situados directamente en oposición uno del otro en un empaquetamiento cúbico. Así la secuencia de iones OH en la dirección perpendicular a los planos es A-A-B-B (Figura 1). Esta superposición de capas y del arreglo hexagonal de iones de Aluminio conduce a canales a través de la red paralela al eje c. El Hidrógeno unifica grupos OH de capas dobles adyacentes [9].

2.1.2 Bayerita $\alpha - Al(OH)_3$

La bayerita es raramente encontrada en la naturaleza y producida comercialmente por catálisis u otras aplicaciones que requieran alta calidad para los productos. En el laboratorio, los trihidróxidos pueden ser preparados por tratamiento de soluciones de cloruro de aluminio con hidróxido de amonio frío, seguido por agitación a temperatura ambiente [9].

La estructura de la bayerita es similar a la de la gibbsita. Está constituida de las mismas capas básicas de octaedros de $Al - OH$. Las capas están, sin embargo, arregladas en secuencia A-B-A-B-A-B; los iones hidroxilo de la tercera capa se encuentran en la depresión entre las posiciones OH de la segunda.

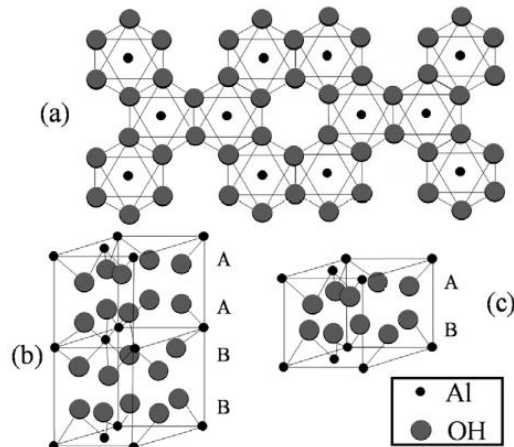


Figura 1. Estructura del hidróxido de aluminio; a) Vista superior, b) gibbsita, y c) bayerita.

Las estructuras tienen diferente empaquetamiento en capas [9].

2.1.3 Nordstrandita $Al(OH)_3$

La Nordstrandita es estructuralmente intermedia entre la gibbsita y la bayerita, consiste en dobles capas de iones hidroxilo y átomos de aluminio ocupando dos terceras partes de los intersticios octaédricos. Dos dobles capas están apiladas con la secuencia de la gibbsita (B-B-A-A-B-B), seguida por dos dobles capas de la secuencia de la bayerita (A-B-A-B-A-B, Figura 2).

Actualmente no existe la producción comercial de la Nordstrandita. La Nordstrandita de alta pureza puede ser preparada por la reacción de aluminio, hidróxido de aluminio en gel o compuestos de aluminio hidrolizables con una solución acuosa de una alquadiamina o un derivado, especialmente etanodiamina y EDTA. Su existencia en la naturaleza es rara, pero ha sido reportada en suelos tropicales en West Sarawak y Guam [10].

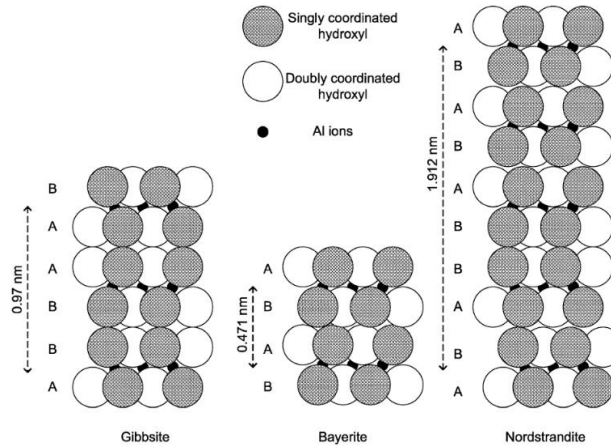


Figura 2. Representación esquemática del apilamiento de las capas de $Al(OH)_3$ [11].

2.1.4 Bohemita γ – $AlO(OH)$

La bohemita puede ser precipitada por neutralización de sales de aluminio o soluciones de aluminatos a temperaturas cercanas o por encima del punto de evaporación del agua. La formación de la bohemita por una reacción de estado sólido es observada cuando la gibbsita es calentada en una atmósfera de aire a una temperatura de entre aproximadamente 380 y 575 K. La conversión del trihidróxido a cuantificables cantidades de $AlOOH$ requiere un rápido calentamiento y engrosado de partículas [6]. La estructura de la bohemita consiste en dobles capas en las que los iones de oxígeno se encuentran en un arreglo cúbico compacto, como se muestra en la Figura 3. Estas capas están compuestas de cadenas formadas por dobles moléculas de $AlOOH$ que se extienden en dirección del eje a. Las dobles capas están enlazadas por puentes de hidrógeno entre los iones hidroxilo en planos vecinos. Aproximada la distancia O-O de los enlaces hidrógeno es de 0.27 nm, si el exceso de agua es muy alto (contenidos comúnmente > 15 % en peso de exceso de agua) las distancias a, b, c en direcciones tridimensionales cristalográficas se hacen más largas y producen pseudo-bohemita. Los patrones de difracción de pseudo-bohemita son similares a los de la bohemita con un pico ancho. Papee y colaboradores [9]. postularon que el exceso de agua no es únicamente adsorbido en la superficie cristalina, pero se encuentra entre capas de tipo bohemita como agua molecular.

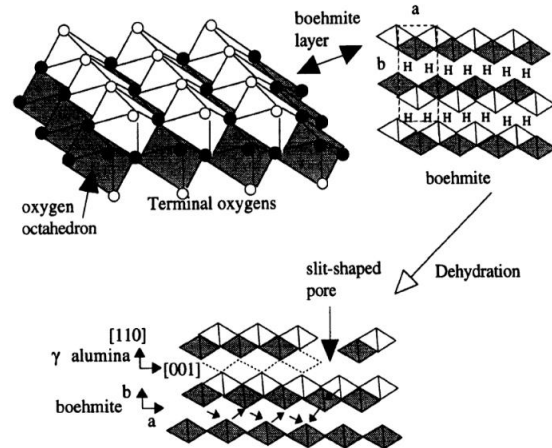


Figura 3. Deshidratación y transformación topotáctica de bohemita a alúminas de transición [12].

2.1.5 Diáspora α – $AlO(OH)$

La diáspora, como la bohemita es ortorrómbica. Su estructura está compuesta de dobles cadenas de $AlOOH$ que están arregladas en una configuración aproximadamente hexagonal compacta.

Tiene una más alta densidad (3.44 g/cm^3) y una mayor dureza (dureza de Mohs 6.5-7) que la bohemita. La diáspora es difícil de sintetizar, puede ser preparada hidrotermalmente a partir de la gibbsita o la bohemita, pero requiere condiciones de más altas temperaturas y presión en comparación con la bohemita.

La diáspora es encontrada en la bauxita de Grecia, China y Rumania. No hay producción comercial pero la bauxita y las arcillas altas en diáspora son usadas para la manufactura de refractarios [10].

En la tabla 2 se muestran las algunas de las propiedades más relevantes de alúminas hidratadas.

Tabla 2. Propiedades de las alúminas hidratadas.

Fase	Formula química	Sistema cristalino	Estabilidad térmica	Densidad (kg m ⁻³)	Dureza (Mohs)	Tenacidad
Gibbsita	$\alpha - Al(OH)_3$	Monoclínico	< 100 °C	2420	2.5-3.5	Tenaz
Bayerita	$\gamma - Al(OH)_3$	Monoclínico	<100 °C	2530	n. d.	Tenaz
Nordstrandita	$Al(OH)_3$	Triclínico	---	2450	3	---
Bohemita	$\gamma - AlOOH$	Ortorrómica	100-350 °C	3010	3.5-4	Altamente tenaz
Diáspora	$\alpha - AlOOH$	Ortorrómica	100-350 °C	3440	6.5-7	Frágil

2.1.6 Óxido de aluminio (Al_2O_3)

El corindón ($\alpha - Al_2O_3$) es el único óxido de aluminio termodinámicamente estable. La existencia de corindón es comúnmente asociada con rocas ígneas y metamórficas. Es el principal componente del abrasivo mineral esmeril. Los cristales rojos y azules del corindón de calidad de gema se conocen como rubí y zafiro respectivamente. El color rojo del rubí es ocasionado por la presencia de cromo (Cr^{3+}) y el azul del zafiro está relacionado con la presencia de hierro y titanio (Fe^{2+}, Fe^{3+} o Ti^{4+}) [10].

El corindón cristaliza en el sistema hexagonal-romboédrico, grupo espacial D_{3d}^6 o $R\bar{3}C$. Este tipo de estructura es a menudo referida como “estructura corindón” en cristalografía. La estructura del corindón puede ser vista como un empaquetamiento hexagonal de iones de oxígeno que forman capas paralelas al plano (0001). El radio iónico del O^{2-} es de 1.35 Å y los intersticios entre las capas de oxígeno alojan a los más pequeños iones de Al^{3+} de radio de 0.54 Å; cada ion Al^{3+} está coordinado octaédricamente por seis iones de aluminio (Figura 4). Solamente dos terceras partes de los intersticios octaédricos están ocupados por iones Al^{3+} para mantener el balance de carga. La red consiste aproximadamente de capas alternadas de iones de oxígeno y aluminio. Tres diferentes arreglos de las capas de aluminio son posibles dependiendo de la posición de los sitios vacantes. Llamando a las capas de oxígeno A y B y a las capas de aluminio como a, b y c. La secuencia completa de apilamiento de las capas es A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c (Figura 5). La celda unitaria cristalográfica consiste de dos moléculas de óxido de aluminio [6].

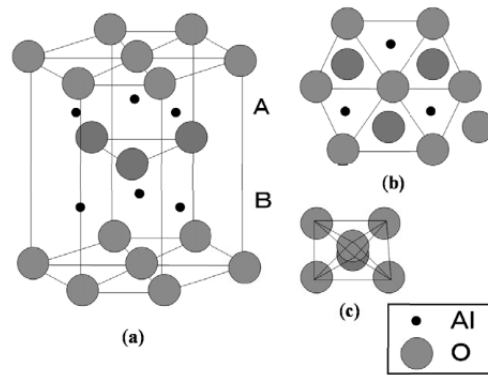


Figura 4. (a) Estructura del corindón en $\alpha - Al_2O_3$, (b) vista superior y (c) estructura octaédrica del $\alpha - Al_2O_3$ [9].

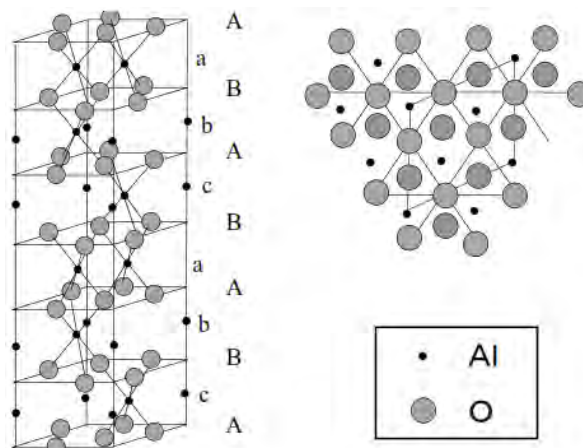


Figura 5. Estructura de $\alpha - Al_2O_3$ [9].

Las alúminas de transición son caracterizadas por su fino tamaño de partícula, alta área superficial y actividad catalítica de su superficie. Estas propiedades han hecho a la alúmina ideal para la mayoría de aplicaciones industriales incluyendo usos como adsorbentes, catalizadores, soportes catalíticos, recubrimientos y algunos abrasivos. La comprensión de las estructuras polimórficas intermedias metaestables y el mecanismo de transformación es esencial para el control de las propiedades de la manufacturación de alúminas.

Las alúminas de transición manufacturadas pueden ser divididas en dos amplios grupos: aquellos con un arreglo cúbico centrado en las caras de aniones de oxígeno y

aqueellos con arreglo hexagonal compacto. En el primer subgrupo, los polimorfos incluidos son γ (gamma) y con η (eta) estructura cúbica, θ (teta) con estructura monoclinica y δ (delta) con ya sea estructura tetragonal u ortorrómbica. En el segundo subgrupo, los polimorfos incluidos son el α (alfa) con estructura trigonal, κ (kappa) con estructura ortorrómbica y χ (chi) con estructura hexagonal (Tabla 3). También se han reportado la existencia de otros tres polimorfos de óxido de aluminio: θ' y θ'' (monoclinico) y λ (monoclinico) [11].

Durante la descomposición térmica de alúminas hidratadas, la progresiva pérdida de hidratación dirige a la formación de las llamadas alúminas de transición denotadas por el acrónimo común TrA (Transition Aluminas por sus siglas en inglés). La familia de alúminas de transición incluye todas las alúminas que son obtenidas por la descomposición térmica de hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio (Figura 6) con la excepción de la alfa alúmina. Como una regla general, cada alúmina hidratada intermedia presenta al menos dos transformaciones de fase cuando la temperatura aumenta antes de alcanzar la estructura final de la alúmina alfa. Las propiedades más importantes de todas las alúminas de transición son su micro porosidad intrínseca y su alta área superficial específica combinada con su capacidad de absorción [13].

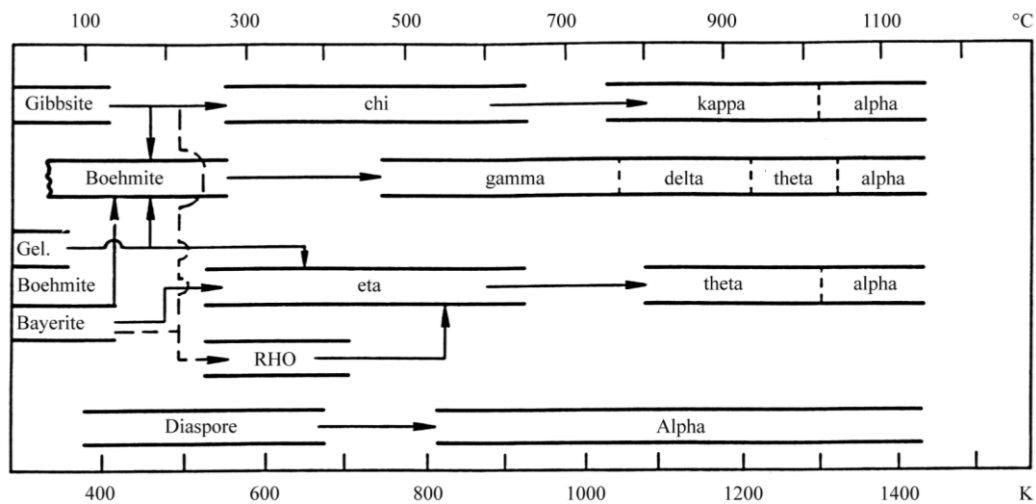


Figura 6. Secuencia de transformación de hidróxidos de alúminas de transición a alfa alúmina [11].

Tabla 3. Datos cristalográficos de las alúminas de transición [6] [7].

Alúmina de Transición	Estructura	Grupo espacial	Parámetros de red
Alfa (α)	Hexagonal	$R\bar{3}C$	a=4.754 y c=12.99
Teta (θ)	Monoclínica	$C2/m$	a=5.620, b=2.906, c=11.790 y $\beta=103.74^\circ$
Kappa (κ)	Ortorrónica	---	Aún no han sido bien identificados
Eta (η)	Cúbica	$Fd\bar{3}m$	a=7.900
Gama (γ)	Cúbica	$Fd\bar{3}m$	a=7.940
Delta (δ)	Tetragonal	$P2,2,2$	a=7.960, c=11.700
Chi (χ)	Hexagonal	$P6/mm$	a=5.570, c=8.640

2.2 Grados comerciales de alúmina

2.2.1 Alúmina de fundición

Alúmina grado fundición o metalúrgica es el nombre dado a la alúmina utilizada en la manufactura del aluminio metálico. Históricamente fue manufacturada de hidróxido de aluminio usando hornos rotativos, pero ahora es generalmente producida en calcinadores de “fluid bed” o “fluid flash”. El hidróxido de aluminio se alimenta a un flujo de corriente de aire caliente donde es obtenida mediante la quema de gasóleo o gas. El principal efecto es el de eliminar el agua libre y esto es seguido por la eliminación del agua estructural; esto ocurre sobre un rango de temperaturas de entre 180 y 600 °C. La alúmina deshidratada se encuentra principalmente en forma de alúmina activada y su área superficial decrece gradualmente a medida que la temperatura aumenta a 1000 °C. Una calcinación adicional a temperaturas mayores a los 1000 °C, convierte ésta a la forma más estable, la alfa. La conversión de la forma alfa es comúnmente del orden de 25% y el área superficial específica es relativamente alta, > 50 m²/g debido a la presencia de las alúminas de transición [8].

2.2.2 Alúmina tabular

La alúmina tabular (TA), también llamada alúmina sinterizada, es producida por la sinterización de alúmina calcinada, lo que ocurre por encima de los 1600 °C. La sinterización industrial es realizada generalmente en un horno de eje alto con quemadores de gas en la zona media. En primer lugar, se fabrican bolas de 20 mm por peletización de una mezcla de alúmina calcinada molida, alúmina micronizada reactiva y un aglutinante orgánico apropiado para asegurar la máxima densidad en verde. Comúnmente es añadido tricloruro de boro para la eliminación de sodio en forma de NaCl al calentarse. El sinterizado es siempre realizado continuamente a altas temperaturas de operación de entre 1900 y 1950 °C para obtener la más alta densidad en masa de 3550 kg/m³ y una baja porosidad del 5% volumen, pero siempre por debajo del punto de fusión del $\alpha - Al_2O_3$ (2050 °C). Se tarda alrededor de 15 horas para que las bolas salgan del fondo del horno. Después del sinterizado, las bolas que se han encogido (20% vol) se trituran y muelen, y el material rico en hierro es removido por separación magnética y clasificada en varios grados. La alta pureza de la alúmina tabular (99.8 % en peso de alúmina) es debido a su bajo contenido en óxido de sodio ($Na_2O < 1000$ ppm en peso) y a la ausencia de adición de mineral no volátil en la preparación de bolas en verde. El material policristalino resultante exhibe grandes cristales tabulares con una forma hexagonal y con un tamaño de partícula de entre 200 y 300 μm . Además, el material comercial contiene un fino tamaño de grano y aditivos que disminuyen el punto de fusión en un rango de 1700 a 1850 °C. Las mayores propiedades de la alúmina tabular son una alta densidad, una baja porosidad abierta, son refractarias, tienen alta dureza, químicamente inerte, resistencia a la conductividad eléctrica y térmica a altas temperaturas, estabilidad dimensional, resistencia a la fluencia y la abrasión y una excepcional resistencia al choque térmico. Estas propiedades explican su producción como una materia prima refractaria y su uso en la fabricación del acero y en hornos eléctricos, especialmente en Japón, así como cerámicos, filtros para metales fundidos, rellenos resinas epóxicas y poliéster, soportes catalíticos inertes y conductores de calor [13].

2.2.3 Alúmina calcinada

Si el hidróxido de aluminio es calcinado a temperaturas que excedan los 1100 °C, entonces pasa a través de las formas mencionadas anteriormente. El producto final, si se utiliza una temperatura suficientemente alta, es α -alúmina. El proceso de fabricación se realiza comercialmente en largos hornos rotatorios. Mineralizadores son comúnmente añadidos para catalizar la reacción y reducir la temperatura de obtención de forma alfa; las sales de fluoruro son los mineralizadores más comúnmente usados. Estos productos de alúmina calcinada en un amplio rango aplicaciones cerámicas y refractarias. La principal impureza presente es el óxido de sodio. Varios grados son producidos que difieren en el tamaño de cristal, morfología e impurezas químicas [8].

2.2.4 Alúmina fundida blanca

Por encima de los 2050 °C, la alúmina pura (Al_2O_3) fundida forma un líquido covalente no conductor que después de enfriarse produce una masa solidificada de corindón. El corindón es también llamado en la industria de los cerámicos y los refractarios como "White fused alumina (WFA)". La WFA exhibe un fino tamaño de grano en su microestructura con cristal euédrico. A pesar de que la producción a pequeña escala industrial puede ser llevada a cabo por la técnica "Varneuil" para monocristales de gran tamaño, la producción a gran escala utiliza un horno de arco eléctrico con tres electrodos que operan en un modo de corriente alterna. Una vez fundida y homogénea, la alúmina fundida se vierte en moldes y se deja enfriar lentamente hasta desmoldar. La beta alúmina representa la mayor impureza observada en la WFA debido a la concentración de sodio presente en ciertas regiones. Sin embargo, la volatilización del sodio ocurre a los 2100 °C y crea poros que son benéficos. Para mejorar la resistencia mecánica, comúnmente es añadido 2% en peso de óxido de cromo (Cr_2O_3). Actualmente, sustituyentes de cromo trivalente isomórficos son usados para aumentar la tenacidad de la alúmina blanca fundida [13].

2.2.5 Alúmina fundida marrón

La fusión electrotérmica de la bauxita a 2100 °C produce una impureza y un producto de alúmina electrofundido color marrón llamado “brown fused alumina (BFA)”, o conocido simplemente como “brown corundum”. La alúmina marrón fundida muestra 98 granos de grosor y las mayores impurezas en la alúmina marrón fundida son el titanio u óxido de titanio procedentes del mineral de Bauxita. Por lo tanto, comercialmente, pueden distinguirse dos tipos de BFA de acuerdo a su contenido de titanio. El grado “friable”, con un 1.5% en peso de TiO_2 y el grado estándar con un 3% en peso que exhiben una mayor tenacidad que el grado “friable”. La tenacidad de la BFA es más alta que la de WFA y esto es debido al contenido de Titania que reduce el tamaño de los cristales. La alúmina marrón electrofundida es obtenida industrialmente por la simultanea fusión electrotérmica y la reducción por choque en un horno de arco eléctrico trifásico inclinado de una mezcla de Bauxita y productos gastados de WFA y BFA. Durante el proceso, la reducción de óxido de hierro, sílice, y en menor medida la Titania produce una aleación de hierro y silicio que contiene titanio, el cual es un subproducto importante. Las densas gotas de ferrosilicio se hunden por gravedad colocándose en el fondo del crisol y se unen para forman un charco de $FeSi$ líquido. Después de varias fundiciones de la alúmina marrón electrofundida producida de este modo, el ferrosilicio que se ha acumulado en el fondo debe ser acumulado debe ser tocado por sobrecarga del crisol [13].

2.2.6 Alúmina reactiva

La alúmina “reactiva” es el término normalmente dado a una relativamente alta pureza y pequeño tamaño de cristal ($< 1\mu m$) que sinteriza un cuerpo completamente denso a más bajas temperaturas que la de la alúmina con baja sosa, con media sosa y con cantidades de sosa ordinarias. Estos polvos son normalmente suministrados después de una intensiva molienda de bolas que rompe los aglomerados producidos después de la calcinación. Se utiliza cuando se requiere resistencia excepcional, resistencia al desgaste, resistencia a la temperatura, acabado superficial o que sea químicamente inerte [8].

2.2.7 Alúmina de alta pureza

Alúminas de alta pureza son normalmente clasificadas como aquellas con una pureza del 99.99% y pueden ser fabricadas por rutas que comienzan con los hidratos de Bayer utilizando sucesivas activaciones y lavados o a través de un cloruro para lograr el grado de pureza necesario. Se producen incluso purezas aún mayores por calcinación de sulfato de amonio y aluminio, obteniéndose el grado necesario de pureza por recristalización sucesiva. Altas purezas pueden ser obtenidas especialmente a partir del aluminio metálico por reacción con un alcohol, purificando el alcóxido de aluminio por destilación, hidrolización y la calcinación.

Las aplicaciones incluyen la fabricación de piedras preciosas sintéticas tales como rubíes y granates de aluminio de itrio para láseres y zafiros para ventanas de instrumentos [8].

En la Tabla 4 se muestran las principales propiedades de la alúmina por las cuales es ampliamente utilizada. Este material tiene un amplio campo de aplicación, desde empaquetamiento electrónico, cerámica resistente a la corrosión, cerámica traslucida, en catálisis, sensores, abrasivos, aislantes y hablando más generalmente en los campos de materiales biomédicos y fines militares [14] [15].

Tabla 4. Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de la alúmina.

Propiedades Mecánicas			
	Condiciones	Valor	Unidad
Densidad	20 °C	3.96	g / cm ³
Dureza Vickers	20 °C	15000	Kgf / mm ²
Módulo elástico	20 °C	375	GPa
Resistencia a la tracción	20 °C	220	MPa
Propiedades Térmicas			
Coef. De expansión	25 - 300	7.8	10 ⁻⁶ / °C
	25 - 1000	8.1	
Conductividad térmica	20 °C	28	W / m·K
Max. temp. De trabajo	20 °C	1 700	°C

Propiedades Eléctricas			
Resistencia dieléctrica	2.5 mm tk	10	kV / mm
Resistividad de volumen	20 °C	> 10 ¹⁴	Ohm - cm
	300 °C	10 ¹⁰	
	1 000 °C	10 ⁶	
Constante dieléctrica	1 MHz	9.7	-

2.3 Voltamperometría Cíclica

2.3.1 Generalidades

Una de las técnicas que más se emplean para estudiar mecanismos de reacción es la voltamperometría cíclica, ya que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) y en la determinación de parámetros termodinámicos. Como se muestra en la Figura 7, la señal es de tipo triangular, es decir, a un número n de ciclos, sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura (sin agitar).

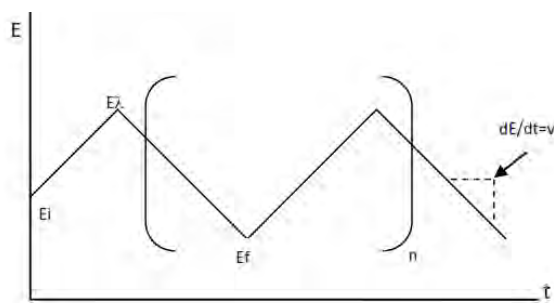


Figura 7. Programa de perturbación para voltamperometría de barrido triangular a n ciclos.

El ciclo suele darse varias veces, y los potenciales en los que acontece el cambio de la dirección de barrido reciben el nombre de potenciales de inversión (E_λ). Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos. La respuesta consecuente se llama voltamperograma cíclico y se obtiene al graficar la

corriente leída al potencial asociado, en una curva del tiempo $E = f(i)$. En la Figura 8 se muestra un ejemplo de voltamperograma donde se señalan las magnitudes físicas de este patrón de respuesta, en el ejemplo, una electrooxidación.

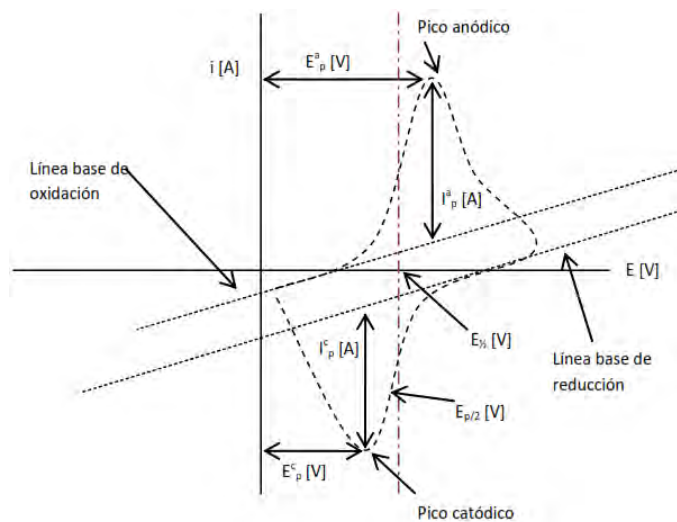


Figura 8. Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC [16].

Esta técnica permite electrolizar una especie e invertir el potencial para comprobar la formación de su par redox, de esta forma es posible dilucidar mecanismos de reacción. Al variar la velocidad de barrido se puede estudiar la cinética de las reacciones o bien, detectar la aparición de especies intermedias en procesos redox. Si se analiza una muestra con dos o más analitos presentes, su comportamiento es particular, por lo que el voltamperograma resultante no es necesariamente la suma de los voltamperogramas individuales de cada analito.

En la Figura 8 se muestran los parámetros de un voltamperograma cíclico, donde:

- E_p^c = Potencial de pico catódico
- E_p^a = Potencial de pico anódico
- i_p^c = Intensidad de corriente de pico catódico
- i_p^a = Intensidad de corriente de pico catódico

2.3.2 Criterios de reversibilidad, irreversibilidad y cuasirreversibilidad

Matsuday y Ayabe [16] acuñaron el término “cuasirreversible” para las reacciones que muestran limitaciones cinéticas de electrotransferencia, donde la reacción inversa debe ser considerada.

Se define el parámetro Λ (de carácter adimensional) que delimita la forma del pico y de varios parámetros de pico. Los autores proponen las siguientes zonas (Tabla 5) límite para voltamperometría de barrido lineal.

$$\Lambda = \frac{k^0}{(D_{Ox}^{1-\alpha} D_{Red}^{\alpha} f v)^{1/2}} \quad (1)$$

Sí $D_{Ox} \cong D_{Red}$ la ecuación anterior se reduce:

$$\Lambda = \frac{k^0}{(Df v)^{1/2}} \quad (2)$$

Tabla 5. Criterios de reversibilidad para sistemas electroquímicos, según Matsuday y Ayabe [16].

Cualidad del sistema	Criterio sobre Λ	Criterio sobre k^0
Reversible	$\Lambda \geq 15$	$k^0 [cm s^{-1}] \geq 0.3v^{1/2}$
Cuasirreversible	$15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$	$0.3v^{1/2} \geq k^0 [cm s^{-1}] \geq 2x10^{-5}v^{1/2}$
Totalmente Irreversible	$\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$	$k^0 [cm s^{-1}] \leq 2x10^{-5}v^{1/2}$

De esta manera, un sistema puede mostrar un comportamiento reversible, cuasirreversible o totalmente irreversible dependiendo del valor de Λ o, experimentalmente, de la velocidad de barrido empleada. La aparición de efectos cinéticos depende de la ventana del experimento, que es esencialmente el tiempo necesario para recorrer la onda de voltamperometría de barrido lineal. A velocidades de barrido pequeñas (o tiempos largos) los sistemas muestran ondas reversibles;

mientras que a grandes velocidades de barrido (o tiempos cortos) es observado un comportamiento totalmente irreversible.

2.3.3 Reacciones químicas acopladas

Una reacción química acoplada es una reacción química en la que uno de los pares redox participa en el proceso global que acompañan a un proceso electroquímico.

En la ecuación $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red \rightarrow RedL$, se ilustra una ecuación electroquímica reversible que parece con un equilibrio con una reacción química acoplada irreversible donde *Red* reacciona con *L* (Mecanismo electroquímico reversible – Químico irreversible, $E_r C_i$).

En la Figura 9a se presenta el voltamperograma de un sistema irreversible, donde la intensidad de picos $i_a^p/i_c^p = 1$, independientemente de la velocidad de barrido de potencial. El voltamperograma de la Figura 9b muestra el perfil de una reacción química acoplada a la reacción electroquímica anterior. Se presenta la reducción de Ox al electrodo; sin embargo, al intervenir el barrido de potencial no se observa señal alguna asociada, esto implica que algo le sucedió al producto, en efecto, éste reacciona con alguna especie presente en el medio por lo que el par redox ya no está presente. Así, al realizar el barrido de regreso al valor de potencial de inicio, no se observa señal alguna o se presenta muy separada de la primera señal ocasionando que el cociente $i_a^p/i_c^p < 1$. Para deducir el posible mecanismo asociado, se utiliza el cociente de intensidad de corrientes de pico.

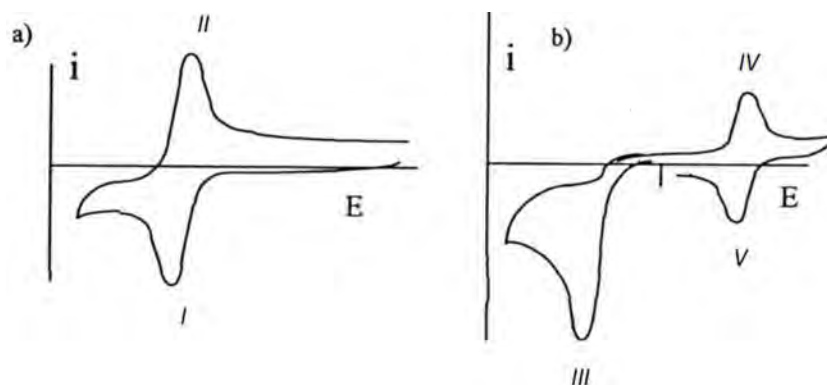


Figura 9. Voltamperograma de reducción de un compuesto Ox (a) sin reacción acoplada; (b) con reacción química acoplada.

Las reacciones que acontecen son:

- I. $Ox + e^- \rightleftharpoons Red$
- II. $Red \rightleftharpoons Ox + e^-$
- III. $Ox + e^- \rightarrow Red \rightarrow A$
- IV. $A \rightleftharpoons B + e^-$
- V. $B \rightleftharpoons A + e^-$

La Figura 9 muestra como la presencia de la reacción química acoplada modifica el voltamperograma de reducción. En conclusión, el producto A es electroactivo y presenta una señal reversible [16].

2.4 Cronoamperometría

En esta técnica, el potencial de electrodo es abruptamente cambiado de E_1 (el electrodo comúnmente se encuentra en el estado de equilibrio a este potencial) a E_2 y la variación de la corriente resultante es registrada como una función del tiempo. La interpretación de los resultados está comúnmente basada en electrodos planares en una solución en reposo y una extremadamente rápida reacción redox interfacial en comparación con la transferencia de masa. La Figura 10 muestra el pulso de potencial

en una cronoamperometría, el resultado de la variación de la corriente contra el tiempo y el perfil de la cantidad de especie activa en el electrolito.

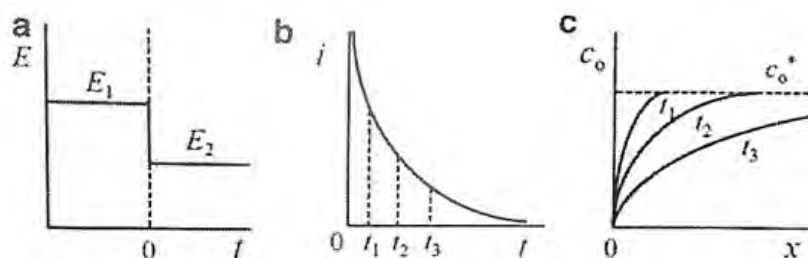


Figura 10. (a) Ilustración esquemática del pulso de potencial en una cronoamperometría, (b) variación de la corriente resultante respecto al tiempo y (c) perfil de contenido esperado de las especies activas O en el electrolito.

La técnica de cronoamperometría ha sido ampliamente utilizada para caracterizar el comportamiento cinético de materiales de inserción. La hipótesis típica para de la curva de cronoamperometría (o corriente transitoria) de materiales de inserción es que la difusión de la especie activa gobierna la velocidad de todos los procesos de inserción. Lo que significa lo siguiente: La reacción de transferencia de carga interfacial es tan cinéticamente rápida que la concentración de equilibrio de la especie activa se alcanza rápidamente en la superficie del electrodo en el momento de un pulso de potencial. El agotamiento instantáneo (o acumulación) de la concentración de especie activa en la superficie causada por la difusión química lejos de la superficie al electrodo es completamente compensada por el suministro del electrolito. Esto es referido en lo siguiente como condición límite potencioestática. La interfase entre el electrodo y el colector de corriente está comúnmente bajo la condición de límite impermeable donde el átomo no puede penetrar en la parte posterior del electrodo. La ilustración conceptual de la condición límite potencioestática e impermeable se presentan en la Figura 11 junto con sus expresiones matemáticas [16].

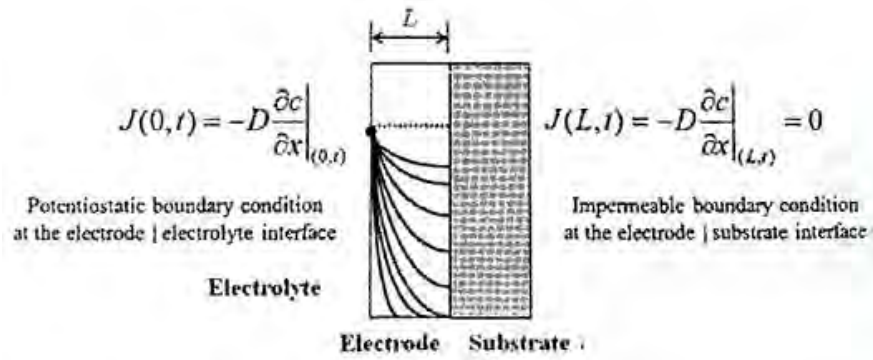


Figura 11. Ilustración esquemática del perfil de concentración de las especies activas insertadas en el electrodo bajo las condiciones límite potenciostáticas (en la interfase electrodo/electrolito) e impermeables (en la interfase electrodo/substrato) [16].

Cuando el contenido atómico es constante en todo el electrodo antes de la aplicación del pulso de potencial, y la interfase electrolito/electrodo y electrodo/colector de corriente están bajo restricciones potenciostáticas e impermeables, respectivamente, el contenido atómico normalizado puede expresarse como:

$$\frac{c(x,t)-c_0}{c_s-c_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \left[(-1)^n \left(\operatorname{erfc} \frac{(n+1)l-x}{\sqrt{Dt}} + \operatorname{erfc} \frac{nl+x}{\sqrt{Dt}} \right) \right] \text{ para } t \ll \frac{l^2}{D} \quad (3)$$

Y

$$\frac{c(x,t)-c_0}{c_s-c_0} = -\frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \exp \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4l^2} \right) \right] \text{ para } t \gg \frac{t^2}{D} \quad (4)$$

Las ecuaciones 3 y 4 son útiles para predecir el contenido atómico en el electrodo en la parte inicial y final del proceso de difusión, respectivamente. De la definición de la corriente proporcionada por:

$$I(t) = -z_i F S D \left(\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5)$$

La ecuación 3 y 4 se convierten en:

$$I(t) = \frac{Q}{l} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} t^{1/2} \text{ para } t \ll \frac{l^2}{D} \quad (6)$$

$$I(t) = \frac{2QD^{1/2}}{l^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{4l^2} t\right) \text{ para } t \ll \frac{l^2}{D} \quad (7)$$

Donde Q es la carga asignada al proceso de inserción/deserción atómica desde $t = 0$ a $t \rightarrow \infty$.

Por lo tanto, la corriente transitoria muestra una relación lineal entre el logaritmo de la corriente y el logaritmo del tiempo con una pendiente de -0.5 en la parte inicial de la difusión (Ec. 6), mientras exhibe una caída exponencial en la última parte (Ec. 7). En otras palabras, el transitorio actual muestra una transición desde el comportamiento de difusión semi-infinita hasta el comportamiento de difusión de longitud de onda.

En la Figura 12a-c se presenta la curva del hipotético potencial de circuito abierto con las caídas de potencial elegidas para los cálculos, la corriente transitoria resultante calculada teóricamente y el perfil del contenido dependiente del tiempo a través del electrodo, respectivamente. La región de Cottrell y el tiempo de transición de difusión semiinfinita a la difusión de longitud finita son explícitamente indicados en la Figura 12b. El perfil de contenido de la Figura (c) ayuda a entender el proceso de difusión durante el experimento cronoamperométrico: En el momento del potencial aplicado ($t = 0$), un nuevo contenido de equilibrio de la especie activa es impuesto en la superficie del electrodo. Así, la difusión de especies en el electrodo debida al gradiente contenido. El agotamiento resultante de las especies en la superficie del electrodo es compensado por el continuo suministro de las especies del electrolito (aunque este proceso no está explícitamente ilustrado en la Figura) y, como resultado, el contenido de las especies resultantes permanece constante. A medida que transcurre los tiempos de difusión, el contenido de las especies en el electrodo se aproxima a la composición de equilibrio del potencial final en todas partes.

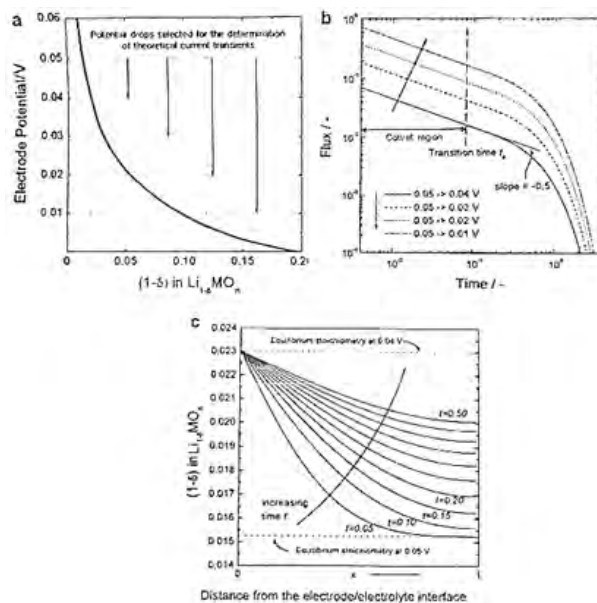


Figura 12. (a) Curva de potencial de electrodo hipotética, (b) corriente catódica transitoria en las caídas de potencial de 0.05 V a diferentes potenciales de inserción de Litio y (c) cambio en el perfil de contenido de Litio a través del electrodo con el tiempo en la caída de potencial de 0.05-0.04 V. Las condiciones límite potenciostáticas e impermeables son consideradas para los cálculos.

La corriente transitoria para el electrodo de inserción se puede clasificar en los dos tipos siguientes: El incremento de la corriente transitoria para el pulso de potencial catódico y la caída de corriente transitoria para el pulso de potencial anódico. Se espera que la especie activa se inserte en el electrodo en el primero, mientras que se extrae del electrodo en el último. Sin embargo, el aumento de corriente transitoria ocasionalmente incluye la información de otra reacción (acoplada) que la inserción de la especie activa. Por ejemplo, cuando materiales de inserción como *Pd* y *LaNi₅* se combinan con el hidrógeno y forman hidruros metálicos, la inserción del hidrógeno (o procesos de formación de hidruros) acompañan algunas veces la reacción de evolución de hidrógeno. En consecuencia, la corriente transitoria incluye la información de ambos, inserción de hidrógeno en el electrodo y evolución de hidrógeno en la interfase. Bajo estas circunstancias, el contenido de hidrógeno dependiente del tiempo en el electrodo no se puede estimar adecuadamente a partir de la corriente transitoria.

Consecuentemente, en el caso de un electrodo de hidruro metálico, las ecuaciones 6 y 7 son válidas solo para el incremento de la corriente transitoria obtenida en la región de evolución de hidrógeno y la caída de corriente transitoria (Figura 13).

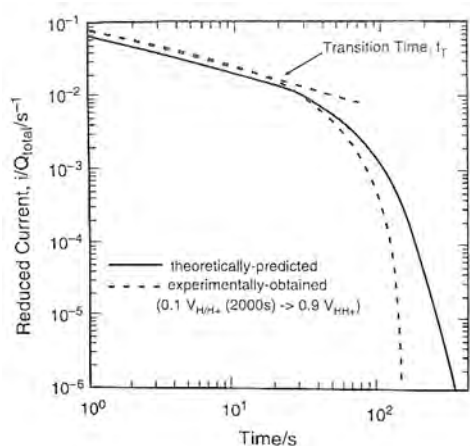


Figura 13. Caída de corriente transitoria reducida del electrodo PdH_x cuando el potencial salta de 0.1 a $0.9 V_{H/H^+}$ por $2,000$ s.

Un número de corriente transitoria ha sido analizado en las bases de la ecuación 6 y 7. Particularmente, las pendientes de las curvas $I(t)$ contra $t^{1/2}$ (o el valor de $I(t) \cdot t^{1/2}$) y $\ln I(t)$ contra t han sido determinadas en la etapa inicial y final de los procesos de difusión de las especies activas, respectivamente, para estimar su coeficiente de difusión química determinado de la técnica de corriente transitoria sobre la base del proceso de control de difusión muestra una gran discrepancia con respecto a los valores determinados por otra técnica electroquímica como la GITT y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). Además, una serie de formas anómalas observadas en corrientes transitorias, que nunca se explicaron sobre la base del proceso controlado por difusión, han sido reportados para diferentes materiales de inserción. Se han hecho varios intentos para explicar estos comportamientos atípicos de la corriente transitoria usando conceptos modificados de difusión controlada o completamente nuevos conceptos. Éstos consideran el “trapping/detrapping” de las especies difusivas, “strain-induced diffusion”, el efecto

geométrico de la superficie del electrodo, transformación de fase e impedancia de celda interna [16] [17].

2.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

2.5.1 Introducción

Los sistemas electroquímicos pueden ser con métodos basados en medidas de impedancia. Estos métodos involucran la aplicación de una pequeña perturbación, Mientras que en los métodos basados en barrido lineal o pulso de potencial los sistemas son perturbados lejos del equilibrio. Esta pequeña perturbación impuesta puede ser de potencial aplicado o de corriente aplicada o con electrodos hidrodinámicos. El hecho de que la perturbación sea pequeña proporciona ventajas en términos de la solución de las ecuaciones matemáticas, entonces es posible el uso de formas limitadas es estas ecuaciones, que son normalmente lineales.

La respuesta a la perturbación aplicada, que es generalmente sinusoidal, puede diferir en fase y amplitud de la señal aplicada. Medidas de la diferencia de fase y de la amplitud permiten el análisis de los procesos del electrodo en relación a contribuciones de difusión, cinética, doble capa, reacciones homogéneas acopladas, etc.

Hay importantes aplicaciones en estudios de corrosión, conducción de polímeros, e interfases líquido/líquido.

La comparación se realiza usualmente entre la celda electroquímica y un circuito eléctrico equivalente que contiene combinaciones de resistencias y capacitancias (las inductancias son solamente importantes para perturbaciones a muy altas frecuencias, >1000kHz). Hay un componente que representa la transferencia por difusión, uno que representa la cinética (puramente resistiva), y otro que representa la capacitancia de la doble capa, esto para un simple proceso del electrodo. Otra estrategia es elegir un modelo para la expresión y compararlo con el experimento. Teniendo en cuenta que las medidas de impedancia en diferentes frecuencias pueden, en principio, proveer toda la información sobre el sistema electroquímico que ha sido de mucho interés en el desarrollo de técnicas de impedancia en electroquímica.

Los principios de circuitos AC son necesarios para la comprensión de algunas de las ideas y conceptos presentados. La impedancia es el factor proporcional entre potencial y corriente; si estos tienen diferentes fases, entonces nosotros podemos dividir la impedancia en una parte resistiva, $X_C = 1/\omega C$, donde la diferencia de fase entre corriente y voltaje es de 90° .

Si consideramos la aplicación de un voltaje sinusoidal:

$$V = V_0 \sin(\omega t) \quad (8)$$

Donde V_0 es la amplitud máxima y ω la frecuencia ($rad\ s^{-1}$) a un circuito eléctrico que contiene combinaciones de resistencias y capacitancias. La respuesta es una corriente, proporcionada por:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (9)$$

Donde ϕ es el ángulo de fase entre la perturbación y la respuesta. El factor proporcional entre V y I es la impedancia, Z . La impedancia consiste de resistencias, reactancias (derivadas de elementos capacitivos) e inductancias.

2.5.1.1 Resistencia

En el caso de una pura resistencia, R , la ley de Ohm está dada por:

$$I = \frac{V_0}{R} \sin(\omega t) \quad (10)$$

Y $\phi = 0$. No hay diferencia de fase entre potencial y corriente.

2.5.1.2 Capacitancia

Para un puro capacitor:

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (11)$$

Sustituyendo dV/dt por (8), se obtiene:

$$I = \omega CV_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \frac{V_0}{X_C} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (12)$$

Por comparación con (10), se puede observar que $\phi = \pi/2$, que es la corriente retrasada detrás del potencial por $\pi/2$. $X_C = (\omega C)^{-1}$ es conocida como la reactancia (medida en ohms).

2.5.1.3 Representación en el plano complejo

Dado el diferente ángulo de fase de resistencia y reactancia descritos anteriormente, la representación en dos dimensiones es muy útil. En el eje x el ángulo de fase es cero; en rotación en contra de las manecillas del reloj sobre el origen el ángulo de fase se incrementa; solo reactancias son representadas en el eje y . La distancia desde el origen corresponde a la amplitud. Esto es precisamente lo que se hace con números complejos como representación vectorial en el plano complejo: aquí el eje real es para resistencias y el eje imaginario para reactancias. Por convención, la corriente está siempre en el eje real (Figura 14) [17].

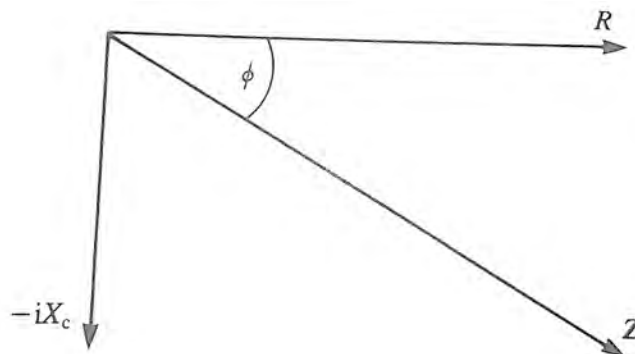


Figura 14. Representación en el plano complejo de una impedancia con las componentes de resistencia y capacitancia.

2.5.1.4 Resistencia y capacitancia en serie

En la Figura 15a se ejemplifica el uso de vectores en el plano complejo con una resistencia y una capacitancia en series. La diferencia de potencial total es la suma de las diferencias de potencial a través de dos elementos. De las leyes de Kirchhoff, la corriente tiene que ser igual, entonces:

$$I = I_R = I_C \quad (13)$$

Las diferencias en potencial son proporcionales a R y X_C respectivamente. Su representación como vectores en el plano complejo se muestra en la Figura 14. La suma vectorial de $-iX_C$ y de R proporciona la impedancia Z . Como un vector de impedancia es:

$$Z = R - iX_C \quad (14)$$

La magnitud de la impedancia es:

$$|Z| = (R^2 + X_C^2)^{1/2} \quad (15)$$

Y el ángulo de fase:

$$\phi = \arctan\left(\frac{|X_C|}{|R|}\right) = \frac{1}{\omega RC} \quad (16)$$

Algunos de los componentes en fase de la impedancia son referidos como Z' y los componentes fuera de fase en $\pi/2$, son llamados Z'' , entonces $Z = Z' + iZ''$. Así para este caso:

$$Z' = R, \quad Z'' = -X_C \quad (17)$$

Esta es una línea vertical en el plano complejo del gráfico de impedancia, donde Z' es constante, pero Z'' varía con la frecuencia, como se muestra en la Figura 15b [17].

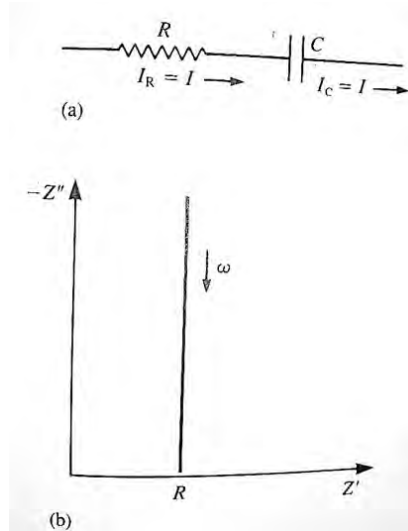


Figura 15. Resistencia y capacitancia en serie: (a) Circuito eléctrico; (b) Gráfico de impedancia en el plano complejo.

2.5.1.5 Resistencia y capacitancia en paralelo

El circuito es mostrado en la Figura 16a. La corriente total, I_{tot} , es la suma de las dos partes, la diferencia de potencial a través de los dos componentes siendo equivalentes:

$$I_{tot} = \frac{V_0}{R} \sin(\omega t) + \frac{V_0}{X_C} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (18)$$

Si se requiere calcular la suma vectorial de las corrientes mostradas en la Figura 16b. Así:

$$|I_{tot}| = (I_R^2 + I_C^2)^{1/2} \quad (19)$$

$$= V \left(\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2} \right)^{1/2} \quad (20)$$

La magnitud de la impedancia es:

$$|Z| = \left(\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2} \right)^{1/2} \quad (21)$$

Y el ángulo de fase:

$$\phi = \arctan \left(\frac{I_C}{I_R} \right) = \arctan \left(\frac{1}{\omega RC} \right) \quad (22)$$

Que es equivalente a la combinación en serie de RC (Ecuación 16).

De (18):

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (23)$$

$$Z = \frac{R}{1+i\omega RC} \quad (24)$$

Así es fácilmente separado en parte real e imaginaria por la multiplicación con $(1 - i\omega RC)$. Así:

$$Z = \frac{R(1-i\omega RC)}{1+(\omega RC)^2} \quad (25)$$

Y

$$Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2}, \quad Z'' = \frac{-R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \quad (26)$$

Este es un semicírculo en el plano complejo (Figura 16c), de radio $R/2$ y máximo valor de $|Z''|$ definido por $\omega RC = 1$ [17].

2.5.2 Circuitos equivalentes de una celda

En sentido general, una celda electroquímica es simplemente una impedancia a una pequeña excitación sinusoidal; por lo tanto, su rendimiento puede ser representado por un circuito equivalente de resistencias y capacitores que pasa corriente con la misma amplitud y ángulo de fase que la celda real bajo una excitación aplicada. Un circuito común es mostrado en la Figura 16a. Los elementos en paralelo son introducidos porque el total de corriente a través de la interfase de trabajo está la suma de las distintas contribuciones de los procesos farádicos i_f y la carga de la doble capa i_c . La capacitancia de la doble capa se parece mucho a un simple capacitor; por lo tanto, es representado en el circuito equivalente por el elemento C_d . El proceso farádico podría ser considerado como una impedancia general Z_f . Por supuesto, toda la corriente podría pasar a través de la descompensada resistencia de la solución y, por lo tanto, R_Ω es insertada como un elemento en serie para representar su efecto en el circuito equivalente.

La impedancia farádica ha sido considerada en la literatura de varias maneras. La Figura 16b muestra dos circuitos equivalentes. La representación más fácil es tomarlo como una combinación de resistencia-capacitancia en serie que comprende la resistencia en serie R_s y la pseudo capacidad C_s . Una alternativa es separar una única resistencia R_{ct} , la resistencia a la transferencia de carga, de otra impedancia general, Z_w , la impedancia de Warburg, que representa un tipo de resistencia a la transferencia de masas. En contraste a R_ω y C_d , que son elementos de circuito casi ideales, los componentes de la impedancia farádica no son ideales porque cambian con la frecuencia ω . Un circuito equivalente dado representa el rendimiento de la celda a una frecuencia dada. De hecho, un objetivo principal de impedancia farádica es describir las dependencias de frecuencia de R_s y C_s . La teoría se aplica entonces para transformar estas funciones en información química.

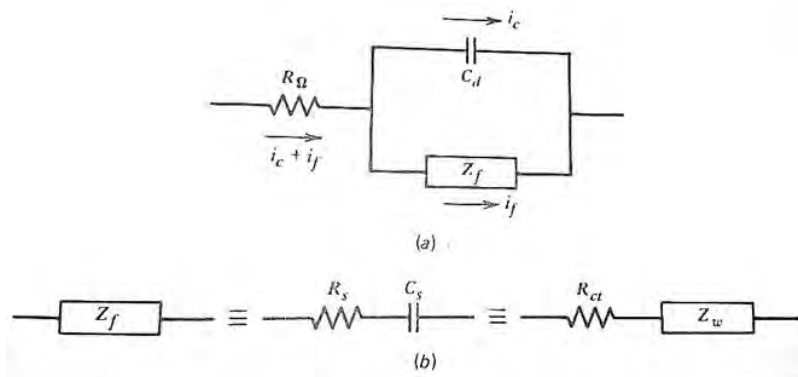


Figura 16. (a) circuito equivalente de una celda electroquímica. (b) Subdivisión de Z_f en R_s y C_s o en R_{ct} y Z_w .

El circuito está basado en el proceso de un simple electrodo. Muchos otros han sido ideados para dar cuenta de situaciones más complejas, por ejemplo, aquellos que involucran adsorción de electroreactantes, múltiples pasos de transferencia de carga o química homogénea [18].

2.6 Métodos de síntesis

En la literatura se han reportado numerosos métodos para la obtención alúminas a partir de distintas sustancias precursoras entre los cuales se encuentran:

2.6.1 Hidrotermal

Suchanek sintetizó (2010) [19], polvos de alfa alúmina a partir de una mezcla de hidróxidos de aluminio con agua a condiciones de entre 380 a 435 °C de 1 a 10 días y presiones de 6.9 a 14.5 MPa. La alúmina reportada es considerada de alta pureza ya que el porcentaje de la forma alfa se encuentra en un 100 % y químicamente en un 99.98 %, con un bajo nivel de agregación y con una distribución de tamaño de partícula de entre 100 nm y 40 μ m.

Jung Sung Lee y colaboradores (2013) [20], sintetizaron por medio de un método hidrotermal alfa alúmina a partir de Isopropóxido de aluminio ($Al[OCH(CH_3)_2]_3$, 99.99%) como precursor de aluminio y utilizaron ácido oxálico (HO_2CCO_2H , 99.99%)

para controlar la morfología y temperatura de cristalización. Con estas mezclas a diferentes relaciones molares, obtienen dos fases precursoras de aluminio a partir del proceso hidrotérmico, un trihidróxido (gibbsita) y un oxihidróxido (bohemita) los cuales son calcinados para obtener la forma alfa de la alúmina en un intervalo de temperaturas que van desde 900 hasta 1200 °C según las proporciones de las fases precursoras.

2.6.2 Pirólisis por pulverización

Tok y colaboradores (2006) [21], obtuvieron nanopartículas de alfa y gama alúmina a partir de $AlCl_3$ anhidro en un rango de 5-30 nm a partir de la técnica de pirólisis por pulverización (ESP por sus siglas en inglés). Los polvos obtenidos fueron calcinados a 1100 °C por 2 horas para obtener un material constituido únicamente por alúmina alfa con partículas más esféricas con un diámetro de entre 50 y 100 nm.

2.6.3 Precipitación

Matori y colaboradores (2012) [22], obtuvieron alfa alúmina a partir de la disolución de latas de aluminio con ácido sulfúrico 8 M y mezclado con etanol para la obtención de un sólido blanco (sulfato de aluminio polihidratado) calcinado a partir de los 1200 °C. Kazuhiro y colaboradores (2013) [23], han reportado un método por precipitación para la obtención de gamma y alfa alúmina a bajas temperaturas en los que se usa una técnica de “siembra”. En este método se emplea nitrato de aluminio nona-hidratado y urea para generar el precipitado de hidróxido de aluminio, el cual es peptizado mediante la adición de ácido acético. Se reporta la implementación de dos tipos de semillas (partículas de alfa alúmina), nano alúmina con un tamaño de 150 nm y micro alúmina de 35 a 50 μ m. Las temperaturas de síntesis reportadas son de 80 °C para la reacción y un recocido que va desde 500 hasta los 900 °C, reportando los mejores resultados en esta última temperatura con el uso de 5% en peso de semillas para la obtención en mayor medida de la forma alfa la cual, aún se encuentra acompañada por cierta parte de gamma.

Padilla y colaboradores (2016) [24], sintetizaron dos polimorfos de alúmina (forma γ y α -alúmina) a partir de un tratamiento térmico del precursor $\gamma - AlOOH$ (bohemita). La bohemita fue obtenida por medio de un proceso de precipitación a partir de dos fuentes

de aluminio, aluminio terciario (residuo del proceso de la chatarra industrial; 31.2 % de Al , 20 % de Al_2O_3 , 15 % de $MgAl_2O_4$, 8.4 % de AlN , 8 % de SiO_2 , 8.2 % de $CaCO_3$, 1.8 % de Fe_2O_3 , 1.5 % de TiO_2 , 1.5 de cloruro de Na/K , 0.7 % de Al_2S_3 y otra minoría de óxidos metálicos) y $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ grado reactivo por medio de la adición de dos diferentes agentes alcalinizantes, hidróxido de sodio y n-butilamida. Las temperaturas reportadas para la obtención de la forma gama de la alúmina con un tamaño menor a los 4 nm (calculado a partir de la ecuación de Scherrer) fue de 700 °C con una fuerte dependencia de la fuente de aluminio, mientras que para la alfa alúmina fue de 1300 °C con un mejor arreglo cristalino a partir del uso de n-butilamina.

Ahmed y colaboradores (2016) [25], por medio de un método de co-precipitación sintetizaron nano polvos de alfa alúmina a partir de una especie de hidróxido de aluminio obtenida de la disolución de chatarra de aluminio y agua regia precipitada a partir de la adición de hidróxido de amonio. La temperatura empleada para la calcinación del hidróxido de aluminio para obtener únicamente la forma alfa fue de 1100 °C con un tamaño de partícula de entre 36 y 40 nm.

2.6.4 Combustión

Balaraman y colaboradores (2013) [26], obtuvieron α -alúmina por un método relativamente económico, síntesis por combustión. En este método se reporta el empleo de nitrato de aluminio de grado reactivo [$Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] y urea [$(NH_2)_2CO$]. La temperatura de combustión reportada es de 500 °C y los polvos subsecuentes son calcinados en un intervalo de temperaturas de 600 a 1000 °C. El tamaño de partícula obtenido con respecto a alfa alúmina fue de aproximadamente 500 nm compuestas por pequeños tamaños de grano de entre 30 y 50 nm de diámetro, esto a partir de los 900 °C.

2.6.5 Sol-Gel

Chotisuwan y colaboradores (2012) [27], emplearon un método denominado "Template-free Sol-Gel" para sintetizar gamma alúmina mesoporosa a partir de dos diferentes compuestos, sintetizados también por ellos a partir de latas de aluminio

(Isopropóxido de aluminio e hidróxido de aluminio). Los precursores de aluminio fueron calcinados a 500 °C para obtener la forma gamma y analizados por análisis BET (Brunauer, Emmet & Teller por sus siglas en inglés) y DRX, encontrando que las mejores propiedades parten de un Isopropóxido con una temperatura y tiempo de envejecimiento de 80 °C y 24 horas respectivamente. Esta alúmina gamma presentó una estructura fibrosa con un área superficial específica de $556.3 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de $2.99 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Yan y colaboradores (2016) [28], partieron de una meza de Isopropóxido de aluminio (fuente de aluminio), polivinilpirrolidona (impide el excesivo crecimiento de grano y aglomeramiento), glucosa (permite la transición directa de la forma gama a la forma alfa) y semillas (alfa alúmina) para la obtención de polvos ultra finos de alfa alúmina a partir de un método de dos pasos de hidrólisis. Los autores afirman la efectividad de la polivinilpirrolidona y la glucosa, además de sugerir un porcentaje en peso de entre 3.5 y 5 de semillas para la obtención de polvos finos de alfa alúmina a una temperatura de 1000 °C con un tamaño de partícula de 50 nm.

2.6.6 Chemical Vapor Deposition

Siva y colaboradores (2006) [29], utilizaron acetilacetato de aluminio disuelto en alcohol isopropílico como combustible para una flama de combustión en la síntesis de películas delgadas de alfa alúmina sobre sustratos de sílice fundida y nicromo por medio de la técnica de combustión-CVD (Chemical Vapor Deposition). La temperatura de trabajo para los sustratos de sílice y nicromo se mantuvo en el rango de 1050 ± 20 °C y 1125 ± 20 °C respectivamente. Los espesores de la película sobre sílice reportados son de 1 a 2 μm en un tiempo de deposición de 20 minutos con tamaños de grano de hasta 1 μm (las características sobre nicromo no son reportadas).

Aktas y colaboradores (2013) [30], reportan la síntesis de nanoalambres del tipo $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (core/shell) a partir del método CVD con una etapa de tratamiento con láser de ion de argón a condiciones de 600 °C a presiones de entre 10^{-2} - 10^{-3} mbar y tiempo de 30 minutos, el precursor de aluminio empleado fue $(^t\text{BuOAlH}_2)_2$. Los nanoalambres

analizados por MEB mostraron diámetros de entre 20 y 25 nm con longitudes de varias micras.

2.6.7 Electroquímica

Helen & Vishnu (2000) [31], reportan alternativas electroquímicas emergentes como electrogeneración de bases, oxidación anódica y síntesis por AC para la obtención de películas cerámicas delgadas, recubrimientos, materiales nanoparticulados y polvos policristalinos. En la Tabla 6 se enlistan las importantes síntesis en estado sólido obtenidas por la técnica de electrogeneración catódica de base.

Senkara & Seshadri (2005) [32], obtuvieron alfa alúmina a partir de una electrosíntesis catódica de una solución de nitruro de aluminio con nitruro de amonio en una calda típica de tres electrodos en la que se empleó aluminio y acero inoxidable como electrodo de trabajo y platino como contra electrodo. Las condiciones reportadas son de $J = 60 \frac{mA}{cm^2}$, $T = 5^\circ C$ y $t = 5 \text{ min}$ para la obtención de un depósito de oxihidróxido de aluminio amorfo el cual es calcinado durante dos horas a una temperatura de $1200^\circ C$ para alcanzar la fase estable de la alúmina con un aparente control en el tamaño de partícula (no reportado) a partir de la temperatura de trabajo.

Hajjaji y colaboradores (2014) [33], obtuvieron depósitos de alfa alúmina a partir de la síntesis catódica de óxidos e hidróxidos de aluminio depositados sobre la superficie de acero inoxidable austenítico y calcinándose a una temperatura de $1000^\circ C$. El depósito electroquímico se realizó en un baño de una sal de aluminio $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$, modificando la superficie del sustrato a partir de una solución ácida (H_2SO_4 , 20 %) y variando corriente y tiempo de imposición, encontrando las mejores condiciones a $12^\circ C$, -30 mA/cm^2 y 30 minutos. Las películas obtenidas presentaron un tamaño de grano de aproximadamente $1 \mu m$.

Haleem & Ichimura (2015) [34], sintetizaron películas finas de alúmina (AlO_x , $x \approx 1.1$) por medio de deposición electroquímica potenciostática en un medio acuoso con un espesor aproximado de 50 nanómetros a partir de una solución de sulfato de aluminio $[Al_2(SO_4)_3]$ como fuente de aluminio y tiosulfato de sodio $[Na_2S_2O_3]$ como agente para una película homogénea y uniforme. Los depósitos fueron generados sobre sustratos

de vidrio conductor (FTO-glass) y presentaron una morfología uniforme con finos tamaños de grano y sin agrietamiento.

Ginting & Bukit (2015) [35], sintetizaron precursores de alúmina en una solución electrolítica de agua destilada con pH ajustado a partir de ácido nítrico y empleando un ánodo como fuente de aluminio. La electrólisis se llevó a cabo durante dos horas a un potencial impuesto de 10 V. Los precursores obtenidos (Bayerita y bohemita) fueron calcinados a una temperatura de 1200 °C para concebir la alfa alúmina.

Tabla 6. Óxidos sintetizados por electrogeneración de bases por reducción catódica (P: Potenciostática, G: Galvanostática) [31].

Compuesto	Técnica	Aplicación
CeO_2	P y G	Sensores de gas, celdas de combustible
$La_{1-x}M_xrO_3$; (M = Ca, Sr o Ba)	P	Conductor electrónico
PbO_2	G	Material de electrodo
ZrO_2	G	Conductor iónico
$BaTiO_3$	P	Componentes dieléctricos
$LaFeO_3$	P y G	Recubrimiento de óxido
PZT	P y G	Componentes dieléctricos y piezoeléctricos
Al_2O_3	P	Recubrimientos anticorrosivos
Cr_2O_3	G	Recubrimientos
$Mo_{1-x}M_xO_3$; M = Co, Cr, Ni, W o Zn	G	Resistencia al desgaste y a la corrosión
$ZrTiO_4$	P	Aplicaciones industriales
Nb_2O_5	P	Películas de óxidos cerámicos
Nd_2CuO_4	G	Superconductores
ZnO	P	Dispositivos ópticos y eléctricos
$Ln_2Cr_3O_{12} \cdot 7H_2O$	P y G	Recubrimientos anticorrosivos
$LaMnO_3$	G	GMR
$Ni(OH)_2$	G	Material para electrodos
Hidroxiapatita	G	Recubrimientos biocompatibles
WO_3	G	Dispositivos electrocrómicos
$Al_2O_3 - M$ óxidos	G	Compósitos

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Estrategia experimental

En la Figura 17 se muestra de manera esquemática la metodología seguida durante este trabajo.



Figura 17. Diagrama de la metodología seguida.

3.2 Preparación de la solución

3.2.1 Recolección, limpieza y corte de las latas de aluminio

En principio, las latas son recolectadas de los distintos puntos de disposición y una vez reunidas, éstas son cortadas con pinzas para lámina y lavadas por medio de un procedimiento rudimentario usando una fibra y a base de jabón. Con esto se retiraron tanto la pintura exterior como las lacas, que son un recubrimiento polimérico interno y una vez limpiada la lámina se reduce su tamaño y se coloca en un vaso de precipitado.

3.2.2 Disolución de las latas con *NaOH*

Los trozos de lata son disueltos a partir de una solución de hidróxido de sodio (*NaOH 2.8 M; Aldrich*). Esto se realiza bajo agitación magnética proporcionada por una parrilla, sin el uso de temperatura. La solución es retirada de agitación solo hasta que los trozos de aluminio estén completamente disueltos y la solución se haya tornado de un color café oscuro.

Se utilizó únicamente el cuerpo de la lata ya que de antemano se conoce la composición de la lata, la cual se encuentra en mayor parte constituida por aluminio (97%), además de una composición de 1% de Magnesio, 1% de Manganeso, y 1% entre Hierro, Cobre y Silicio (aproximadamente 0.4%, 0.4% y 0.2%, respectivamente) [36]

3.2.3 Separación de sólidos por filtrado

Durante la lixiviación, la totalidad del aluminio es disuelto, sin embargo, cierta parte de la lata referente a los demás componentes de aleación se mantienen insolubles, por lo que la solución presenta una tonalidad oscura. Debido a esto se lleva a cabo un proceso de filtración por decantación mediante el uso de papel filtro de 110 mm Ø y 100 círculos, lo cual permite la obtención de una solución libre de sólidos y con una tonalidad cristalina.

3.2.4 Precipitación de $Al(OH)_3$ y lavado de sólidos

A la solución filtrada se le agregó agua desionizada y fue empleada directamente para el estudio electroquímico a pH básico (13.5). Para el análisis en medio ácido, se utilizó una solución preparada de la misma manera que la utilizada en medio básico, a esta solución se le agregó una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4 6M, ; J. T Baker, 98%) para neutralizar el exceso de hidróxido y así hacer precipitar el aluminio en forma de hidróxido de aluminio [$Al(OH)_3$]. El precipitado fue lavado por medio de centrifugado (Cole-Parmer 17250-10, 3400 rpm, Figura 18) en 4 ocasiones a un tiempo de 10 minutos para retirar los excesos de sodio. Una vez que el sólido fue lavado, de nueva cuenta se le agregó agua desionizada.



Figura 18. Centrifuga Cole-Parmer 17250-10, 3400 rpm.

3.2.5 Disolución ácida y ajuste de pH a partir de $NaOH$ y NH_4OH

Una vez lavado el sólido blanco, se llevó a una temperatura de 50 °C para ser disuelto mediante la adición de la solución de ácido sulfúrico con la aportación de movimiento convectivo proporcionado por medio de agitación magnética. Una vez agregada la solución ácida, se deja enfriar hasta obtener una tonalidad completamente transparente.

El pH de la solución fue ajustado, incrementándolo de 0.5 a 3.6 mediante la adición de dos agentes alcalinizantes diferentes, hidróxido de sodio ($NaOH$) e hidróxido de amonio (NH_4OH). Después del ajuste de pH, la solución fue filtrada para retirar la presencia de compuestos insolubles generados por la adición del alcalinizante.

3.3 Estudio electroquímico

Todo el estudio electroquímico se llevó a cabo en una celda típica de tres electrodos (Figura 19), la cual estuvo compuesta por un electrodo de referencia (RE) de Calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés), como contra electrodo (CE) se empleó una malla de Titanio recubierta con óxido de Rutenio y para el electrodo de trabajo (WE) se utilizaron distintos materiales como Aluminio, Carbón Vítreo y Platino.

El pretratamiento de los electrodos de Carbón Vítreo y Platino consistió en un pulido con alúmina y un paño humectado mientras que para los electrodos de aluminio (aluminio lámina; Meyer, 99.99%), se empleó un proceso de decapado de acuerdo a la referencia [37], las áreas electroactivas de los electrodos de trabajo utilizados fueron de 0.785, 0.793 y 2.45 cm^2 , respectivamente.



Figura 19. Celda empleada para el estudio electroquímico. WE: Aluminio, RE: Calomel saturado y CE: Malla de Ti revestida con RuO_2 .

3.3.1 Voltamperometría cíclica

Las condiciones bajo las cuales fue llevado a cabo el estudio voltamperométrico fue empleando una ventana de potencial de -2.1 a 1.2 V vs SCE, para ambos medios, básico y ácido ajustado con $NaOH$ y de -2.5 a 1.2 V vs SCE para un pH ajustado a partir de NH_4OH . Los estudios fueron realizados iniciando en ambas direcciones de manera separada (iniciando tanto en potenciales catódicos como anódicos) con una

velocidad de barrido de 15 mV/s. El estudio se llevó a cabo en un Potenciostato/Galvanostato modelo PAR 263A (Figura 20).



Figura 20. Potenciostato/Galvanostato modelo PAR 263A utilizado para el estudio voltamperométrico y cronoamperométrico.

3.3.2 Cronoamperometría

A partir de los voltamperogramas obtenidos se identificaron los procesos que se llevaban a cabo en la superficie del electrodo y con respecto a estos se tomaron los picos correspondientes a los potenciales tanto anódicos como catódicos para ser estudiados a mayor detalle a partir de la imposición de potencial por un tiempo determinado generando suficiente especie para su caracterización por DRX y MEB. El estudio fue llevado a cabo en el equipo descrito en la Figura 20 y los tiempos de imposición variaron según el medio o el tipo de corriente (CD o CA).

3.3.3 Corriente alterna (CA)

Las pruebas llevadas a cabo por medio de CA fueron realizadas únicamente sobre electrodos de aluminio ya que después del estudio cronoamperométrico se observó una respuesta más favorable en comparación con el platino y carbón vítreo.

3.3.3.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Para el análisis por EIS, en primera instancia se realizó un estudio preliminar para encontrar las condiciones adecuadas del estudio, y en lo cual fueron determinadas como:

- Distancia entre electrodo de trabajo y contraelectrodo: 22 mm
- Intervalo de frecuencias: De 100 kHz a 100 mHz
- Amplitud: 50 mV
- Ciclos de integración: 3
- Puntos por década: 7
- Tiempo de estabilización a potencial impuesto: 15 min

Los estudios por EIS fueron llevados a cabo en la celda electroquímica descrita en la Figura 19, el equipo utilizado fue un Biopotenciostato/Galvanostato marca BIOLOGIC modelo VSP-CHAS (Figura 21).



Figura 21. Biopotenciostato/galvanostato VSP-CHAS de bajas corrientes.

3.3.3.2 Barrido potencioestático (Modulo FRA, por sus siglas en inglés)

Para el estudio por barrido potencioestático fueron seleccionados determinados potenciales en los que se observaron especies de interés a partir del análisis de resultados de cronoamperometría y EIS. Estos potenciales fueron impuestos nuevamente acompañados por una perturbación sinusoidal con una amplitud de 50 mV a distintas frecuencias específicas (1, 5, 10 y 20 kHz) para poder observar en los depósitos los efectos del uso de CA. Las pruebas fueron llevadas a cabo en un Potenciostato/Galvanostato de la Marca AUTOLAB modelo PGSTAT30 (Figura 22).



Figura 22. Potenciostato/Galvanostato PGSTAT20

3.4 Calcinación de los depósitos y el precipitado

La calcinación de los polvos para la obtención de la fase alfa fue llevada a cabo a una temperatura de 1200 °C y empleando un horno de la marca Thermoelectric modelo 1800M con una rampa de calentamiento de 5 °C/min con un tiempo de residencia a 300 °C por 20 minutos para eliminar cualquier cantidad de agua adsorbida.

3.5 Caracterización de la solución, depósitos y precipitados obtenidos

3.5.1 Espectroscopía de plasma inducido (ICP, por sus siglas en inglés)

La solución proveniente de las latas de aluminio fue analizada químicamente para conocer la concentración de aluminio y de los elementos de aleación presentes inmediatamente después de las etapas de filtrado, lavado por centrifugado y ajuste de pH. Esto, a partir de la técnica de ICP en un equipo de la marca PerkinElmer modelo Optima 3800 con detector en posición axial.

3.5.2 Análisis termogravimétrico (ATG)

Los polvos generados como depósito a corriente directa (CD) y alterna (CA), tanto los generados por precipitación fueron analizados por termogravimetría para conocer el porcentaje en peso de pérdida de agua y las temperaturas a las cuales se concebían dichas pérdidas, así como para determinar la transición a alúmina. Estas pruebas

fueron llevadas a cabo en un equipo de la marca Thermoelrctric modelo 1800M con una rampa de calentamiento de 20 °C por minuto en un intervalo de temperaturas que fueron desde los 25°C hasta los 1300 °C en atmosfera de nitrógeno.

3.5.3 Difracción de rayos X (DRX)

Los depósitos obtenidos a partir de CD fueron caracterizados por difracción de rayos X sin ser retirados del electrodo, en contraposición con los generados a CA. Para la caracterización de los polvos obtenidos se utilizó un difractómetro de rayos X, Equinox 2000 de la marca Inel con una fuente de radiación de Cobalto $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$) que trabaja a 20 mA y 30 kV.

3.5.4 Microscopía Electrónica de barrido (MEB)

Los polvos fueron analizados por microscopía electrónica de barrido para conocer su morfología y tamaño de partícula. Para ello, las muestras fueron analizadas antes y después de la calcinación, obtenidas por CD, CA y precipitado. Esto a partir de un microscopio de la marca JEOL, modelo JSM-6300. Para un análisis más eficiente, fue necesario generar un recubrimiento de oro sobre las muestras, el recubrimiento consto de un tiempo de 90 segundos.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Obtención de la solución

La reacción de aluminio e hidróxido de sodio (Ecuación 27) es altamente exotérmica y durante ésta se alcanzan temperaturas aproximadas a los 80 °C. En la Figura 23-A se presenta la solución resultante después de la lixiviación, como se puede observar, presenta una coloración grisácea muy oscura, la cual es atribuida a la presencia de manganeso debido a los componentes de aleación de la lata.

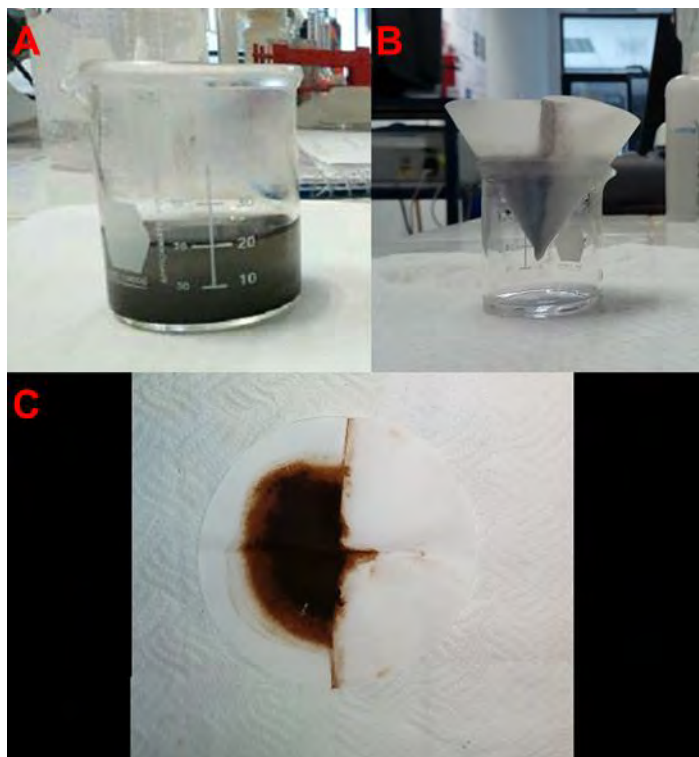


Figura 23. A) Solución obtenida al término de la lixiviación, B) filtración de solución y C) sólidos de la lata no disueltos.

En la Figura 23-B se muestra el proceso de filtración por decantación a partir del uso de papel filtro en el cual es posible observar la solución resultante con una tonalidad completamente transparente libre de residuos sólidos no lixiviados.

La adición de ácido sulfúrico se realiza para ajustar el pH y mantenerlo en un valor de 7, en donde la solubilidad del aluminio se encuentra en forma de complejo como el ion de $Al(OH)_4^-$, cuya concentración se ve reducida al formar, a partir de la adición de ácido, la especie de $Al(OH)_3$ de acuerdo al diagrama presentado en la Figura 24.

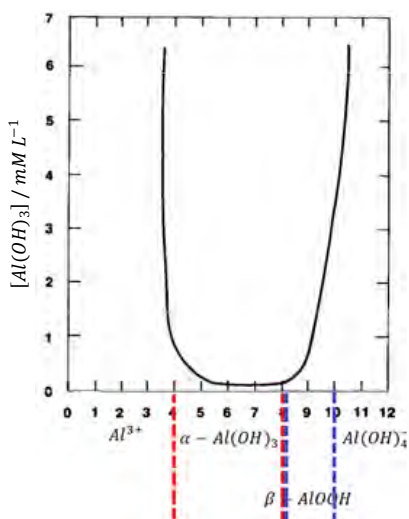
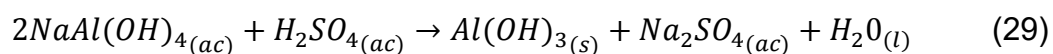
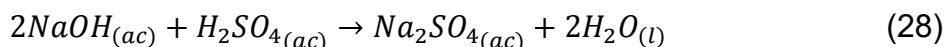
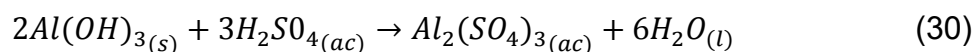


Figura 24. Solubilidad del $Al(OH)_3$ como función del pH [6] [24].

La adición de ácido genera una reacción de neutralización del hidróxido de sodio en exceso presente en la solución (Ecuación 28), el equilibrio químico generado por el cambio de pH promueve la formación de hidróxido de aluminio además de sulfato de sodio acuoso y agua (Ecuación 29):



La disolución de la especie de $Al(OH)_3$ (Ecuación 30) es llevada a cabo a partir de la adición de solución ácida promovida además por el uso de temperatura (aproximadamente 60 °C) y bajo agitación magnética. De esta manera es posible obtener el aluminio en forma de ion Al^{3+} , como se observa en el diagrama de la Figura 26.



Previo al ajuste de pH, fue llevado a cabo un estudio termodinámico (diagrama de Pourbaix, Eh-pH. Figura 25) en el que se identificó la zona a partir de la cual se podía obtener una especie de aluminio como el hidróxido de aluminio (Anexo, Figura 49) e incluso las condiciones teóricas para obtener aluminio metálico. Del diagrama Eh-pH se tomó como parámetro un pH de 3.6 para partir de ahí el estudio electroquímico.

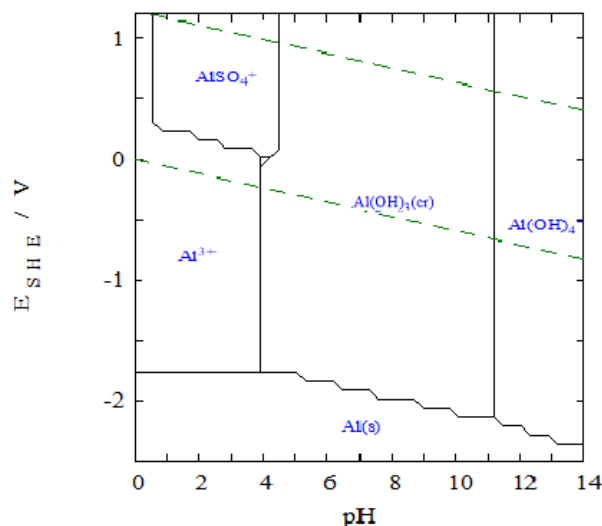


Figura 25. Diagrama Eh-pH de aluminio en solución acuosa con iones sulfato y amonio.

La solución fue caracterizada en tres ocasiones durante el proceso de obtención del electrolito final por medio de ICP, para así poder conocer la concentración del aluminio iónico presente, además de identificar la presencia de los demás componentes metálicos de aleación (Tabla 7).

Tabla 7. Concentraciones de los metales de aleación de una lata presentes en el electrolito a diferentes etapas.

Etapa previa	Concentraciones (mg/L)					Aluminio en solución total (ppm)	Porcentaje de Al
	Al	Mn	Mg	Fe	Cu		
Filtrado	29.94	0.00	0.00	0.00	0.12	18712.50	100.00
Disolución	22.74	0.00	0.00	0.00	0.10	14212.50	75.95
Ajuste de pH	15.63	0.00	0.00	0.00	0.07	9768.75	52.20
Concentración Teórica de Al en solución:						19400.00	96.46

Como es posible apreciar, la caracterización por ICP permitió discernir sobre la presencia de los metales de aleación en la solución ya que las concentraciones correspondientes a manganeso, magnesio y hierro son nulas a excepción del cobre, cuya presencia se encuentra en bajas concentraciones de 0.12 ppm, la cual es reducida hasta 0.07 ppm a partir de los lavados y el filtrado del electrolito.

En la tabla también es posible observar el porcentaje de aluminio presente en la solución. La concentración total teórica de aluminio en solución es de 19,400 ppm, de las cuales se tienen 18,712 ppm lo que representa un 96.46 % en comparación con los cálculos teóricos. De esta concentración de aluminio lixiviado, al final de todo el proceso por el cual es llevada la solución, se tiene un porcentaje de aluminio iónico dispuesto en la solución de 52.2 % perdiéndose el 48.8 % en las etapas de disolución y ajuste de pH. La pérdida del 24.05 % es atribuida al proceso de lavado ya que en esta etapa el sólido es lavado en múltiples ocasiones con agua desionizada en donde hay cierta pérdida del material. Mientras que la pérdida del 23.75 % durante la disolución del sólido con ácido es atribuida a la formación de otra especie insoluble cristalina, ya que la agitación proporcionada por la parrilla promueve las condiciones idóneas para la formación de esta especie precipitada (Anexo, Figura 50 y 51).

La presencia del cobre es atribuida a la formación de una especie iónica de $Cu(OH)_4^{2-}$ la cual coexiste en bajas concentraciones a pH's altamente alcalinos (Anexo, Figura 48).

4.2 Estudio electroquímico utilizando *NaOH* como agente alcalinizante

4.2.1 Voltamperometría cíclica

Las Figuras 26 y 27 muestran las respuestas voltamperométricas obtenidas a partir de los estudios realizados sobre electrodos de Platino, Aluminio y Carbón Vítreo en ambos pH's.

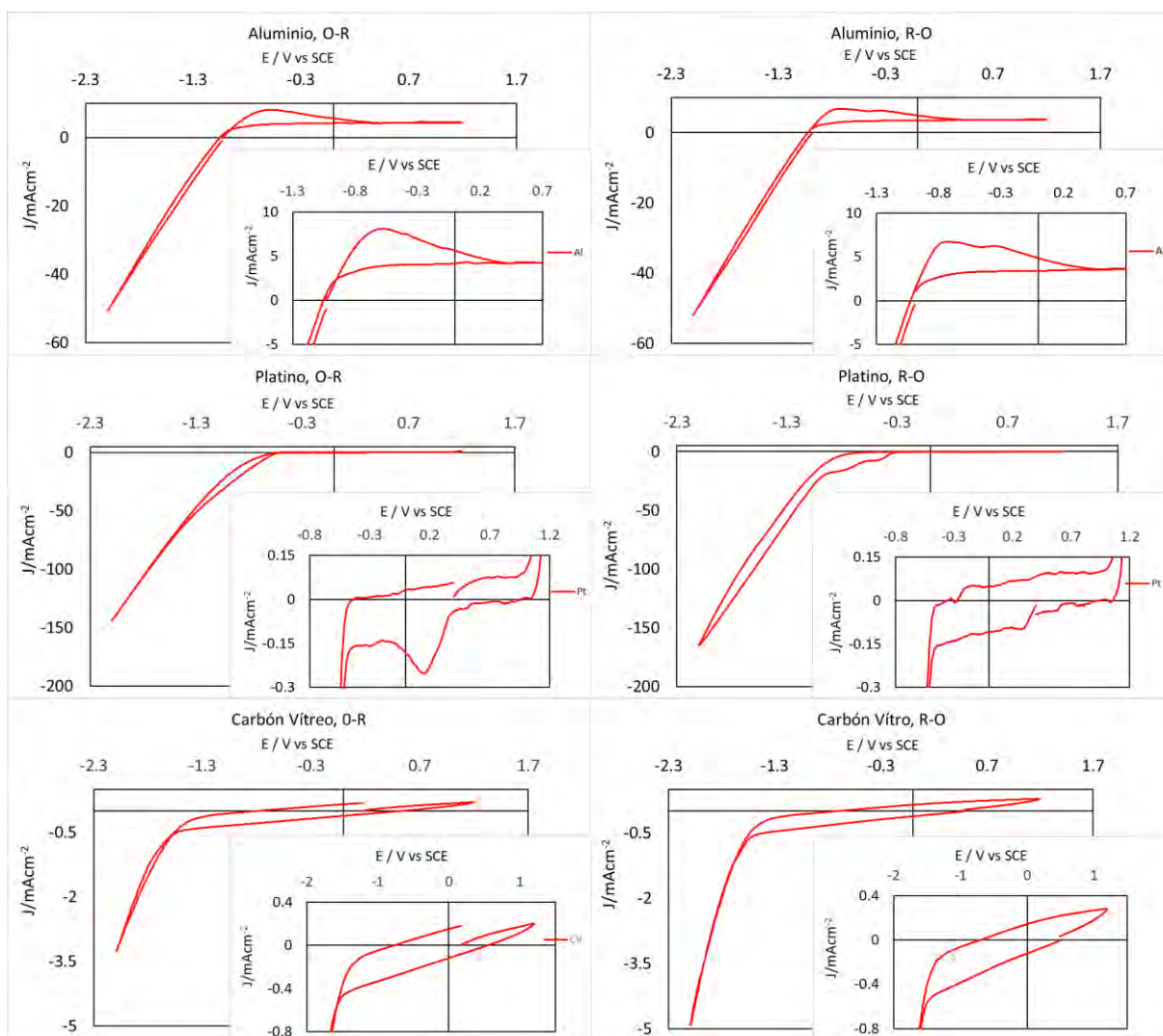


Figura 26. Estudio voltamperométrico a pH básico.

En la Figura 26, los voltamperogramas referentes al electrodo de aluminio en ambas direcciones alcanzan corrientes catódicas muy similares, ligeramente mayores a los 50 mA/cm^2 ; sin embargo, cuando el barrido comienza en dirección anódica solo se observa un proceso de oxidación a un potencial de -600 mV , el cual es atribuido a la pasivación del electrodo ya que en primera instancia se oxida la superficie metálica, lo que la vuelve más resistiva y por ende la corriente decrece y se mantiene constante hasta el punto de inversión anódico. Cuando el estudio empieza en dirección catódica, durante el regreso del barrido potencioestático es posible observar dos procesos de oxidación presentes en los potenciales de -700 y -330 mV . Estos dos procesos son explicados a partir de la oxidación una especie reducida durante el aumento de la corriente catódica (como par de reducción que se lleva a -700 mV), mientras que el segundo proceso es atribuido a la oxidación de la superficie, el cual se ve desplazado a potenciales más catódicos debido a la modificación de la superficie derivada del proceso de reducción previo.

La respuesta del platino en dirección catódica presenta procesos de reducción y oxidación; sin embargo, estos procesos no se identifican con picos bien definidos, ya que sus corrientes aumentan gradualmente hasta los potenciales de evolución de hidrógeno y oxígeno (-470 y 990 mV , respectivamente). Cuando el barrido inicia en dirección de oxidación, el proceso de evolución de hidrógeno se presenta en el mismo potencial que para dirección catódica, sin embargo, aquí es posible observar un proceso de reducción bien definido a un potencial de 170 mV , el cual es atribuido al par de oxidación formado durante la evolución de oxígeno ya que se modifica la superficie del electrodo de platino formando quizás una especie de óxido u hidróxido. Los voltamperogramas para el electrodo de Carbón Vítreo son muy similares en su comportamiento, sin embargo, cuando el análisis es iniciado en dirección catódica, el punto de inversión es registrado a corrientes mucho mayores de 4.9 mA/cm^2 en comparación con 3.25 mA/cm^2 que se suscita en dirección anódica, lo que se explica a partir de la modificación de la superficie debido a la oxidación del medio y esto modifique la superficie y las interacciones en los procesos.

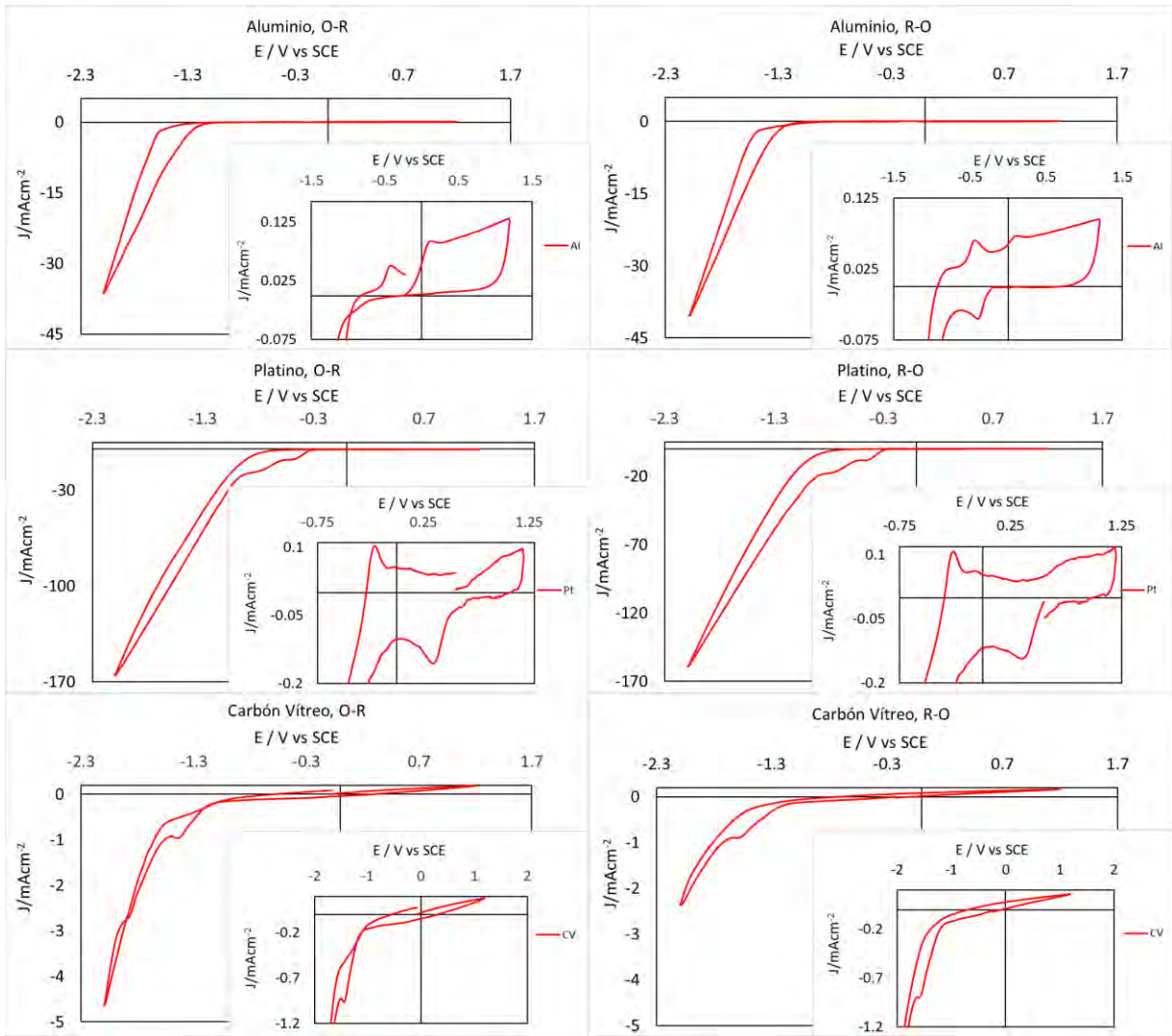


Figura 27. Estudio voltamperométrico a pH ácido.

Quando son empleados los electrodos de aluminio y el estudio es iniciado en dirección anódica, es posible identificar el característico proceso de oxidación a partir de los 260mV, ya que los valores de corriente anódica aumentan gradualmente hasta el punto de inversión en donde la corriente decae abruptamente hasta los 940 mV en donde comienza gradualmente a alcanzar valores nulos de corriente hasta alcanzar los -500 mV en donde la corriente catódica comienza su incremento. Cuando el barrido de potencial regresa después del punto de inversión catódico, a los 450 mV se presenta un proceso bien definido el cual puede ser atribuido al par de reducción generado durante la imposición de los potenciales más catódicos. Sin embargo, cuando el

análisis comienza en dirección catódica es posible observar un proceso a los -400 mV, el cual no es observado en dirección anódica. Este proceso es favorecido debido a al hecho de que al evitar la rama anódica en primera instancia la superficie no se encuentra modificada con la formación de una capa pasiva. En este contexto se observa que el proceso oxidativo observado a 450 mV pertenece al par de reducción del proceso observado a 400 mV asociado a un proceso reversible con el medio de sulfatos.

El electrodo de platino muestra valores de corriente catódica sumamente altos en comparación con los demás electrodos. Dichos valores son atribuidos a su capacidad de catálisis de la reacción de evolución de hidrógeno; sin embargo, es posible observar un pico de oxidación durante el regreso del barrido hacia potenciales anódicos, lo cual indica la oxidación de una especie reducida en potenciales de reducción. De la misma manera que con el aluminio, es posible hablar de un proceso de pasivación de la superficie ya que el comportamiento de la corriente en potenciales anódicos es similar. Las pruebas realizadas con el electrodo de carbón vítreo presentan una gran diferencia en cuestión de la corriente catódica registrada. Sin embargo, es posible observar el proceso de reducción a potenciales suficientemente catódicos que pueden ser asociados a la reducción de aluminio o una especie precursora.

4.2.2 Cronoamperometría

4.2.2.1 Medio básico

En la Figura 28 se muestran los transitorios potencioestáticos de distintos potenciales tomados a partir de los voltamperogramas con diferentes electrodos de trabajo.

Como se puede observar en la imagen, las corrientes presentan un comportamiento muy estable, prácticamente sin cambio alguno a excepción de la perteneciente al electrodo de platino a un potencial de -1500 mV. Es importante mencionar que las condiciones de pH de la solución (con un valor de 13.5) promueven la disolución de los electrodos de aluminio.

El comportamiento que presenta el potencial catódico sobre el electrodo de aluminio podría implicar la electrogeneración de una especie de aluminio ya que dichas

especies se caracterizan por ser malas conductoras de electricidad lo que vuelve a la superficie más resistiva y se traduce en una disminución de la corriente.

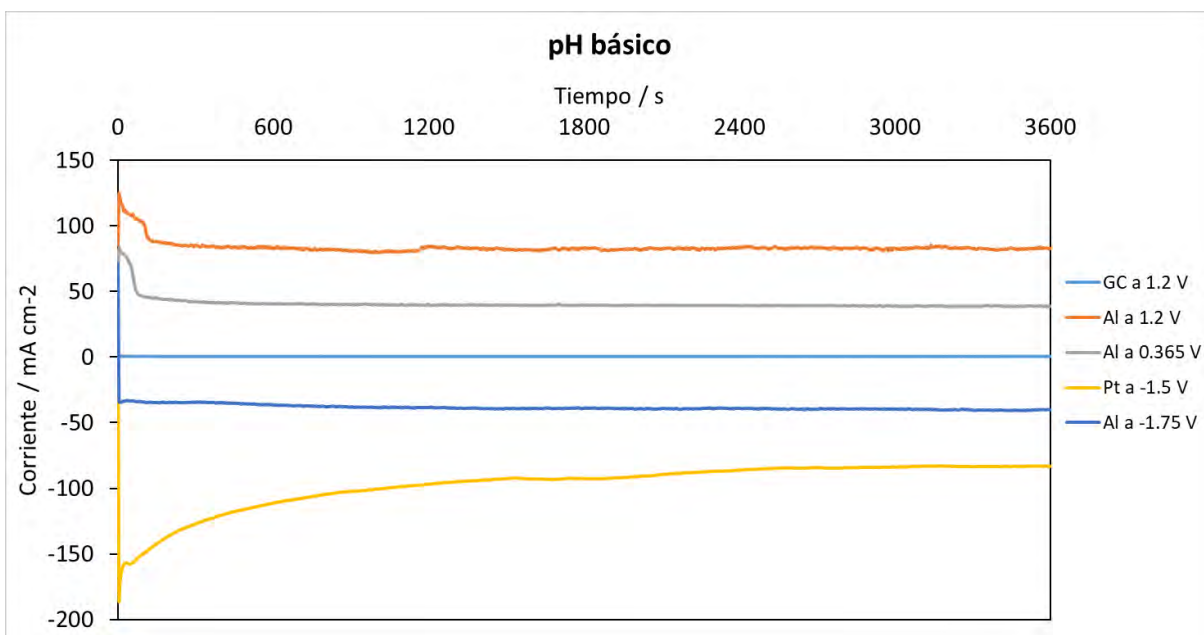


Figura 28. Transitorios potencioestáticos a pH básico.

Después de la imposición de potencial, los electrodos fueron inspeccionados visualmente para comprobar la existencia de alguna especie reducida; los resultados fueron nulos aun a un potencial de -1750 mV sobre electrodos de aluminio, por lo cual se considera que la relativa estabilidad de las corrientes es atribuida a la reacción de evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés) y oxígeno respectivas al potencial, debido a que durante la imposición es posible apreciar el burbujeo generado debido a la generación de gases. El comportamiento del aluminio en potenciales catódicos puede ser explicado a partir de su disolución previa a la imposición de la perturbación ya que inmediatamente después, el aluminio que ha pasado a la solución en forma iónica es reducido y éste es agotado en la zona cercana al electrodo, lo que genera la disminución gradual de la corriente.

4.1.1.1 Medio ácido

En la imagen 29 se muestran los transitorios potencioestáticos de las pruebas llevadas a cabo en un pH ácido ajustado a 3.6 a partir de hidróxido de sodio.

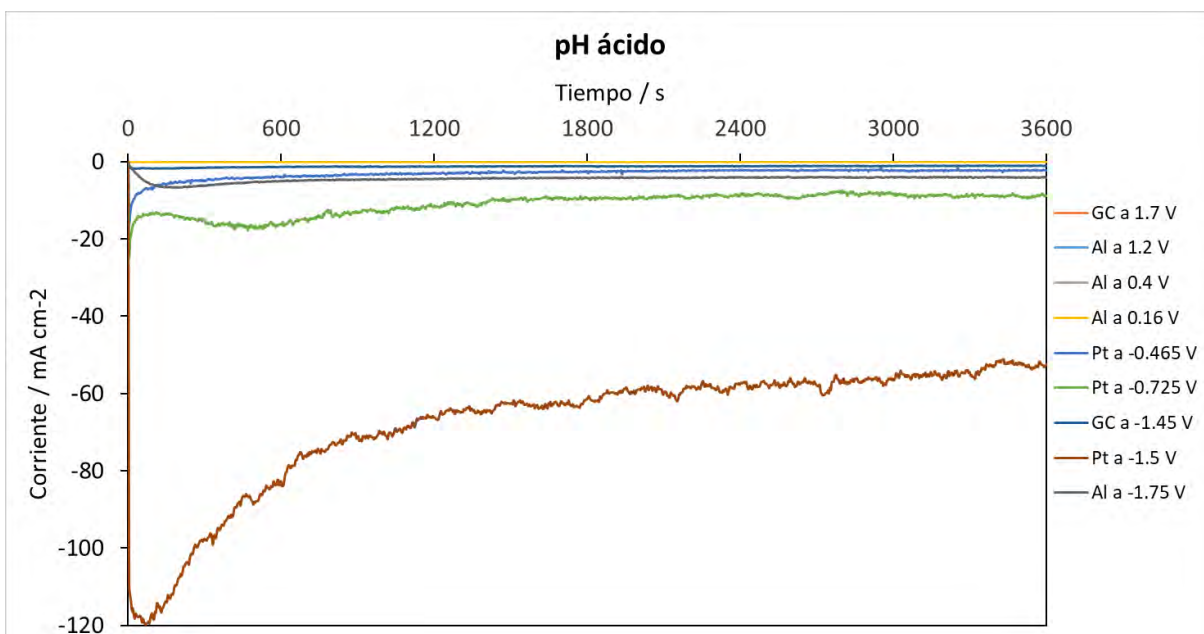


Figura 29. Transitorios potencioestáticos a pH ácido.

Como es posible apreciarlo, la corriente generada por el electrodo de platino a un potencial de -1500 mV alcanza valores de densidad de corriente sumamente altos de hasta 120 mA/cm^2 , la cual comienza a descender drásticamente en los primeros 800 segundos y gradualmente durante el resto del experimento. Además, es posible apreciar el burbujeo generado por la reacción de evolución de hidrógeno para la cual, es característico del platino su capacidad catalítica [38] y debido a esto es que se atribuyen los altos valores en la corriente para ambas pruebas (-1500 y -725 mV). Sin embargo, también es evidente la generación de una especie blanca insoluble a la cual se le atribuye una baja conductividad eléctrica debido a su formación que satura la superficie y provoca disminución de la corriente catódica. La prueba llevada a cabo a un potencial de -725 mV presenta un comportamiento diferente, el cual es atribuido a las diferentes condiciones energéticas proporcionadas por el potencial que promueve

una menor transformación de especie insoluble, por lo que la superficie prácticamente no es modificada y la corriente se mantiene mucho más estable.

En la Figura 30 se muestra la zona ampliada para los transitorios potencioestáticos en un intervalo de corrientes de 1 a -7 mA/cm^2 .

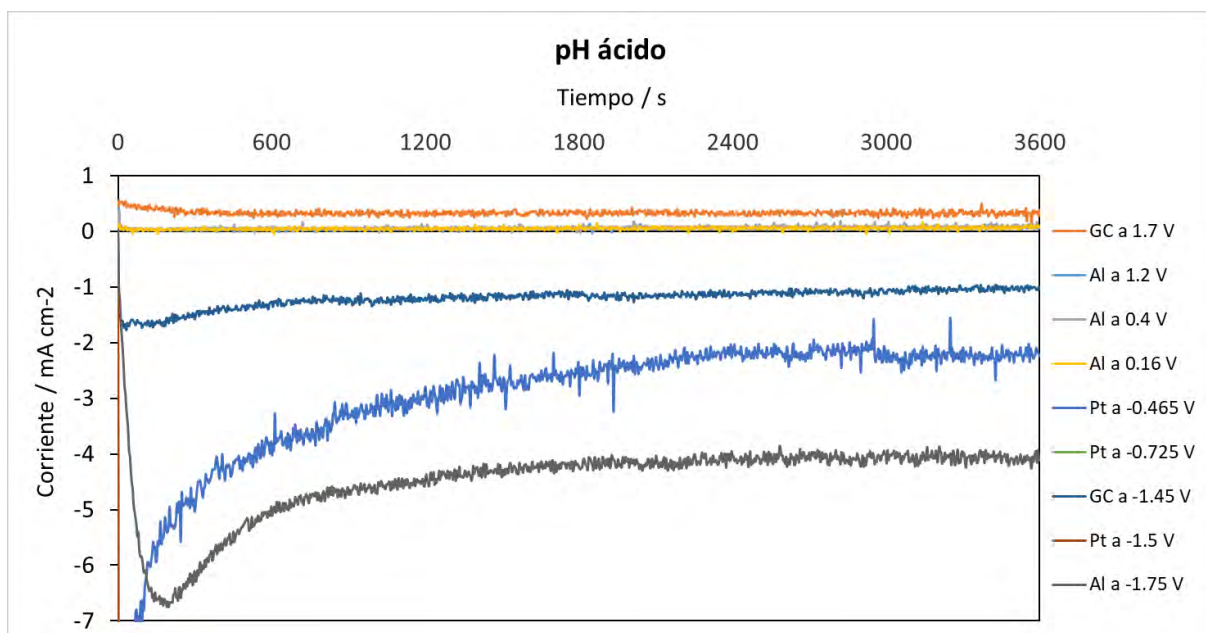


Figura 30. Ampliación de los transitorios potencioestáticos a pH ácido.

Las corrientes pertenecientes a los electrodos de platino (-465 mV) y aluminio (-1750 mV) presentan un comportamiento un tanto similar, el cual puede asociarse a la descripción del platino a mayores potenciales; sin embargo, el análisis visual de los depósitos al electrodo demostró una mayor cantidad de especie insoluble generada sobre la superficie de aluminio; además de presentar una mayor adherencia sobre la superficie en comparación con el platino.

Las pruebas correspondientes a carbón vítreo (-1450 y 1700 mV) y aluminio (160,400 y 1200 mV) no presentaron depósito alguno, además de que las corrientes registradas son muy pequeñas.

En la Tabla 8 se muestra un concentrado de las pruebas realizadas en ambos pH's.

Tabla 8. Resultados del estudio cronoamperométrico.

pH Básico			
Electrodo	Potencial (V)	Depósito	Observaciones
Platino	-1.5	No	-----
Aluminio	1.2	No	Disolución de electrodo
	0.365	No	Disolución de electrodo
	-1.75	No	Disolución de electrodo
Carbón Vítreo	1.2	No	-----
pH Ácido			
Platino	-0.465	No	-----
	-0.725	No	Solución turbia
	-1.5	Sí	Solución turbia con pequeño depósito
Aluminio	1.2	No	-----
	0.4	No	-----
	0.16	No	-----
	-1.75	Sí	Depósito blanco con buena adherencia
Carbón Vítreo	1.7	No	-----
	-1.45	No	-----

Sólo en los electrodos de platino y aluminio fue posible obtener un depósito de una especie compuesta por aluminio. La cantidad de depósito obtenida sobre el platino fue muy baja además de presentar una adherencia prácticamente nula, mientras que en el uso de aluminio como electrodo, estas características se vieron sumamente superadas.

Para poder estudiar con mayor detalle la especie generada sobre el electrodo de aluminio se realizaron experimentos a mayores tiempos de imposición, los respectivos transitorios potencioestáticos son presentados en la Figura 31.

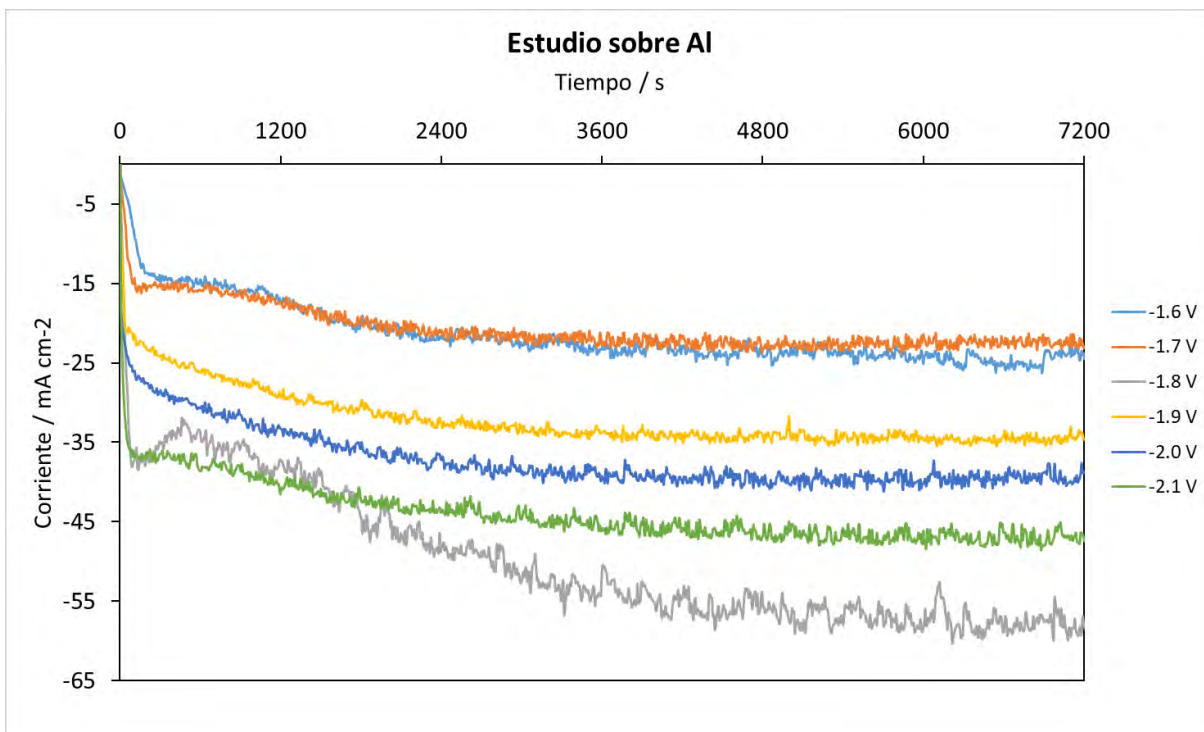


Figura 31. Transitorios potencioestáticos a pH ácido sobre electrodos de aluminio, intervalo de potenciales de -1.6 a -2.1 V.

Como se puede observar en la figura, conforme se incrementa el potencial de imposición también se incrementa la corriente registrada durante el experimento. En las pruebas realizadas a los potenciales de -1.6 y -1.7 V las corrientes presentan un comportamiento ligeramente diferente del cual se puede deducir que a estas condiciones no hay un cambio significativo en la cinética de las reacciones, a excepción de la prueba llevada a cabo a un potencial de -1.8 V donde se observa un comportamiento diferente en donde el incremento en la corriente es mucho mayor en comparación con la secuencia de experimentos, este incremento es atribuido principalmente a la reacción acoplada que conlleva la reducción del medio y que se encuentra favorecida cinéticamente a estas condiciones en contraposición a la reacción de la especie insoluble. Esto es sustentado a partir de que fue precisamente en este potencial en donde se generó una menor cantidad de especie depositada sobre el electrodo. En lo que respecta a las pruebas llevadas a -1.9, -2.0 y -2.1 V, las corrientes registradas permiten observar un mismo comportamiento, solo diferenciado

por el incremento de la corriente que es directamente proporcional al incremento del potencial aplicado.

4.3 Estudio electroquímico utilizando NH_4OH como agente alcalinizante

A partir de los análisis de DRX y MEB (mostrados en apartados posteriores), fue posible identificar la presencia de una especie de sulfato de sodio, con el fin de evitar dicha contaminación, se cambió el agente alcalinizante de hidróxido de sodio por hidróxido de amonio y se llevó a cabo un mismo estudio complementándolo con pruebas a CA, para esto, sólo se comprendieron los electrodos de aluminio.

4.3.1 Voltamperometría cíclica

En la Figura 32 se muestran los voltamperogramas obtenidos en ambas direcciones, tanto anódica como catódica, en un intervalo de potenciales establecido de 1.2 V a -2.5 V que se iniciaron y finalizaron en el OCP (450 ± 10 mV), a una velocidad de barrido de 15 mV/s.

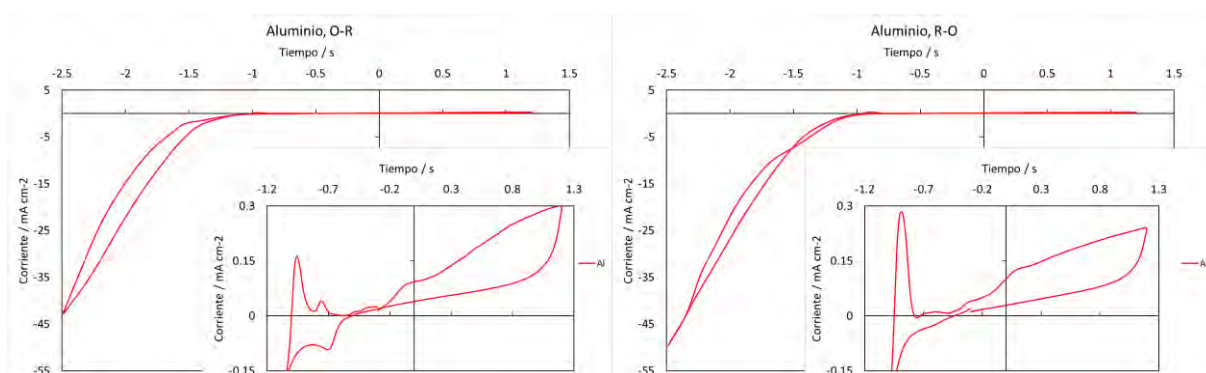


Figura 32. Estudio voltamperométrico con pH ajustado a partir de NH_4OH .

El estudio en un medio con hidróxido de amonio permitió observar un comportamiento un tanto similar al realizado en presencia de hidróxido de sodio, ya que, como es posible observar en la figura, los potenciales mayores a 150 mV permiten observar un

comportamiento similar al de la Figura 27 en relación al electrodo de aluminio. Como se estableció en lo anterior, este comportamiento es asociado a la pasivación de la superficie de aluminio metálico. La comparación de los voltamperogramas en ambas direcciones permite observar que los procesos de oxidación y reducción son muy similares en ambas direcciones. En ambos voltamperogramas se observa que el proceso de reducción próximo a los 45 mA/cm^2 es muy amplio, el cual inicia en aproximadamente a los -1000 mV y se mantiene hasta el punto de inversión catódico, mientras que el proceso de oxidación cercano a los 910 mV (ver recuadro ampliado en la Figura 32) es atribuido a la oxidación de la especie reducida. Estos procesos fueron asignados a la reducción y oxidación de aluminio depositado sobre el electrodo de trabajo. Sin embargo, se observa que ambas direcciones, tanto en reducción como en oxidación el valor de la corriente registrada es mayor cuando el sentido del barrido es hacia dirección catódica. Esto indica que se encuentra favorecido un mayor depósito de aluminio sobre el electrodo en dirección catódica ya que la superficie de aluminio metálico no se encuentra modificada por el proceso de pasivación registrado en potenciales de oxidación en el cual la corriente anódica se incrementa gradualmente. Es posible también observar un proceso reversible a potenciales de -700 y -760 mV (oxidación y reducción respectivamente). Sin embargo, a partir del diagrama de Eh-pH (Figura 25) no se observa especie alguna que se pudiera formar a estos potenciales por lo que se omitió su estudio además de que los potenciales de reducción del aluminio son mucho más catódicos ($>1600 \text{ mV}$) [39].

4.3.2 Cronoamperometría

Para realizar el estudio cronoamperométrico se seleccionó un intervalo de potenciales catódicos de -1.8 hasta -2.6 V , en la Figura 33 se observan los transitorios potencioestáticos que muestran el comportamiento de las corrientes con respecto a las diferentes condiciones energéticas impuestas.

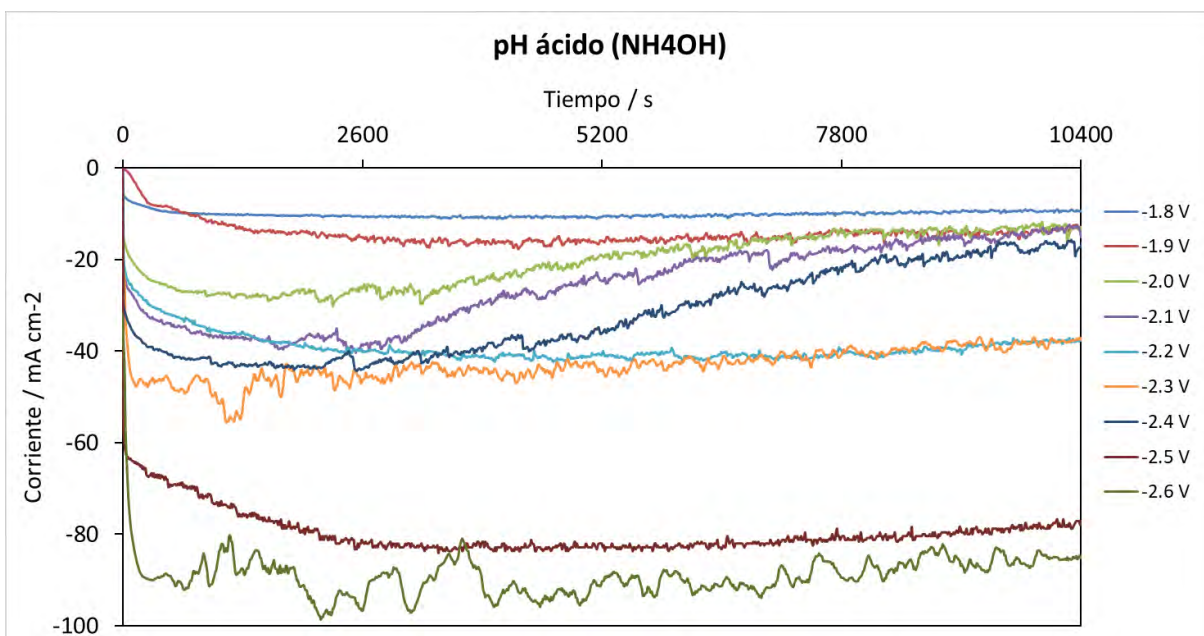


Figura 33. Transitorios potencioestáticos sobre electrodos de aluminio con NH_4OH .

Es posible apreciar un comportamiento un tanto similar para los potenciales de -1.8 y -1.9 V, casi sin cambio ya que a partir de los 2,600 segundos conservan una diferencia en sus corrientes de aproximadamente 5 mA/cm^2 . El comportamiento de la corriente correspondiente a los potenciales de -2.0, -2.1 y -2.4 V comienzan con altos valores catódicos y conforme transcurre la prueba éstos van disminuyendo gradualmente hasta alcanzar un valor aproximado entre ellas. Esta disminución en la corriente puede ser explicado a partir del hecho de que las especies de óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio se caracterizan entre otras cosas por su alta resistividad y al saturar la superficie del electrodo la corriente se encuentra también directamente disminuida. En los potenciales de -2.2 y -2.3 V, las corrientes presentan nuevamente un comportamiento muy estable, pero con una corriente catódica ligeramente mayor en los inicios de la imposición en comparación con los anteriores, sin embargo, se mantienen constantes con una ligera disminución durante toda la imposición. Esto podría explicar una menor cantidad de especie electrogenerada y una mayor fomentación de la reacción de evolución de hidrógeno. A partir de potenciales de -2.5 y -2.6, la corriente catódica presenta un incremento muy significativo, mientras la

corriente correspondiente al potencial de -2.5 V se mantiene estable, la correspondiente a -2.6 V evidencia una muy evidente inestabilidad atribuida a la formación de especie que es desprendida de la superficie debido a la evolución de hidrógeno y formada de nuevo en un constante ciclo.

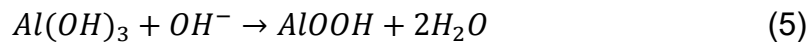
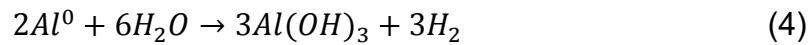
La Figura 34 muestra a la superficie de los electrodos de aluminio después de la imposición de los potenciales catódicos analizados. En los potenciales de -1.8 y -1.9 V se observa la generación de una especie depositada muy limitada ya que en primera instancia se puede decir que la condición energética permite la transformación de muy poca especie en comparación con sus sucesoras, mientras que para los potenciales de -2.0 a -2.4 V la presencia de un depósito se vuelve más evidente. A potenciales de -2.5 y -2.6 V , los electrodos presentaron una cantidad menor de depósito, lo cual en concordancia con el análisis de los transitorios potenciostáticos, permite concatenar el hecho de que la alta evolución de hidrógeno es favorecida en mayor medida a estas condiciones.



Figura 34. Depósitos obtenidos sobre electrodos de aluminio a CD.

Es importante mencionar que los depósitos que se observan sobre los electrodos presentan una especie de color blanco, lo cual puede ser atribuido a una especie de

aluminio de acuerdo con las reacciones 1-5 [24]. Por otro lado, la descomposición del agua también puede propiciar la formación de alguna especie, reacción 6 y 7 [33].



4.3.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

En la Figura 35 se muestra el diagrama de Nyquist obtenido a partir de una imposición de potencial de -2.1 V, el cual representa un proceso simple de transferencia de carga generalizado para toda la serie de experimentos. Para los potenciales bajos de -1.8 a -2.0 V, el circuito equivalente con el cual se realizó el ajuste, corresponde al de tipo $R_1 + Q_2/R_2$ en donde se observa la resistencia de la solución, el proceso capacitivo y la resistencia a la transferencia de carga. Mientras que para los potenciales de -2.1 a -2.4 V el circuito equivalente es del tipo $L_1 + R_1 + Q_2/R_2$ en donde es posible identificar un proceso inductivo a altas frecuencia el cual es representado por la componente L_1 . Dicha componente es atribuida a la impedancia generada por el equipo ya que se encuentra conectada en serie y se muestra en altas frecuencias [40].

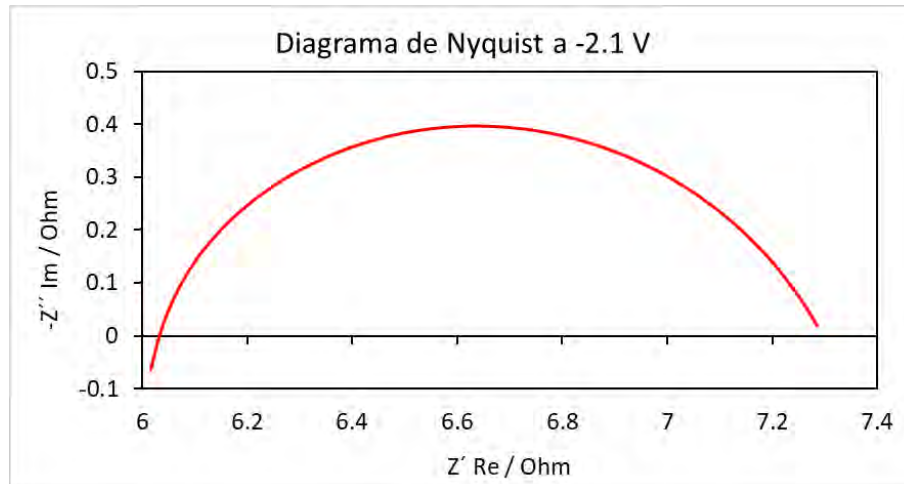


Figura 35. Diagrama de Nyquist correspondiente a la prueba de EIS a un potencial de imposición de -2.1 V.

En la Tabla 9 se muestran los valores determinados de cada una de las componentes de los circuitos equivalentes de cada prueba realizada a los respectivos potenciales de imposición. Los valores de las componentes fueron determinados a partir del método de Lavenberg-Marquardt [41].

Tabla 9. Valores de cada una de las componentes de los circuitos equivalentes.

Prueba (Volts)	Componentes del circuito equivalente				
	L_1 (H)	R_1 (Ω)	Q_2 (F)	a_2	R_2 (Ω)
-1.8	---	6.150	0.000139	0.771	4.809
-1.9	---	7.147	0.000155	0.773	3.563
-2.0	---	7.497	0.000294	0.745	2.362
-2.1	0.198×10^{-6}	6.318	0.000626	0.728	1.287
-2.2	0.224×10^{-6}	6.331	0.001010	0.707	0.992
-2.3	0.201×10^{-6}	6.920	0.001061	0.736	0.827
-2.4	0.248×10^{-6}	6.030	0.001143	0.787	0.552

En la Figura 36 se presentan los gráficos correspondientes a la resistencia a la transferencia de carga y a la capacitancia contra el potencial. En ambos gráficos es posible observar un comportamiento un tanto peculiar. Con respecto a la transferencia de carga; la resistencia disminuye linealmente desde el potencial de -1.8 V hasta el de -2.1 V, en donde a partir del cual la pendiente presenta un cambio brusco, volviéndose minúsculo el valor de la pendiente para los potenciales de -2.2 y -2.3 V, y después comienza nuevamente a disminuir hacia -2.4 V. Un análisis teórico en principio indica que la resistencia debe disminuir conforme aumenta el potencial, de manera exponencial, ya que la resistencia a la transferencia de carga es inversamente proporcional a la rapidez con la cual se lleva a cabo la reacción y proporciona información acerca del mecanismo de reacción. El comportamiento que presenta la capacitancia con respecto a la resistencia es muy similar ya que ésta representa la distribución de las cargas con respecto a la interface. De esto se podría deducir un cambio en el mecanismo de reacción a estos potenciales lo que estaría en función de la formación de la especie en el electrodo. Esto claro, son sólo conjeturas ya que para poder conocer y saber más acerca del mecanismo de reacción es necesario realizar un estudio mucho más detallado que en el presente trabajo no se llevara a cabo.

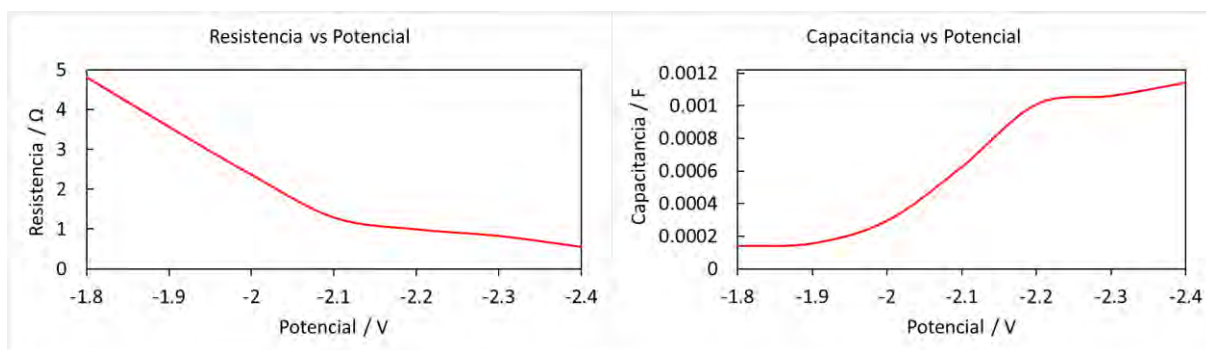


Figura 36. Gráficos obtenidos a partir de los valores de las componentes de los circuitos equivalentes determinados.

4.3.4 Barrido potencioestático (FRA)

Con el fin de conocer la influencia del uso de CA sobre los depósitos generados, fueron llevadas a cabo pruebas a un potencial de imposición de -2.3 V con 4 distintas frecuencias: 1, 5, 10 y 20 kHz con tiempos de imposición de 14, 400 segundos para generar suficiente especie y ser caracterizadas.

En la Figura 37 se muestran los electrodos correspondientes a las pruebas de CD y CA a 10 y 20 KHz con una amplitud de 50 mV. Como se vuelve evidente en la imagen, a una escala macroscópica no existe gran diferencia entre los depósitos obtenidos en cada una de las pruebas.

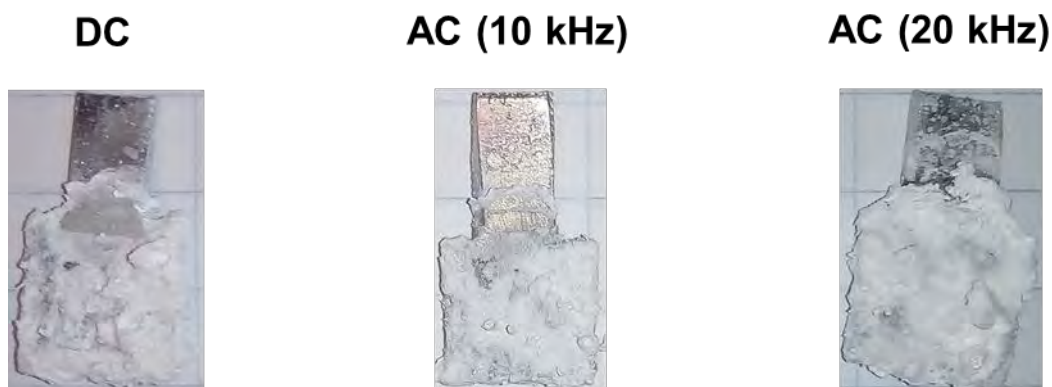


Figura 37. Comparativo de los depósitos obtenidos sobre electrodos de aluminio a potencial impuesto de -2.3 V .

4.4 Análisis Termogravimétrico

La Figura 38 muestra los perfiles de ATG y TGD (derivada) de las muestras procedentes de los depósitos obtenidos electroquímicamente con CD y CA, así como del precipitado generado a CA. Los perfiles resultan ser muy similares para los depósitos (Figura 38 A y B), en los que es posible observar que la deshidratación total se manifiesta en etapas consecutivas con puntos de inflexión no muy bien definidos. El porcentaje de masa perdido desde la temperatura ambiente hasta los 1300 °C varía según las condiciones de obtención del polvo. El porcentaje en peso de las muestras al final del análisis se encuentra en 48.36% y 62.50% para los depósitos a CD y CA (respectivamente) y de 52.02% para el precipitado. Para una bayerita que se

transforma completamente a alúmina alfa, de acuerdo a los cálculos, debe de perder un 34.61 % en peso, por lo cual, con base en el autor Isabel Padilla; la especie de aluminio es fuertemente dependiente de la fuente de aluminio (que para este caso proviene de los desechos de aluminio) y las condiciones de síntesis, por lo que el producto tiende a retener mayor cantidad de agua que modifica el porcentaje de masa perdida [42].

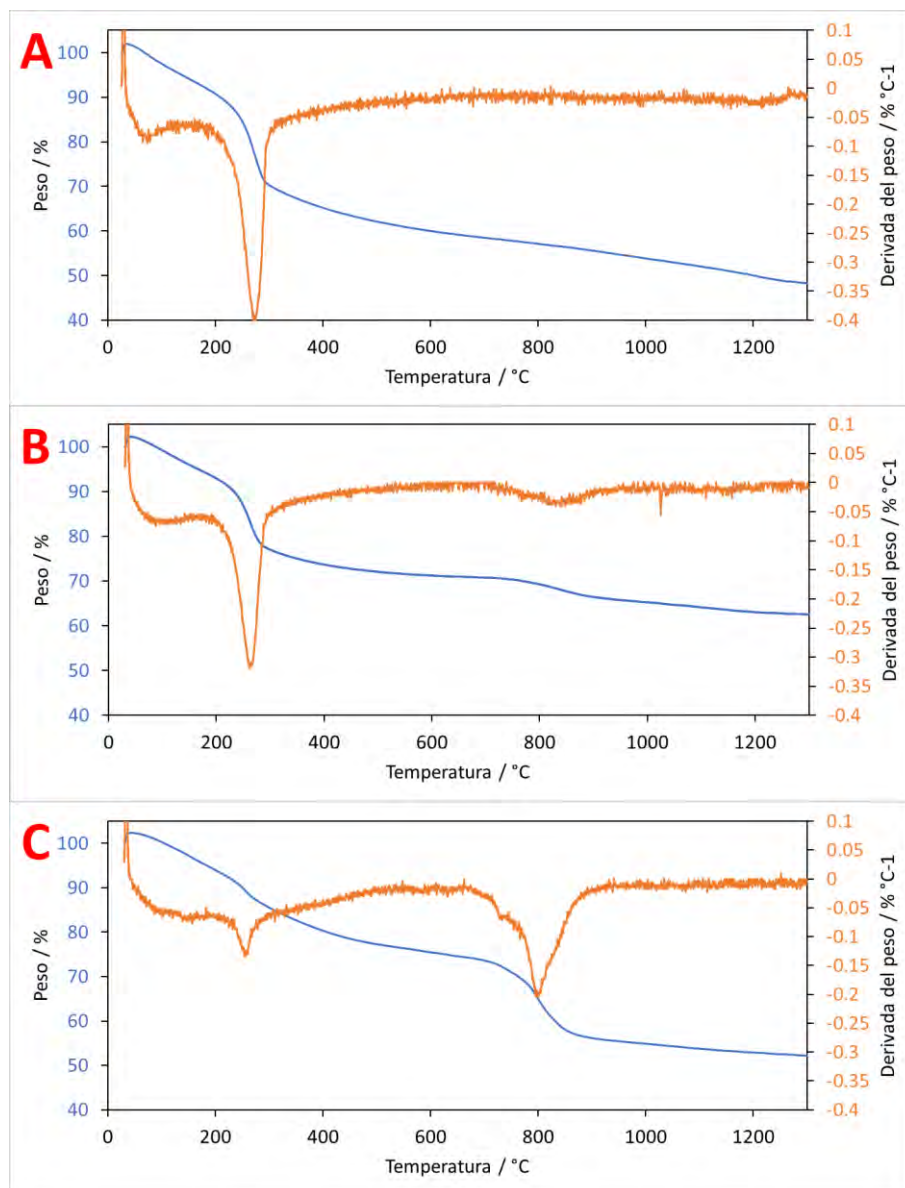


Figura 38. Termogramas obtenidos de las pruebas realizadas a un potencial de -2.3 V. A) Depósito a CD, B) Depósito a CA con 20 kHz y C) Precipitado a CA con 20 kHz.

Las curvas mostraron tres regiones de pérdida de masa. La primera entre 40 y 180 °C, con valores de entre el 6 y 12% para los depósitos sobre los electrodos, mientras que para el precipitado fue del 5%, que está relacionado con la evaporación del agua adsorbida físicamente en el sólido [24]. La pérdida de masa (alrededor del 15%) que es posible observar mejor por los picos de TGD en el intervalo de 200 a 300 °C, proviene de la liberación de agua quimisorbida y que puede ser interpretada como una pauta para la obtención de los polimorfos de alúminas de transición [$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$] [43]. La tercera región corresponde a un pico entre 680 y 900 °C que puede ser asociado con la pérdida de agua de hidratación retenida debido a la naturaleza de la muestra, como factores del origen de la materia prima o el método de síntesis [42].

4.5 Tratamiento térmico de las muestras

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de la caracterización por DRX y MEB mostrados en la sección precedente a esta, las muestras fueron calcinadas para la obtención de la alúmina en su forma metaestable alfa. La Tabla 10 muestra la relación de pesos antes y después del proceso de calcinación.

Tabla 10. Diferencia de pesos después de la calcinación a 1200 °C.

Etapa	Peso (g)		
	Depósito a CD	Depósito a CA	Precipitado
Crisol	4.3630	6.1664	6.7430
Crisol más muestra	4.4156	6.2565	6.8579
Muestra	0.0526	0.0901	0.1149
Muestra calcinada	0.0281	0.0543	0.0558
% en peso	53.42	60.26	48.56

Como es posible observar, los porcentajes en peso de los polvos calcinados difieren del 65.39 % teórico resultante de la transformación de bayerita a alfa alúmina, lo cual indica, como fue previsto en la sección anterior, que la fuente de aluminio, así como el proceso de síntesis influyen fuertemente en el grado de hidratación del material.

4.6 Difracción de Rayos X

4.6.1 Depósitos obtenidos con $NaOH$ como agente alcalinizante a CD

En la Figura 39 se muestran los patrones de difracción de rayos X correspondientes a los polvos obtenidos a partir de los depósitos sobre los electrodos durante el estudio cronoamperométrico.

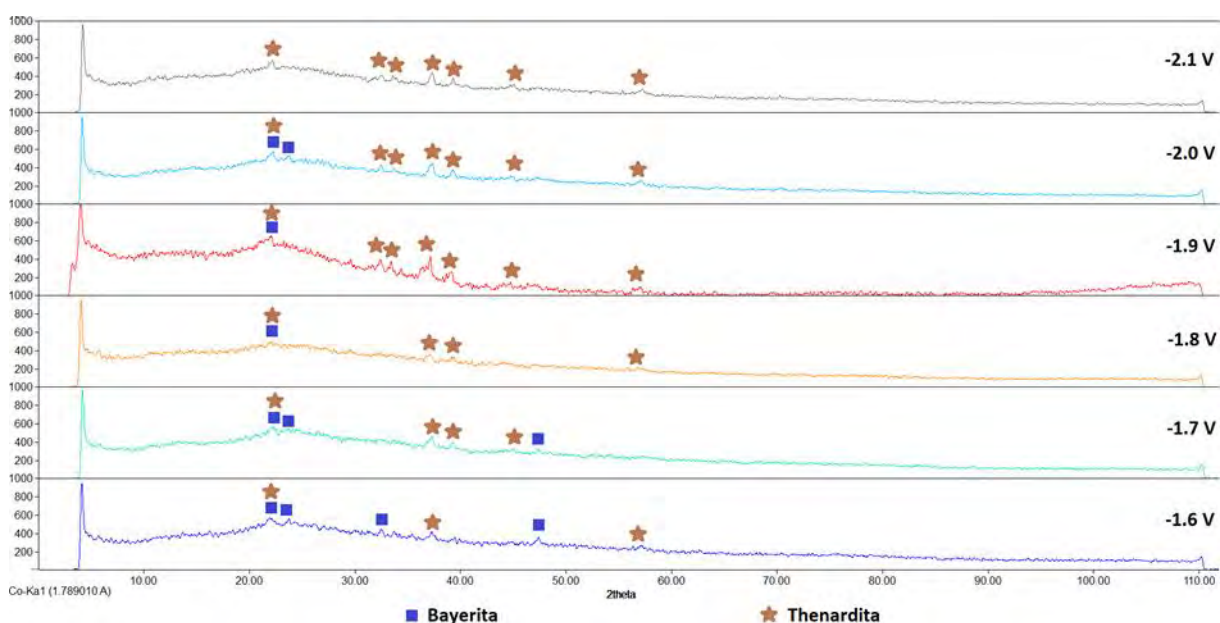


Figura 39. Difractogramas de los depósitos obtenidos sobre electrodos de aluminio en un medio ácido ajustado a partir de $NaOH$.

Como es posible apreciar en la imagen, el polvo corresponde principalmente a una matriz amorfa de la cual es posible discernir la presencia de dos fases diferentes. En primera instancia se identificó el patrón de una especie de aluminio, identificada como

un trihidróxido de aluminio o alúmina trihidratada como es posible encontrarla en la literatura [6] la cual corresponde a Bayerita de fórmula $Al(OH)_3$, la cual es prominente a bajos potenciales y es identificada por sus principales señales emplazadas en los ángulos 21.88° , 23.61° y 47.58° (2θ) con la ficha 96-100-0062. De la misma manera es posible identificar otra especie cuya presencia se vuelve más evidente conforme los potenciales se vuelven más catódicos. Los principales picos son identificados en los ángulos 22.12° , 37.45° , 39.48° y 57.31° (2θ), y el patrón con el cual se identificó el difractograma pertenece a una especie de sulfato de sodio (Na_2SO_4) conocida comúnmente como Thenardita.

Como es posible deducir, la condición energética dependiente del potencial genera a mayores potenciales la formación de la especie de thenardita, mientras que a menores potenciales (de -1.7 V) se puede encontrar la especie de hidróxido de aluminio. De acuerdo al análisis termodinámico llevado a cabo previo al estudio electroquímico, no se identificó ninguna posible formación de especie de sulfato, por lo cual la formación de esta es atribuida a el cambio de pH interfacial derivado de los altos potenciales catódicos impuestos, ya que, durante la reacción de depósito del material también se lleva a cabo la reacción de evolución de hidrógeno, la cual hidroliza el agua para formar hidrógeno gaseoso e iones hidroxilo, $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ [44].

4.6.2 Depósitos y precipitados obtenidos con NH_4OH como agente alcalinizante a CD

La Figura 40 muestra los difractogramas obtenidos por DRX de los depósitos generados de toda la secuencia de experimentos sobre los electrodos de aluminio a CD (de -1.8 a -2.6 V). Las lecturas realizadas sobre las pruebas correspondientes a los potenciales menos catódicos (-1.8 y -1.9 V) sólo permitieron identificar el sustrato que corresponde a el patrón característico del aluminio fichado con el PDF: 96-431-3218. Como se observó en la Figura 33, los potenciales de -2.0 , -2.1 y -2.4 V mostraron ciertas similitudes, a lo cual el análisis por difracción permitió dilucidar su comportamiento a partir de la formación de una especie de aluminio correspondiente a un trihidróxido de aluminio conocido como Bayerita, en similitud con el uso de $NaOH$

como agente alcalinizante. Sin embargo, es posible asegurar que el uso de NH_4OH favorece a mayor medida el grado de cristalinidad obtenido en los depósitos.

Los potenciales más catódicos de -2.5 y -2.6 V, tanto como los de -2.2 y -2.3 V muestran la presencia de un depósito coincidente de bayerita, sin embargo, también es posible observar la señal característica del aluminio proveniente del portamuestras (aluminio). El análisis macroscópico y por DRX parece indicar los potenciales a los cuales es favorecida mayormente (ya que se encuentra como reacción acoplada en todos los potenciales) la reacción de evolución de hidrógeno, la cual prevalece sobre la formación de la bayerita.

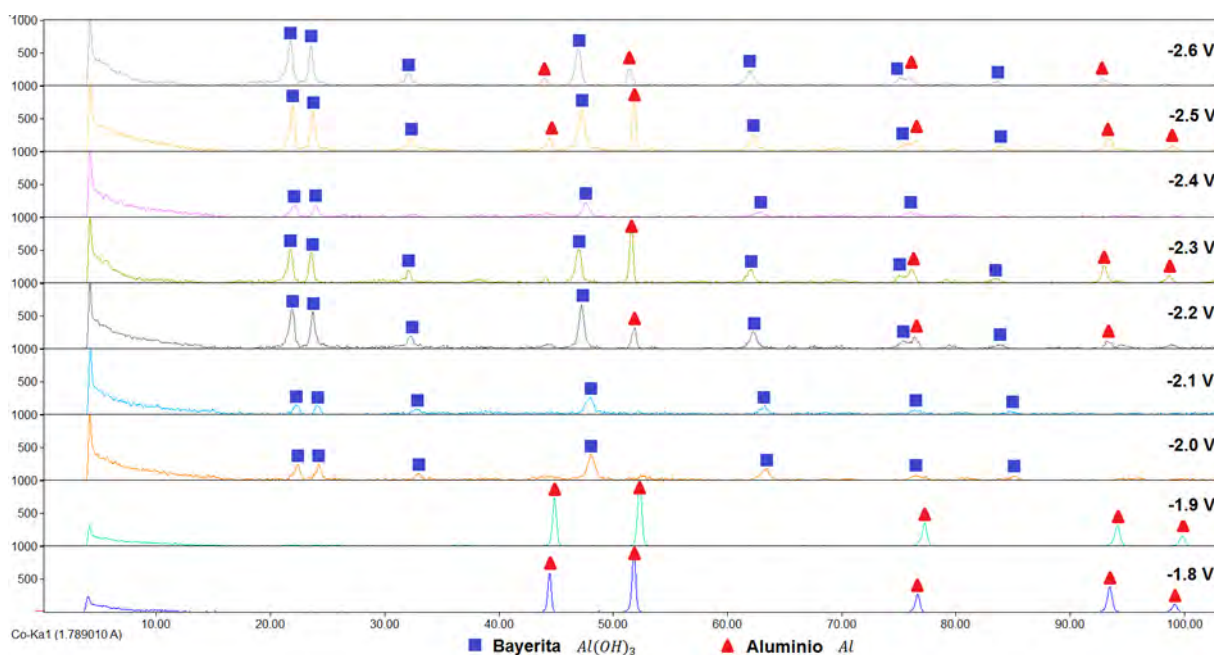


Figura 40. Difractogramas obtenidos de los depósitos generados sobre electrodos de aluminio con CD a diferentes potenciales de imposición.

Al tiempo en el que es mantenida el potencial sobre el electrodo y se deposita la especie sobre él, también es generada una especie sólida en la solución la cual precipita a la brevedad. En la Figura 41 se muestran los patrones de difracción obtenidos de los polvos precipitados en la solución.

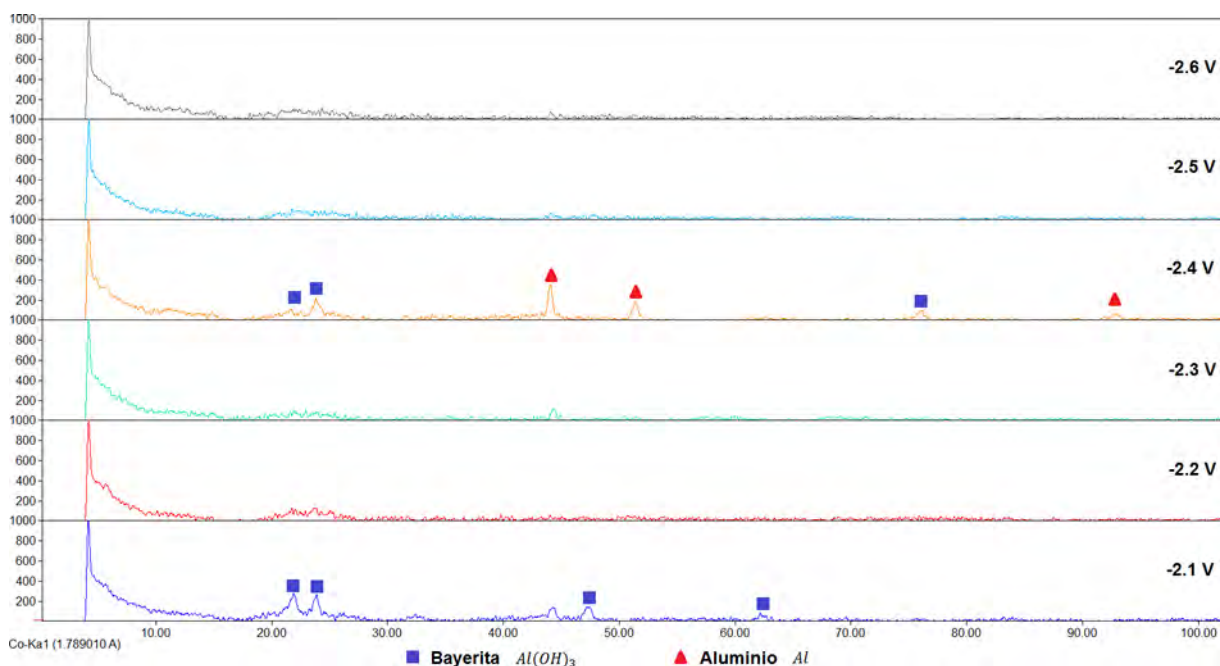


Figura 41. Difractogramas obtenidos de los precipitados generados durante la imposición del potencial a CD.

Como es posible observar, estos polvos pertenecen a una fase amorfa de bayerita ya que las señales no se encuentran bien definidas. La aparición de este material es atribuida a un subproducto formado a partir de la reacción de evolución de hidrógeno, ya que al hidrolizar el agua se generan iones hidroxilo y éstos a su vez modifican el pH interfacial de la solución, de acuerdo a la Figura 24, se encuentra en las condiciones necesarias para que se pase de aluminio iónico a hidróxido de aluminio.

Los potenciales menos catódicos de -1.8, -1.9 y -2.0 V no generaron suficiente especie como para poder ser analizada por DRX.

4.6.3 Depósitos y precipitados obtenidos con NH_4OH como agente alcalinizante a CA

Los difractogramas correspondientes a los depósitos generados por CA son mostrados en la Figura 42. Como se observa, los depósitos obtenidos pertenecen de igual manera a la especie de Bayerita encontrada a CD identificada en el uso de ambos alcalinizantes; sin embargo, es posible observar en términos generales que el uso de

CA permite obtener un depósito con un arreglo cristalino todavía mejor definido en contra posición con CD, ya que las señales características del depósito se encuentran mejor definidas. De la misma manera, entre mayor es la frecuencia de la perturbación sinusoidal con la cual es impuesto el potencial, mayor es el grado de cristalización del material ya que su patrón de difracción se encuentra mejor definido.

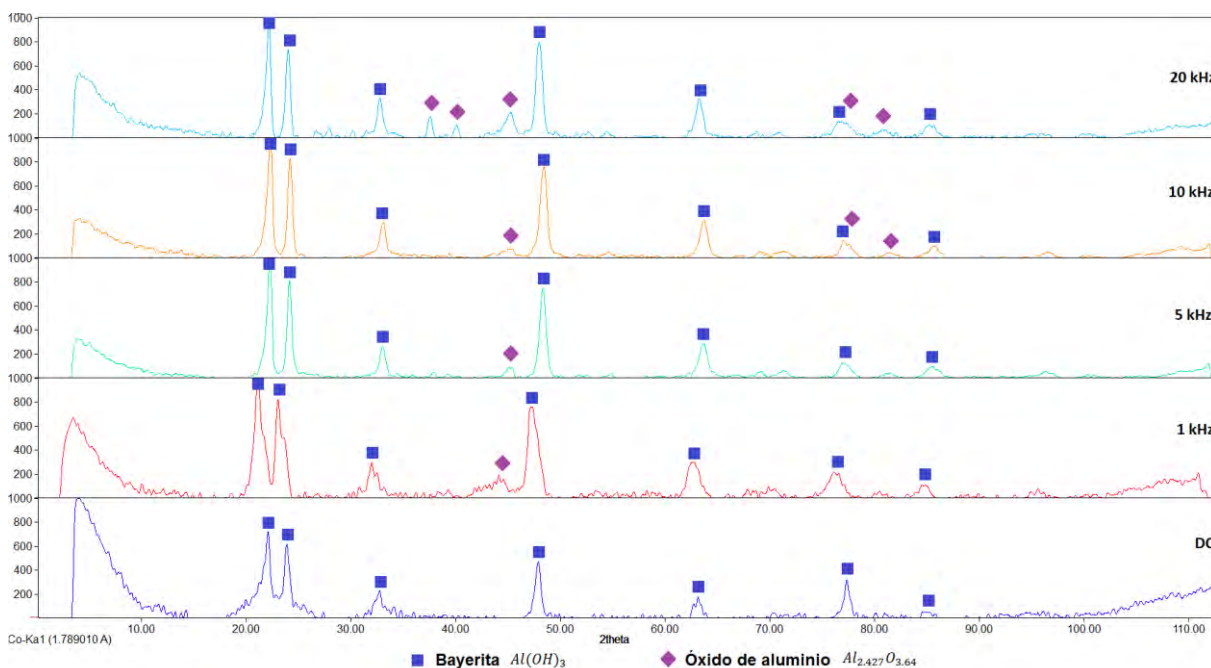


Figura 42. Difractogramas de los depósitos obtenidos a un potencial impuesto de -2.3 V con CD y alterna a 1, 5, 10 y 20 kHz.

Del uso de CA a diferentes frecuencias también es posible dilucidar un efecto aún más relevante sobre esta secuencia de experimentos, y es el hecho de que las altas frecuencias, para este caso en particular, permiten la obtención de una segunda especie depositada que comienza a generarse y mostrar mayor presencia con una frecuencia de 20 kHz. Esta especie presenta sus señales más prominentes en los ángulos 37.6 , 40.06 , 45.22 (2θ) y fue identificada como una especie exigua de oxígeno ($Al_{2.427}O_{3.64}$) con la ficha PDF: 96-2107303.

Los polvos generados por precipitación también fueron analizados (Figura 43) para identificar si estos presentaban alguna similitud con los depósitos.

A partir de estos resultados es corroborable su procedencia meramente química ya que presentan también un amorfismo característico del precipitado generado químicamente a CD y analizado también por DRX. En lo que respecta a las señales sobresalientes de bayerita en las pruebas, estas son atribuidas a material que se desprende de los depósitos generados en la superficie del electrodo debido a la saturación o propiamente a la reacción de evolución de hidrógeno.

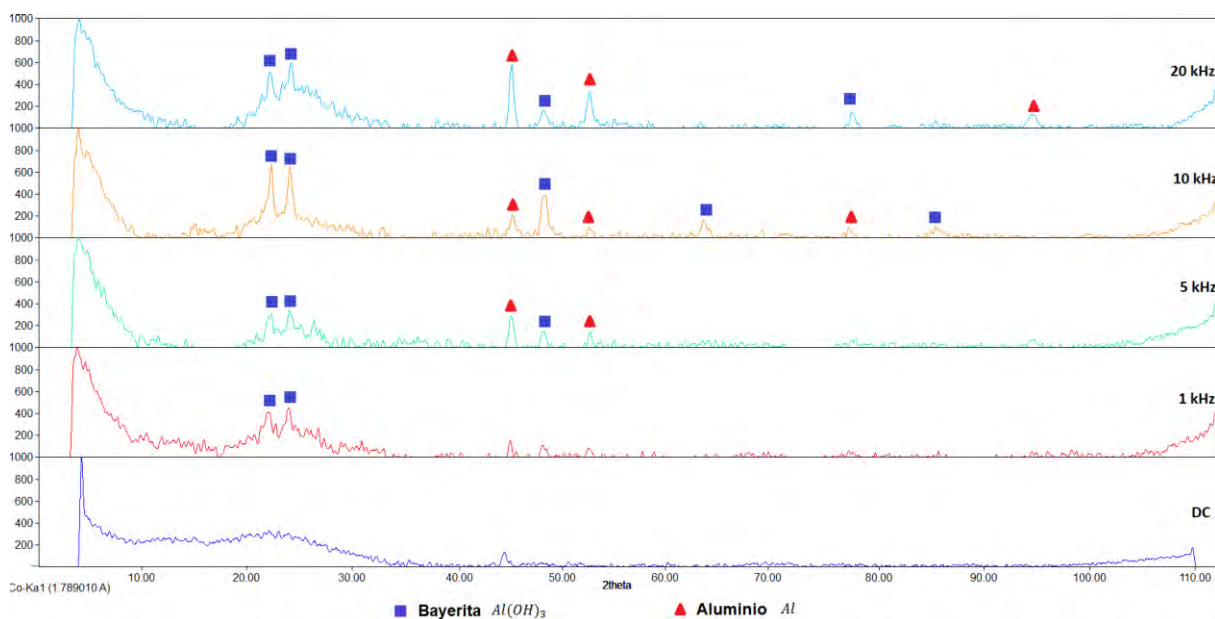


Figura 43. Difractogramas de los precipitados obtenidos a un potencial impuesto de -2.3 V con CD y CA a 1, 5, 10 y 20 kHz.

La presencia de aluminio en el patrón de difracción es atribuida a la escasez de la muestra cuyo efecto repercute de esta manera al no cubrir completamente el portamuestras de aluminio.

4.6.4 Precipitado y depósitos obtenidos por CD y CA después de la calcinación a 1200 °C

La Figura 44 muestra los difractogramas de las muestras calcinadas a 1200 °C. También fue incluido el patrón de difracción obtenido de una alúmina de grado comercial (alfa alúmina BCR-170, Aldrich). Como es posible observar, las muestras

correspondientes a CD y al precipitado resultante en el uso de CA presentan una completa transformación de bayerita a alúmina alfa cuyas señales son identificadas en los grados 30.09, 41.50, 44.59, 51.32, 62.54, 68.70, 73.51, 80.02, 82.16, 93.72, 98.72, 103.81, 106.64 y 110.66 (2θ) con la ficha PDF 96-900-9678 (Esto para el difractograma correspondiente al precipitado “-2.3 V, P”). Sin embargo, el difractograma correspondiente a la prueba “-2.3 V, 20 kHz” presenta señales en los ángulos 18.86, 37.64, 38.80, 47.22 y 54.52 (2θ) asociadas a una alúmina de transición $\theta - Al_2O_3$ identificada con la ficha PDF 96-120-0006.

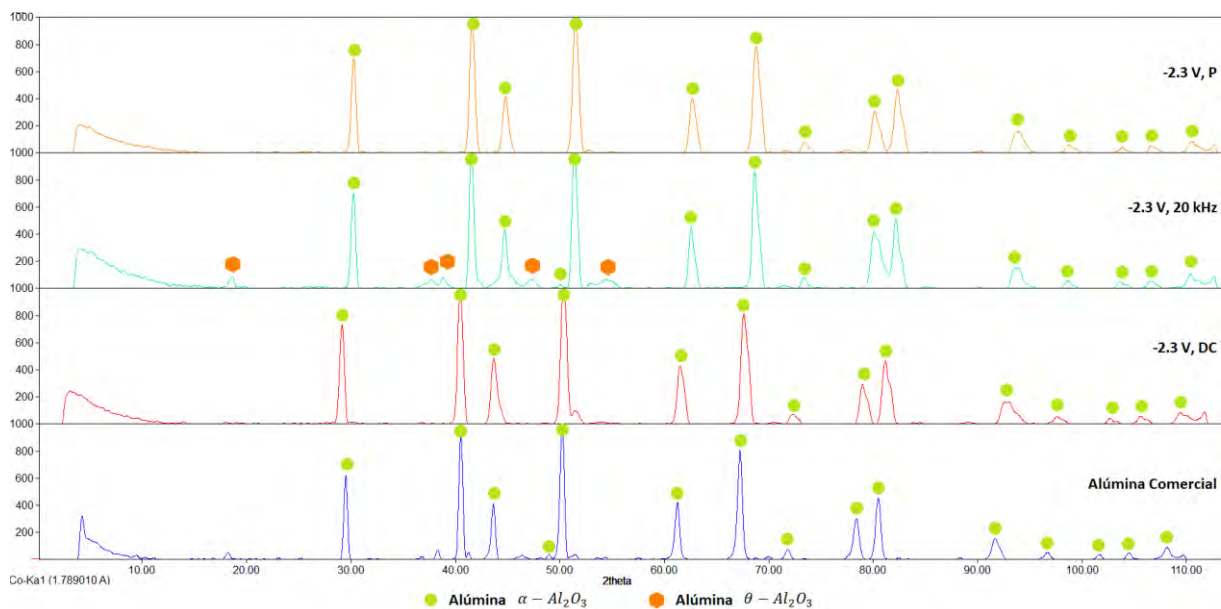


Figura 44. Difractogramas de las muestras calcinadas a 1200 °C.

La presencia de esta fase de transición puede estar asociada a la alúmina con deficiencia de oxígeno identificada en la Figura 42 cuyo patrón es muy similar al de la teta alúmina. De acuerdo a la bibliografía, la teta alúmina se presenta a partir de los 800 °C con un rango de estabilidad que supera los 1000 °C [6], lo cual puede indicar que debido al tiempo durante el cual fue calcinada la muestra no se alcanzó una transición de fase total. Los difractogramas correspondientes a las pruebas llevadas a cabo con CA muestran un desplazamiento de aproximadamente $1.16 \pm 0.03^\circ$ lo cual puede ser atribuible a una contracción de la celda unitaria debida al uso de CA.

Es posible identificar también que el patrón correspondiente a la alúmina comercial también presenta ciertas señales correspondientes a la teta alúmina ubicadas en los ángulos 18.86, 38.80, 47.22 y 54.52 (2θ).

4.7 Microscopía Electrónica de Barrido

4.7.1 Depósitos obtenidos con *NaOH* como agente alcalinizante a CD

Los depósitos obtenidos a partir de la imposición de los potenciales fueron analizados por MEB-EDS para conocer su topografía (Figura 45) y composición elemental semicuantitativa (Tabla 11).

En la micrografía correspondiente al potencial de -1.6 V se observa que a diferencia de las demás pruebas de -1.7 a -2.0 V, en donde es posible observar un depósito más sustancial con un menor grado de agrietamiento y una topografía completamente irregular en comparación con el resto de pruebas, en las cuales es posible observar características muy similares entre sí ya que los depósitos se encuentran presentes en forma de películas agrietadas, lo cual es conocido en la literatura como “spallation”, lo que es atribuido a la reacción de evolución de hidrógeno que es propiciada por los altos potenciales de deposición [32].

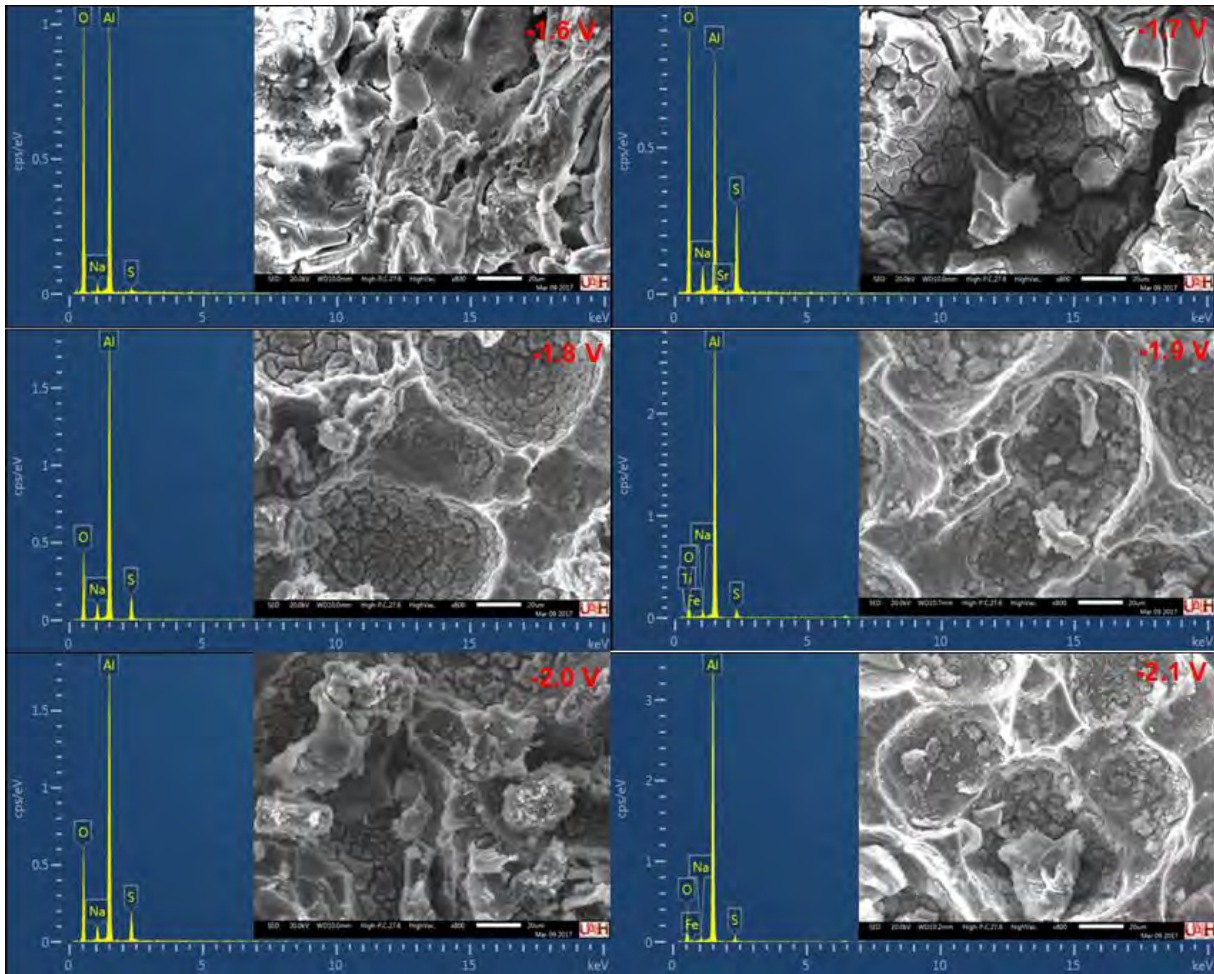
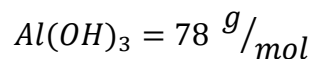


Figura 45. Morfología y análisis elemental semicuantitativo de los distintos depósitos obtenidos a diferentes potenciales.

En las micrografías correspondientes a los potenciales de -2.0 y -2.1 V es posible observar la presencia de partículas con diferente morfología precipitadas sobre los depósitos generados. Con base en los porcentajes de los elementos presentes en la muestra y el porcentaje en peso de las diferentes especies de aluminio, es posible identificar que el depósito obtenido a un potencial de -1.6 V pertenece a una especie de hidróxido de aluminio $[Al(OH)_3]$ con una mínima cantidad de impurezas de sodio y azufre que podría ser atribuida a una especie de sulfato de sodio.



$$\text{Al: } 27 \text{ g/mol} \left(\frac{100}{78 \text{ g/mol}} \right) = 34.62 \%$$

$$\text{O: } 48 \text{ g/mol} \left(\frac{100}{78 \text{ g/mol}} \right) = 61.54 \%$$

$$\text{H: } 3 \text{ g/mol} \left(\frac{100}{78 \text{ g/mol}} \right) = 3.84 \%$$

Tabla 11. Porcentajes de los elementos contenidos en los depósitos obtenidos.

Potencial	Porcentaje en peso				
	Al	O	S	Na	Fe
-1.6 V	34.2	63.4	0.8	1.6	0.0
-1.7 V	60.3	24.3	11.4	4.0	0.0
-1.8 V	51.5	37.8	6.9	3.8	0.0
-1.9 V	64.5	27.2	3.1	2.1	2.4
-2.0 V	46.2	43.0	7.3	3.5	0.0
-2.1 V	65.9	27.3	2.3	1.4	3.0

Como se puede identificar en la tabla anterior, los porcentajes de azufre y sodio aumentan considerablemente en algunos de las pruebas llevadas a cabo a mayores potenciales mientras que en otras el aumento es muy bajo. Esto puede ser explicado debido a que el análisis es localizado, sin embargo, se vuelve evidente que ente mayor potencial, es mayor la presencia de esta impureza.

4.7.2 Depósitos y precipitados obtenidos con NH_4OH como agente alcalinizante a CD

En la Figura 46 se muestra la caracterización por microscopía electrónica de barrido de las tres muestras obtenidas antes de la calcinación para la obtención de la fase alfa a 4, 000 aumentos y 25 kV. La Figura 46-A pertenece a los polvos provenientes del depósito generado con CD, como es posible observar, se observan partículas con crecimiento intergranular y con un alto grado de agregación con un distinguido tamaño de grano de entre 1 y 2 micras.

La Figura 46-B corresponde al depósito generado con CA a una frecuencia de 20 kHz, los polvos muestran una topografía más homogénea con forma cuasiesférica en contra posición con la muestra a CD además que esta no presenta un crecimiento intergranular y de igual manera muestran un mismo grado de segregación. En términos generales la muestra correspondiente al precipitado (Figura 46-C) presenta características muy similares ya que igualmente se encuentra con un alto nivel de agregación. Dicha morfología es sumamente dependiente de los precursores y los aditivos que llegan a ser utilizados durante el proceso de síntesis como lo demuestran los autores Sawyer [19] (Respectivamente) quienes obtienen morfologías muy similares a las aquí presentadas (esto en el uso de CA para este trabajo). Es claro resaltar que en este trabajo no se utilizó ningún tipo de aditivo a excepción de hidróxido de amonio para ajustar el pH.

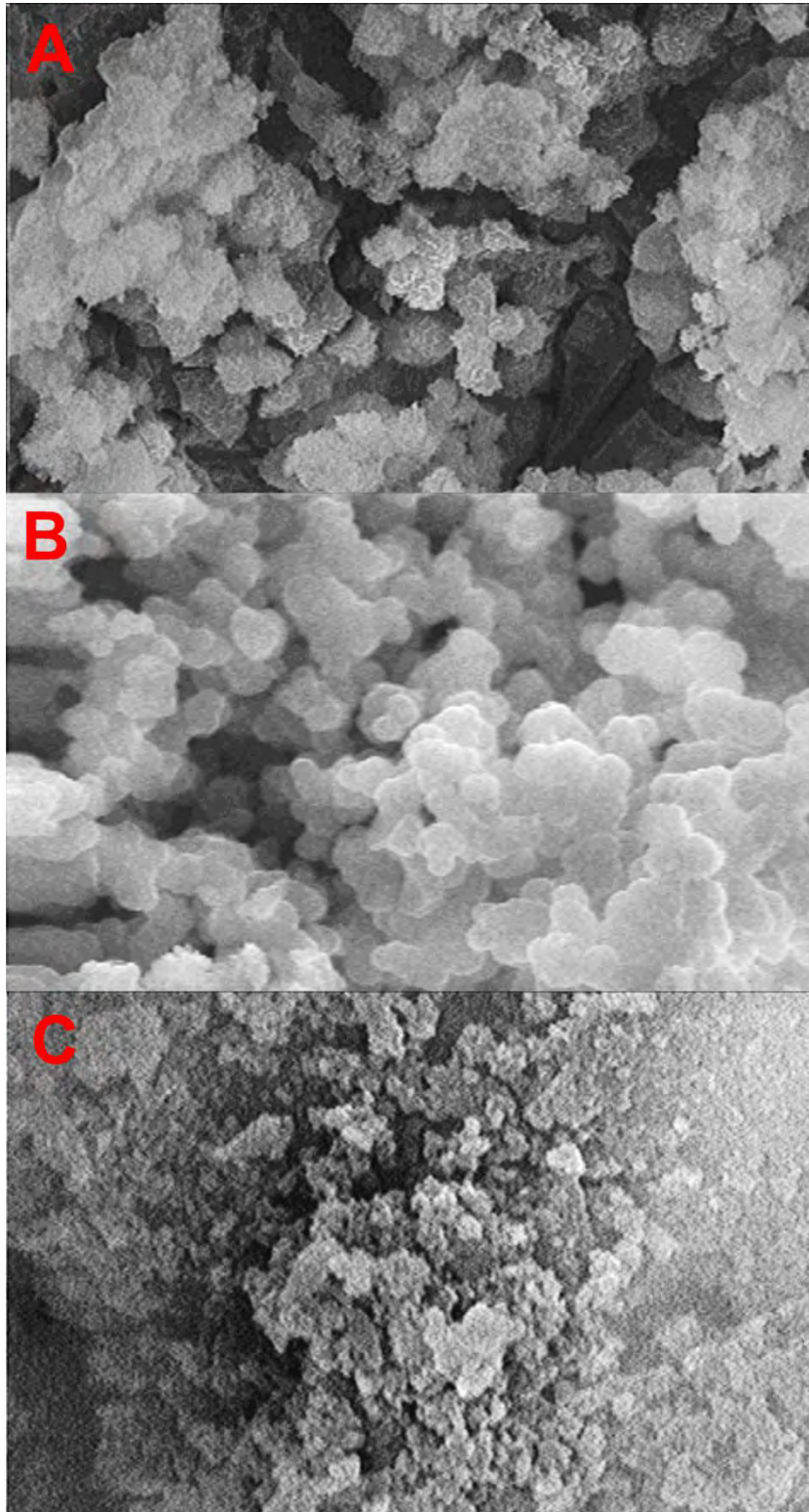


Figura 46. Micrografía de los polvos obtenidos sobre los electrodos a -2.3 V. A) Depósito a CD, B) depósito a CA con 20 kHz y C) precipitado a CA con 20kHz.

4.7.3 Precipitado y depósitos obtenidos por CD y CA después de la calcinación a 1200 °C

Las micrografías correspondientes a los polvos calcinados a 1200 °C se muestran en la Figura 47, en donde es posible observar agregados de partículas independientemente del método de obtención, ya sea por CD o CA. La morfología que presentan las muestras calcinadas no difiere en mayor medida de los precursores analizados antes del proceso de calcinación, con excepción de la muestra obtenida a CD, ya que no es observable un crecimiento intergranular en las partículas lo cual es atribuido a la temperatura de calcinación a la cual fue sometida, fomentando una topografía de las partículas mucho más homogénea y con bajo nivel de segregación [28].

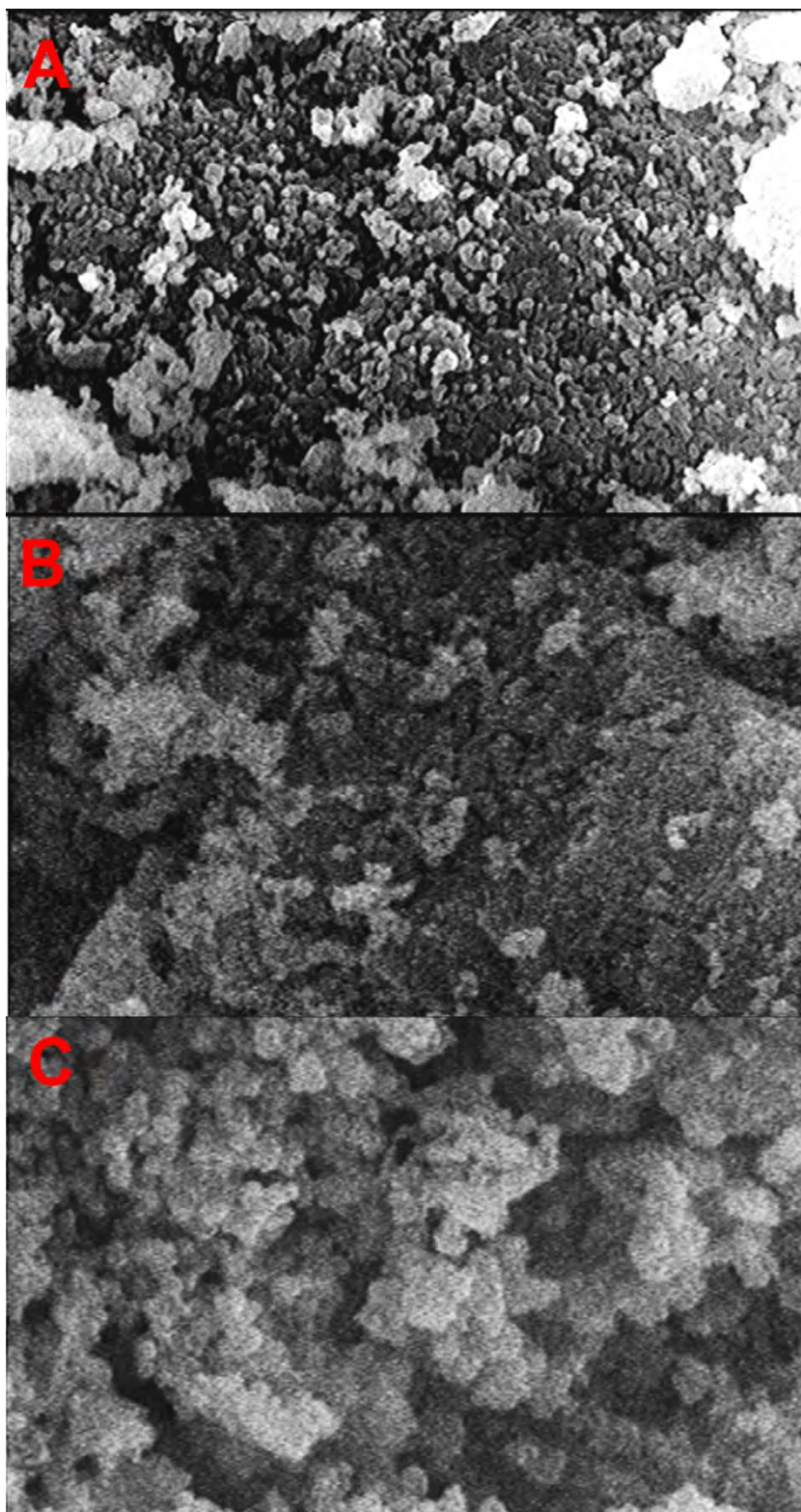


Figura 47. Micrografía de los polvos obtenidos sobre los electrodos a -2.3 V calcinados a 1200 °C. A) Depósito a CD, B) depósito a CA y C) precipitado a CA (20 kHz).

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se determinó un procedimiento para obtener fases precursoras en la preparación de polvos de $\alpha - Al_2O_3$ mediante electrosíntesis catódica empleando técnicas electroquímicas de corriente continua (CD) y de corriente alterna (CA) a partir de una solución de aluminio preparada con latas de aluminio desechadas; concluyendo:

- Es posible preparar una solución de aluminio con suficiente concentración y alta pureza a partir de latas de aluminio provenientes de la chatarra. Es decir, la solución obtenida se encontró libre de impurezas de Mn, Mg, Fe y con una mínima presencia Cu.
- Con el empleo de las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica, cronoamperometría, así como de impedancia electroquímica (EIS), se determinó el rango de potenciales para la electrosíntesis catódica y la obtención de los depósitos sobre electrodos de aluminio entre -2.3 y -2.4 V.
- El empleo de CD y CA permite la obtención de depósitos de bayerita con un mayor grado cristalino y una morfología de granos compactos (del orden de 1-3 μm). Es importante resaltar que el uso de CA en relación con un aumento de la frecuencia que va de 10 a 20 KHz permite la obtención de un depósito con mayor arreglo cristalino, de la misma manera resalta la identificación de una especie de un óxido de aluminio ($Al_{2.427}O_{3.64}$) en el uso de CA. Además, se obtuvo un precipitado en la solución con ambas corrientes (CD y CA) debido a la modificación del pH interfacial en el cátodo, correspondiente a bayerita amorfa.

- El uso de hidróxido de amonio en sustitución del hidróxido de sodio utilizado para el ajuste de pH de la solución de aluminio antes de la electrosíntesis permite la obtención de bayerita libre de impurezas de thenardita (Na_2SO_4).
- Mediante el análisis termogravimétrico (ATG/TGD) y el tratamiento térmico de calcinación, empleados para analizar el comportamiento térmico y la transformación de fase, se determinaron tres regiones de cambio en la fase, una transición de bayerita a $\eta - Al_2O_3$ en un rango de temperatura entre 290 y 300 °C, y posteriormente a $\alpha - Al_2O_3$ a una temperatura de 1100 °C.
- Con los análisis de DRX y MEB se determinó que la fase de $\alpha - Al_2O_3$ obtenida presenta una alta pureza (similar a la del estándar) con una morfología superficial con granos finos y aglomerados del orden de 1-10 μm .

Finalmente, estos resultados determinaron que la aplicación de un método electroquímico es una alternativa que puede ser altamente factible en la preparación de especies precursoras para la producción de polvos de $\alpha - Al_2O_3$ con alta pureza. También asegura el reciclaje de metales como el aluminio, el ahorro de energía y un proceso ecológico lo que en consecuencia significa una exploración más detallada.

ANEXOS

Diagramas de fracciones

La Figura 48 muestra las especies formadas a partir de la disolución de la lata de aluminio con la consideración de los diversos metales de aleación. Como es posible apreciar, los metales de Mn, Mg, Fe y parte del Cu permanecen sólidos durante la filtración y sólo una parte de la especie de Cu [$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$] permanece en la solución y es identificada durante el análisis por ICP.

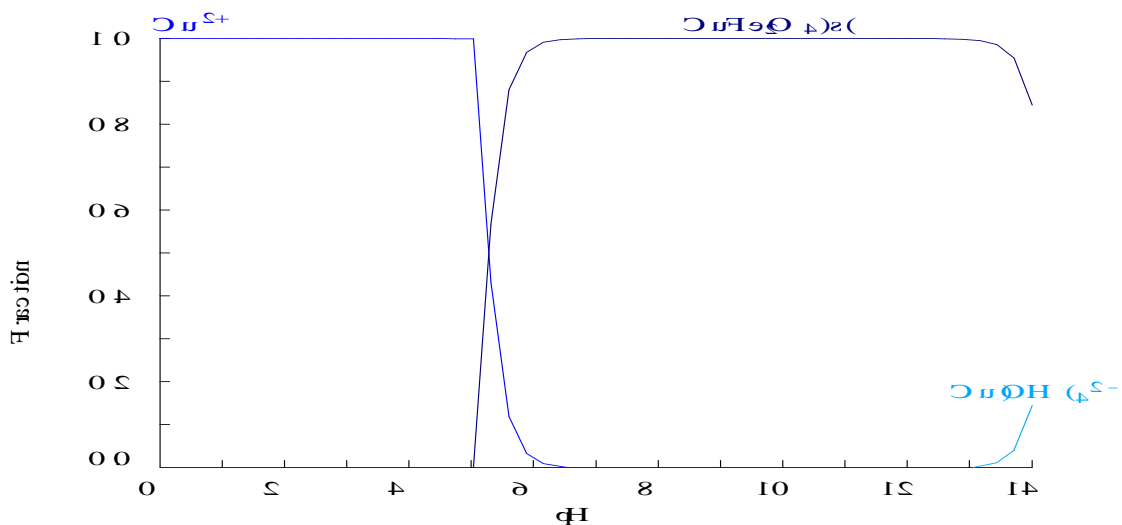


Figura 48 Diagrama de fracciones del Cu^{2+} en presencia de los demás componentes de aleación durante la lixiviación.

La Figura 49 muestra el diagrama de fracciones para el aluminio con el fin de identificar los valores de pH en los cuales es soluble e identificar la posible reversibilidad de los procesos de deposición.

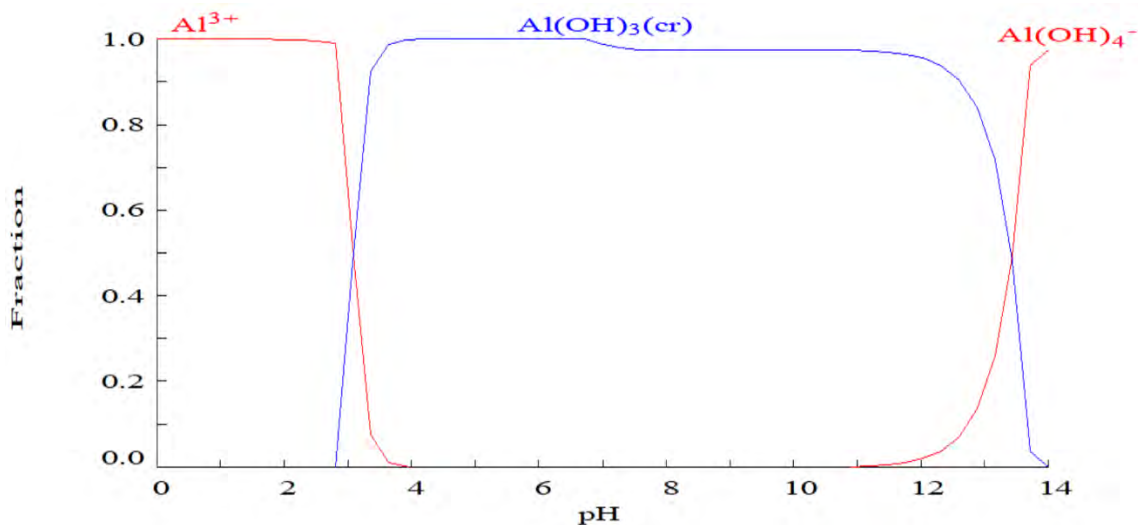


Figura 49 Diagrama de fracciones del Al^{3+} en presencia de los demás componentes de aleación durante la lixiviación.

Precipitados generados durante el ajuste de pH

La Figura 49 muestra el patrón de difracción del precipitado generado durante el ajuste de pH con $NaOH$. El precipitado pertenece a una combinación amorfa de Bayerita y Thenardita.

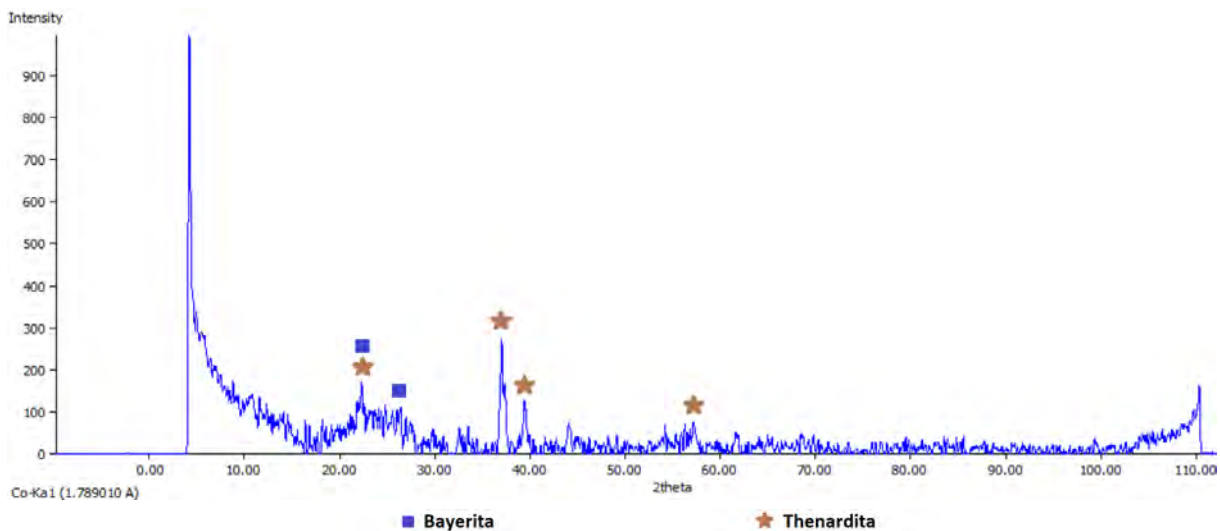


Figura 50 Difractograma del precipitado generado después del ajuste de pH con $NaOH$.

En la Figura 50 es mostrado el patrón de difracción del precipitado generado a partir del ajuste de pH con NH_4OH , cuya especie pertenece a un compuesto de $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O)$ identificado como "Tschermigite" (PDF: 96-900-8300).

Este compuesto no fue investigado más allá, sin embargo, se sabe que, a partir de su descomposición térmica, también alcanza la alfa alúmina.

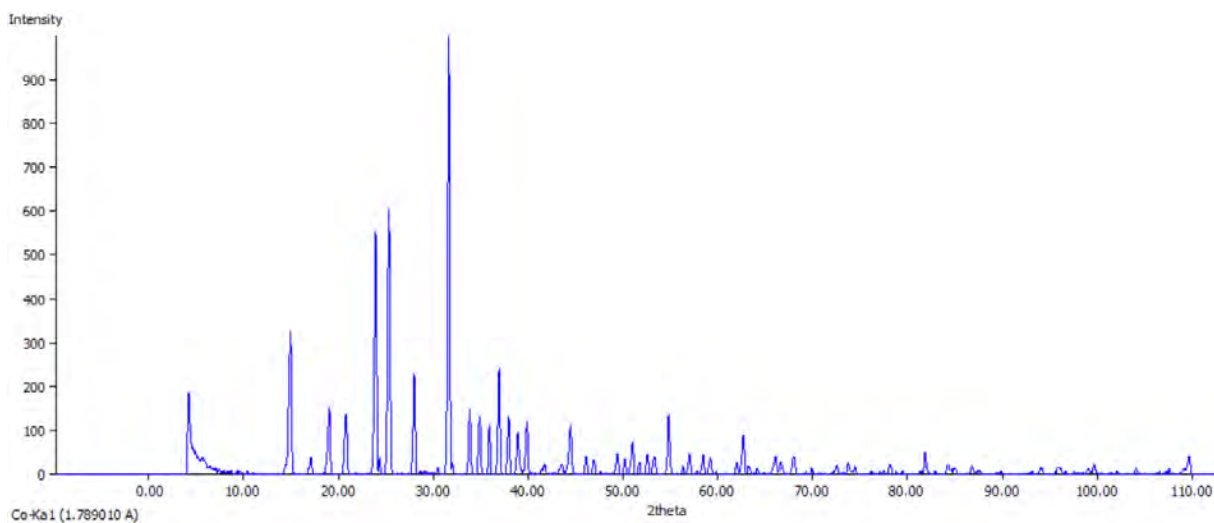


Figura 51 Difractograma del precipitado generado después del ajuste de pH con NH_4OH .

PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

Author's Accepted Manuscript

Electrochemical preparation of precursor phases for obtaining alpha-alumina from aluminium scrap

J.C. García-Mayorga, G. Urbano-Reyes, M.A. Veloz-Rodríguez, V.E. Reyes-Cruz, J.A. Cobos-Murcia, J. Hernández-Ávila, M. Pérez-Labra



PII: S0272-8842(18)30088-9
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.075>
Reference: CER117207

To appear in: *Ceramics International*

Received date: 5 December 2017
Revised date: 9 January 2018
Accepted date: 10 January 2018

Cite this article as: J.C. García-Mayorga, G. Urbano-Reyes, M.A. Veloz-Rodríguez, V.E. Reyes-Cruz, J.A. Cobos-Murcia, J. Hernández-Ávila and M. Pérez-Labra, Electrochemical preparation of precursor phases for obtaining alpha-alumina from aluminium scrap, *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.075>

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting galley proof before it is published in its final citable form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Farndon, Aluminum, New York: Benchmark Books, 2001.
- [2] J. A. Lara, «El Financiero,» 27 Julio 2015. [En línea]. Available: <http://www.elfinanciero.com.mx/monterrey/crecera-industria-del-aluminio-13-en-el-2015.html>. [Último acceso: 8 Marzo 2017].
- [3] A. Sánchez, «El Financiero,» 2014 Marzo 2014. [En línea]. Available: <http://www.elfinanciero.com.mx/empresas/chatarra-es-el-futuro-del-aluminio-hecho-en-mexico.html>. [Último acceso: 8 Marzo 2017].
- [4] J. G. Soro, «Veo Verde,» 10 Septiembre 2013. [En línea]. Available: <https://www.veoverde.com/2013/09/mexico-recolecta-97-de-sus-latas-de-aluminio-solo-aprovecha-la-mitad/>. [Último acceso: 8 Maezo 2017].
- [5] J. R. Arteaga, «Forbes,» 6 Febrero 2014. [En línea]. Available: <https://www.forbes.com.mx/mexico-se-dobla-en-el-mercado-de-aluminio/>. [Último acceso: 8 Marzo 2017].
- [6] K. Wafers y C. Misra, «Oxides and hydroxides of aluminum,» ALCOA, 1987.
- [7] W. Lee D Phill y M. Rainforth, Ceramic Microstructures, Londres: Chapman & Hall, 1992.
- [8] AzoM.com, «AZO Materials,» 3 Mayo 2002. [En línea]. Available: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1389>. [Último acceso: 29 Junio 2017].
- [9] S. Takashi, W. Hideo, F. Masayoshi y T. Minoru, «Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders,» *Ceramics Research Laboratory*, vol. 9, pp. 23-31, 2009.
- [10] A. J. Downs, Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium, London: BLACKIE ACADEMIC & PROFESSIONAL, 1993.
- [11] A. K. Karamalidis y D. A. Dzombak, Surface complexation modeling, Gibsite, New Jersey: WILEY}, 2010.

- [12] A. C. Pierre, Introduction to Sol-Gel processing, New York: SPRINGER SCIENCE BUSINESS MEDIA, LLC, 1998.
- [13] F. Cardarelli, Materials Handbook, London: Springer, 2008.
- [14] D. Karen, «Material Review: Alumina (Al₂O₃),» *School of doctoral studies of the EU*, pp. 109-114, 2010.
- [15] P. Auerkari, «Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics,» Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, 1996.
- [16] A. Baeza Reyes y A. García Mendoza, «Principios de electroquímica analítica,» UNAM, 2011.
- [17] C. Brett y A. M. Oliveira Brett, Electrochemistry principles, methods and applications, OXFORD UNIVERSITY, 1993.
- [18] A. Bard y L. Faulkner, Electrochemical Methods, John Wiley & Sons, 1980.
- [19] W. Suchanek, «Hydrothermal synthesis of alpha alumina (α -Al₂O₃) powders: study of the processing variables and growth mechanism,» *American Ceramic Society*, vol. 93, n° 2, pp. 399-412, 2010.
- [20] J. S. Lee, H. S. Kim, N.-K. Park, T. J. Lee y M. Kang, «Low temperature synthesis of α -alumina from aluminum hydroxide hydrothermally synthesized using [Al(C₂O₄)_X ((OH))_Y] complexes,» *Chemical Engineering*, n° 230, pp. 351-360, 2013.
- [21] A. Tok, F. Boey y X. Zhao, «Novel synthesis of Al₂O₃ nano-particles by flame spray pyrolysis,» *Materials Preprocessing Technology*, vol. 178, pp. 270-273, 2006.
- [22] K. Matori, L. Wah, M. Hashim, I. Ismail y M. Zaid, «Phase transformation of α -alumina made from waste aluminum via a precipitation technique,» *Molecular sciences*, vol. 13, pp. 16812-16821, 2012.
- [23] K. Inoue, M. Hama, Y. Kobayashi, Y. Yesuda y T. Morita, «Low temperature synthesis of α -alumina with a seeding technique,» *ISRN Ceramics*, vol. 2013, p. 5, 2013.

- [24] I. Padilla, S. López Andrés y A. López Delgado, «Effects of different raw materials in the synthesis of bohemita and γ - and α -alumina,» *Chemistry*, vol. 2016, p. 6, 2016.
- [25] A. El-Amir, E. Ewais, A. Abdel-Aziem, A. Ahmed y B. El-Anadouli, «Nano-alumina powders/ceramics derived from aluminum foil waste at low temperature for various industrial applications,» *Environmental Management*, vol. 183, pp. 121-125, 2016.
- [26] B. Sathyaseelan, I. Baskaran y K. Sivakumar, «Phase transition behavior of nanocrystalline Al₂O₃ powders,» *Scientific Research*, pp. 69-74, 2013.
- [27] S. Chotisuwan, A. Sirirak, P. Har-Wae y J. Wittayakun, «Mesoporous alumina prepared from waste aluminum cans and used as catalytic support for toluene oxidation,» *Materials Letters*, vol. 70, pp. 125-127, 2012.
- [28] T. Yan, X. Guo, X. Zhang, Z. Wang y J. Shi, «Low temperature synthesis of nano alpha-alumina powder by two-step hydrolysis,» *Materials Research Bulletin*, vol. 73, pp. 21-28, 2016.
- [29] V. Siva, G. Kelekanjeri, W. B. Carter y J. M. Hampikia, «Deposition of α -alumina via combustion chemical vapor deposition,» *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 1905-19011, 2006.
- [30] C. Aktas, J. Lee, M. Martinez, A. Barnoush y M. Veith, «Alpha alumina synthesis by laser treatment of bi-phasic nanowires,» *Surface Science*, vol. 278, pp. 82-85, 2013.
- [31] H. Annal y V. Kamath, «Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides,» *American Chemical Society*, vol. 12, pp. 1195-1204, 2000.
- [32] T. S. N. Sankara y S. K. Seshadri, «Cathodic electrosynthesis of alumina thin films and powders,» *Materials Science Letters*, vol. 19, pp. 1715-1718, 2000.
- [33] S. E. Hajjaji, M. E. Alaoui, P. Simon, A. Guenbour, A. B. Bachir, E. Puech-Costes, M.-T. Maurette y L. Aries, «Preparation and characterization of electrolytic alumina deposit on austenitic stainless steel,» *Science and technology of advanced materials*, vol. 6, pp. 519-524, 2005.

- [34] A. Haleem y M. Ichimura, «Electrochemical deposition of aluminum oxide thin films from aqueous baths,» *Materials Letters*, vol. 130, pp. 26-28, 2014.
- [35] E. M. Ginting y N. Bukit, «Synthesis and characterization of alumina precursors derived from aluminum metal through electrochemical method,» *Chemical*, vol. 15, pp. 123-129, 2015.
- [36] W. Hosford y J. Duncan, «The aluminum beverage can,» *Scientific American*, pp. 48-53, 1994.
- [37] V. Amigó y C. Ferrer, *Tecnología de Materiales*, 2003.
- [38] J. Group, «Jaramillo Research Group,» Stanford University, 2017. [En línea]. Available: <https://jaramillogroup.stanford.edu/catalysis.html>. [Último acceso: 24 10 2017].
- [39] C. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, 2007.
- [40] «Research Solution and Resources,» 24 Julio 2014. [En línea]. Available: <http://www.consultsr.net/resources/eis/induct1.htm>. [Último acceso: 02 Noviembre 2017].
- [41] J. L. O'Conor, *Técnicas de cálculo para sistemas de ecuaciones, programación lineal y programación entera*, Barcelona: Reverté, 1998.
- [42] L. Ye, D. Ma, H. Xiuwen, B. Xinhe, F. Wiebke, W. Di y S. Dangsheng, «Hydrothermal synthesis of microscale bohemite and gamma nanoleaves alumina,» *Materials letters*, vol. 62, pp. 1297-1301, 2008.
- [43] Y. Franca, A. Martins, R. Coelho, C. Virgens, A. Ballarini y L. Carvalho, «A simple way to produce γ -alumina from aluminum cans by precipitation reactions,» *Materials research*, vol. 19, pp. 977-982, 2016.
- [44] D. R. Gabe, «The role of hydrogen in metal electrodeposition processes,» *Journal of applied electrochemistry*, vol. 27, pp. 908-915, 1997.