

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA



TESIS DOCTORAL

Síntesis y caracterización microestructural de alúminas obtenidas a partir de un precursor no convencional

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Laila Fillali

Directores

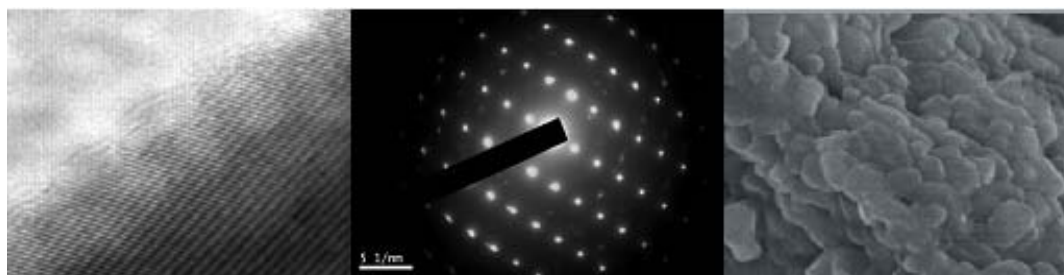
Aurora López Delgado
Sol López Andrés
José Antonio Jiménez Rodríguez

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLOGICAS
Departamento de Cristalografía y Mineralogía



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL
DE ALÚMINAS OBTENIDAS A PARTIR DE
UN PRECURSOR NO CONVENCIONAL**



TESIS DOCTORAL

LAILA FILLALI

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS
CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALURGICAS
Departamento de Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales



Madrid, 2014

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLOGICAS
Departamento de Cristalografía y Mineralogía



TESIS DOCTORAL

**Síntesis y caracterización microestructural
de alúminas obtenidas a partir de
un precursor no convencional**

LAILA FILLALI

Dirigida por:
Dra. Aurora López Delgado
Dra. Sol López Andrés
Dr. José Antonio Jiménez Rodríguez

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS
CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALURGICAS
Departamento de Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales



Madrid, 2014

D^a AURORA LÓPEZ DELGADO, Dra. en Ciencias Químicas, Investigadora Científica del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, **D^a SOL LÓPEZ ANDRÉS**, Dra. en Ciencias Geológicas, Profesora Titular del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid, y **D. JOSE ANTONIO JIMÉNEZ RODRÍGUEZ**, Dr. en Ciencias Físicas, Investigador Científico del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

En calidad de Directores de la Tesis Doctoral,

CERTIFICAN: que el presente trabajo titulado **“Síntesis y caracterización microestructural de alúminas obtenidas a partir de un precursor no convencional”**, presentado por la Licenciada **Laila Fillali** para optar al **Grado de Doctor en Ciencias Geológicas**, ha sido realizado en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas del CSIC, y en la Facultad de Ciencias Geológicas de la UCM bajo nuestra dirección.

Y para que conste y surta los efectos oportunos, firmamos el presente certificado en Madrid a 4 de septiembre de dos mil catorce.

Fdo.: Aurora López Delgado Fdo.: Sol López Andrés Fdo.: Jose A. Jiménez Rodriguez

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, a mis directores de tesis, los Dres. Aurora López Delgado, Sol López Andrés y José Antonio Jiménez Rodríguez, por la enorme dedicación y paciencia que han tenido conmigo a lo largo de estos años, por su asesoramiento, consejos e inestimable ayuda, sin los que no habría sido posible realizar este trabajo.

A la Dra. Isabel Padilla, por su gran ayuda, y por dedicarme todo el tiempo que la he demandado a hora de preparación de este trabajo.

A Olga Rodríguez, y Hanan Tayibi por sus consejos y constante apoyo.

A todo el personal del CENIM, en especial a Carlos Pérez y Antonio Delgado por su ayuda con algunas técnicas experimentales.

Al Departamento de Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales, del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC) por haberme permitido realizar este trabajo en sus instalaciones.

Al Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas, por permitirme llevar a cabo esta tesis doctoral.

Al personal del CAI de Técnicas Geológicas, de la UCM, en especial a Paco y Xavi, por sus explicaciones y sus consejos.

A Ismail, mi marido, Inas, mi hija y a mis hermanos: Issam, Hajar, Loubna y Firdaous, por sus apoyos incondicionales, sus continuos ánimos, por aguantarme en mis momentos difíciles, y por estar presentes siempre que los he necesitado.

Una mención especial a todos mis compañeros y amigos por escucharme y estar siempre dispuestos a tenderme una mano amiga en lo que fuera necesario.

A mi madre,

A quien le hubiera gustado mucho estar aquí en este momento.

RESUMEN DE LA TESIS

El objetivo del presente trabajo se centra en la obtención y caracterización de alúminas a partir de un precursor no convencional, un residuo peligroso de la industria del aluminio.

En el estudio se han desarrollado las siguientes etapas: i) caracterización del residuo de aluminio; ii) síntesis y caracterización del precursor de alúminas, la boehmita; iii) obtención y caracterización de las alúminas de transición; iv) obtención y caracterización de la fase estable de alúmina, el corindón; v) caracterización microestructural y cuantificación de fases de alúminas mediante ajuste de los patrones de difracción por el método Rietveld.

Se ha realizado la caracterización física, química, mineralógica, morfológica y estructural de los materiales obtenidos utilizando técnicas de análisis, identificación y caracterización como: fluorescencia de rayos X, espectroscopia de absorción atómica, destilación por arrastre de vapor, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, análisis termogravimétrico y termodiferencial, difractometría láser y técnicas de determinación de superficie específica mediante isothermas de adsorción de N₂.

El residuo de aluminio utilizado, un material pulverulento de granulometría muy fina es un material heterogéneo compuesto principalmente por: aluminio metálico (Al⁰), corindón (Al₂O₃), cuarzo (SiO₂), nitruro de aluminio (AlN), calcita (CaCO₃), espinela (MgAl₂O₄) y diferentes óxidos metálicos y sales. Contiene un 36,9% de aluminio soluble, susceptible de ser recuperado como alúmina. En este porcentaje se incluyen el aluminio metálico y el nitruro de aluminio, que son dos de los parámetros más importantes relacionados con su peligrosidad y que pueden originar 388 y 46Nm³ de hidrógeno y amoníaco por tonelada de residuo, respectivamente.

El tratamiento hidrotermal del residuo de aluminio en medio ácido, permite recuperar el 90% del aluminio, que es transformado mediante un procedimiento sol-gel, a baja temperatura, en boehmita (precursor de alúmina). La boehmita obtenida, $\gamma\text{-AlOOH}\cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$, presenta una morfología característica de materiales obtenidos por vía sol-gel, consistente en agregados de pequeñas partículas de bordes redondeados (tamaño de grano $<30\mu\text{m}$), de carácter amorfo o nanocristalino, con parámetros de red, $a=2,86\text{\AA}$, $b=12,37\text{\AA}$, $c=3,72\text{\AA}$ y $Z=4$, de muy baja porosidad y baja superficie específica ($13,45\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

Mediante el estudio del comportamiento térmico del precursor, boehmita, por TG/DTA, se determinaron las temperaturas de su transformación en las diferentes fases de alúmina de transición (γ , θ , y δ) y estable ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), cuyas estructuras están relacionadas con la ocupación de los átomos de Al de las posiciones tetraédricas a octaédricas.

La fase metaestable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se forma, como fase única, a 500°C por transformación topotáctica de boehmita. Esta fase, se muestra como aglomerados de partículas delgadas de baja cristalinidad, con parámetro de red, $a=7,923\text{\AA}$, tamaño de cristalito de $2,5\text{nm}$ y una superficie específica de $97,07\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. El polimorfo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se mantiene como fase única hasta 600°C , presentando una gran estabilidad ya que se sigue observando a 1300°C . A 850°C , se identifica la fase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, que coexiste con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, manteniendo la morfología, aunque con aumento del tamaño de cristalito. La fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se empieza a formar a 1000°C , coexistiendo con las fases anteriores (γ y δ). También se observa a esta temperatura la presencia de la fase estable α . Es decir, en las condiciones experimentales llevadas a cabo en este estudio, se identifica, una región en la que coexisten cuatro fases γ , δ , θ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, atribuyéndose la gran estabilidad de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a la presencia de ciertas impurezas procedentes del residuo inicial, entre otros factores.

Se ha realizado la caracterización microestructural del precursor boehmita y de las alúminas obtenidas en todas las condiciones experimentales ensayadas, determinándose los parámetros cristalográficos y el tamaño de cristalito mediante el

estudio de los perfiles de difracción de rayos X por el método de Rietveld. Este método ha permitido, también, realizar la cuantificación de fases (cristalinas y amorfas) en función de las condiciones de tiempo y temperatura de tratamiento y atmósfera empleados.

La transformación de las alúminas metaestables a corindón tiene lugar de forma gradual, y con diferencias en la evolución de los distintos granos, dependiendo de su tamaño inicial, de la fase metaestable de la que provengan (γ , θ , δ) y de las primeras partículas de α -Al₂O₃, formadas a baja temperatura. Se estudia la influencia de la temperatura, el tiempo de calcinación y la atmósfera en la formación de corindón. La formación de corindón como fase cristalina única a partir del residuo de aluminio, vía formación de bohemita, requiere temperaturas $\geq 1400^\circ\text{C}$ debido a la elevada estabilidad de las alúminas de transición. La fase α -Al₂O₃ presenta una microestructura uniforme de aglomerados bien cohesionados, formados por placas hexagonales características del corindón, con parámetros de red, $a=4,7650\text{\AA}$, $c=13,009\text{\AA}$ y un tamaño de cristalito $\geq 150\text{nm}$.

Las alúminas obtenidas a partir del residuo de aluminio presentan unas características similares a las obtenidas a partir de precursores convencionales y/o comerciales. De esta forma, y como se ha demostrado en esta Memoria, se puede revalorizar un residuo peligroso, cuyo destino habitual es un vertedero de seguridad, (lo que lleva asociado un coste extra de tratamiento), como materia prima, es decir se contribuye al ahorro de recursos naturales mediante el aprovechamiento de materiales secundarios, que podrían ser catalogados como “Fin de condición de residuo” de acuerdo con las últimas directivas europeas.

SUMMARY OF THE THESIS

The aim of this work focuses on the preparation and characterization of alumina from a less common precursor as a hazardous waste from the aluminum industry.

In this study the next stages were developed: i) characterization of the hazardous aluminium waste; ii) synthesis and characterization of the alumina precursor, boehmite; iii) obtaining and characterization of transitional aluminas; iv) obtaining and characterization of the stable phase of alumina, corundum; v) microstructural characterization and quantification of the alumina phases by means of XRD patterns refinement by the Rietveld method.

The physical, chemical, mineralogical, morphological and structural characterization of the obtained materials was carried out using different analysis, identification and characterization techniques such as: X-ray fluorescence, atomic absorption spectroscopy, by steam distillation, Fourier transformed infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, thermogravimetric analysis, laser diffractometry, and techniques of determination of specific surface through nitrogen adsorption isotherm.

The aluminum waste, a heterogeneous material of very fine particle size is composed principally by: aluminum metal (Al^0), corundum (Al_2O_3), quartz (SiO_2), aluminium nitride (AlN), calcite (CaCO_3), spinel (MgAl_2O_4) and various metallic oxides and salts. It contains 36.9% soluble aluminum that is reclaimable as alumina. In this percentage it is included the metallic aluminium and aluminium nitride, which are two of the most important compounds related with its hazardousness and that can generate 388 and 46 Nm^3 of hydrogen and ammonia per ton of waste, respectively.

The hydrothermal treatment of the aluminum residue in acidic medium, allows recovering 90% of aluminum, which is transformed by a low temperature sol-gel process, into boehmite. The boehmite obtained $\gamma\text{-AlOOH}\cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ exhibits a characteristic morphology of materials obtained by sol-gel methods, consisting of aggregates of small particles with rounded edges (grain size $<30\mu\text{m}$) of amorphous

or nanocrystalline nature, with lattice parameters, $a=2.86\text{\AA}$, $b=12.37\text{\AA}$, $c=3.72\text{\AA}$ and $Z=4$, of low porosity and low surface area ($13.45\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

The thermal behavior of the precursor, boehmite, by TG/DTA, was studied to determine the temperatures of its transformation into different alumina phases (transitional polymorphs, γ , θ , δ , and stable phase, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), whose structures are related to the occupation of Al atoms, from tetrahedral positions towards octahedral positions.

The metastable phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is formed as a single phase at 500°C by topotactic transformation of boehmite. This phase, consisted of small particle agglomerated with low crystallinity (lattice parameter $a=7.923\text{\AA}$, crystallite size= 2.5nm and specific surface area= $97.07\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). The $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ remains as a single phase up to 600°C , and it is observed even at 1000°C , this indicating a very high stability. At 850°C , the $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase is observed along with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (its morphology is maintained but grain size increases). The $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase starts to form at 1000°C , coexisting with the previous phases (γ and δ), and maintaining previous morphologies. At this temperature is also observed the presence of stable α phase. That is, in the experimental conditions carried out in this study, a four-phase region in which coexist γ , δ , θ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is identified, at this temperature. The high stability of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase is attributable, among other factors, to the presence of certain impurities from the initial residue.

The microstructural characterization of the precursor boehmite and aluminas obtained in all experimental conditions tested was performed. The crystallographic parameters and crystallite sizes were determined through the study of XRD profiles by Rietveld method. This method has also enabled to perform the quantification of phases (crystalline and amorphous) depending on the conditions of time and temperature of treatment and atmosphere used.

The transformation from the metastable aluminas to corundum occurs gradually, and differences in the evolution of the different grains occur, depending on the initial size of the metastable phase precursor (γ , θ , δ) and also depending on the first $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles formed at low temperature. The influence of temperature, time and

atmosphere of calcinations on the synthesis of corundum were studied. The formation of corundum as a single crystalline phase of aluminum oxide, from the aluminum residue, via boehmite formation, requires temperatures $\geq 1400^{\circ}\text{C}$ due to the high stability of transitional aluminas. The $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase presents a uniform microstructure of well cohesive agglomerates formed by hexagonal plates which are characteristics of corundum, with lattice parameters $a=4.7650\text{\AA}$, $c=13.009\text{\AA}$ and crystallite size $\geq 150\text{nm}$.

The aluminas obtained from the aluminum waste, exhibit similar characteristics to those of aluminas obtained from conventional and/or commercial precursors. Thus, and as shown in this work, an hazardous waste whose usual destination is a safety deposit, (which has an associated additional treatment cost), can be used as a raw material for obtaining added value products; this means that it can contribute to the natural resources conservation through the use of secondary materials, which could be classified as "End of Waste" in accordance to the latest European directives.

INDICE

	Pag.
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. La industria del aluminio: problemática medioambiental y residuos	3
I.2. Alúminas: tipos, características, estructura y propiedades	12
I.2.1. Alúminas metaestables	13
γ -Al ₂ O ₃	15
η -Al ₂ O ₃	18
δ -Al ₂ O ₃	19
θ -Al ₂ O ₃	21
χ -Al ₂ O ₃	22
κ -Al ₂ O ₃	23
I.2.1. Corindón	24
I.3. Síntesis de alúminas	27
I.3.1. Precursores convencionales naturales: bauxita	27
I.3.2. Otros precursores convencionales naturales y sintéticos: hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio	33
Boehmita	35
Diásporo	38
Gibsita	39
Bayerita	40
Nostrandita	41
Tohdita	43
Doyleita	43
I.4. Objetivos	45

II. PARTE EXPERIMENTAL	47
II.1. Materiales	49
II.2. Técnicas de análisis, identificación y caracterización	50
II.2.1. Difracción de rayos X	50
<i>II.2.1.1. Cuantificación de fases cristalinas mediante el método Chung</i>	52
<i>II.2.1.2. Cuantificación mediante el método Rietveld</i>	52
<i>Cuantificación de fases cristalinas</i>	52
<i>Cuantificación de fases amorfas</i>	58
<i>Caracterización microestructural: tamaño de cristalito y microdeformación</i>	60
II.2.2. Determinación de la composición química	62
II.2.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier	64
II.2.4. Microscopía electrónica	65
<i>II.2.4.1 Microscopía electrónica de barrido</i>	65
<i>II.2.4.1 Microscopía electrónica de transmisión</i>	65
II.2.5. Análisis térmico	66
II.2. 6. Determinación de superficie específica y granulometría	67
II.3. Procedimiento de síntesis	69
II.3.1. Síntesis de boehmita	69
II.3.2. Síntesis de alúminas	72
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	77
III.1. Caracterización del residuo de aluminio	79
III.1.1. Caracterización mineralógica	79
III.1.2. Caracterización química	81
III.1.3. Caracterización morfológica	83
III. 2. Caracterización de la boehmita	88
III.2.1. Caracterización mineralógica y estructural	88

III.2.2. Caracterización química	92
III.2.3. Caracterización morfológica	95
III.2.4. Caracterización física	97
III.2.5. Comportamiento térmico	99
III.3. Caracterización de las alúminas de transición	104
III.3.1. Caracterización mineralógica y estructural	104
III.3.2. Caracterización química	113
III.3.3. Caracterización morfológica	114
III.3.4. Caracterización física	124
III.4. Caracterización de α-alúmina	129
III.4.1. Caracterización mineralógica y estructural	130
III.4.2. Caracterización química	140
III.4.3. Caracterización morfológica	142
III.4.4. Caracterización física	153
III.5. Refinamiento estructural mediante el método Rietveld de los materiales obtenidos por calcinación de boehmita	158
III.5.1. Boehmita inicial	159
III.5.2. Calcinación a 500 y 600°C	160
III.5.3. Calcinación a 850°C	162
III.5.4. Calcinación a 1000 y 1300°C	164
III.5.5. Calcinación a 1400°C	166
III.5.6. Calcinación a 1500°C	169
III.5.7. Caracterización microestructural	173
IV. CONCLUSIONES	177
V. BIBLIOGRAFÍA	183

ANEXOS	207
ANEXO A. Datos cristalográficos iniciales de las distintas fases cristalinas utilizadas en los ajustes por el método Rietveld	209
ANEXO B. Índice de Tablas	213
ANEXO C. Índice de figuras	215

I. INTRODUCCIÓN

I.1. La industria del aluminio: problemática medioambiental y residuos

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno y el silicio, y constituye el 7,3% de su masa. Debido a su fuerte afinidad por el oxígeno, no se encuentra en forma metálica, como elemento simple. Si aparece formando diferentes compuestos, fundamentalmente óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos y aluminosilicatos [1]. Los compuestos de aluminio se encuentran en mayores o menores porcentajes en más de 250 minerales. En la Tabla I.1.1, se resumen los principales minerales estables en los que el aluminio es el elemento metálico mayoritario:

Tabla I.1.1.- Principales minerales con alto porcentaje en aluminio [1]

<i>Nombre del mineral</i>	<i>Formula química</i>	<i>Contenido en Al (%)</i>
Corindón	Al_2O_3	52,93
Boehmita	AlOOH	44,98
Diásporo	AlOOH	44,98
Gibsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	34,59
Bayerita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	34,59
Nordstrandita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	34,59
Silimanita	Al_2SiO_5	33,30
Andalusita	Al_2SiO_5	33,30
Distena	Al_2SiO_5	33,30
Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	20,90
Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	18,97

Con una producción mundial superior a los 60 millones de toneladas, y una demanda prevista para el 2020 de 97 millones de toneladas, el aluminio es el metal no-férreo más utilizado, empleándose en diferentes sectores industriales tales como: transporte, construcción, embalaje, electricidad, etc. Esta gran variedad aplicaciones se debe a una combinación de propiedades físicas y químicas, tales como baja densidad, alta conductividad térmica y eléctrica, elevada resistencia a la corrosión, fácil

conformabilidad y mecanizabilidad, baja toxicidad..., junto con la posibilidad de ser reciclado tantas veces como sea necesario sin pérdida de propiedades [2].

El aluminio se obtiene en la *industria primaria* por reducción electrolítica de la alúmina obtenida a partir de la bauxita mediante el proceso de Bayer [2]. Este material es un agregado de varios óxidos hidratados de aluminio e impurezas de óxidos de otros metales (Fe, Ti, Si, etc.), que se origina por la meteorización de una amplia gama de rocas. Las fases mineralógicas principales presentes en la bauxita son gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$) y diásporo ($\alpha\text{-AlOOH}$), acompañadas por diferentes óxidos de otros metales (Fe, Ti, Si, etc.). La bauxita es la materia prima principal para la producción de alúmina, que es el producto intermedio que se utiliza para la producción de aluminio [2-4].

El proceso Bayer consiste en la digestión de la bauxita molida en un medio fuertemente alcalino a alta temperatura [2-4]. En este proceso, se genera, entre otros, un residuo, denominado “*lodo rojo*” por su color rojo herrumbre brillante, que tiene una gran repercusión medioambiental debido a su carácter tóxico y peligroso, así como al gran volumen de residuo generado por la industria, lo que dificulta su gestión. Los lodos rojos están formados principalmente por óxidos de hierro, titanio, silicio, además de alúmina sin disolver [5]. Su toxicidad deriva del pH extremadamente cáustico (11,9–13,6) que puede causar efectos corrosivos en contacto con los ojos, la piel o su ingestión y por el contenido en metales pesados y radionucleídos [5,6]. Tradicionalmente estos residuos se almacenan en balsas que requieren de estudios previos entre los que se incluyen los geotécnicos, los de riesgo sísmico y los meteorológicos, con el objetivo de asegurar la viabilidad a largo plazo.

En la Figura I.1.1, se muestran los efectos de la rotura de la balsa de lodos rojos en la fábrica de alúmina de Ajka (Hungría) en el año 2010 [7]. Este derrame afectó a un área de 40Km^2 produciendo tanto pérdidas materiales, como daños considerables al medio ambiente (el derrame llegó a tres ríos aumentando el valor del pH del agua a 8) y a la salud humana (muchos de los afectados que entraron en contacto con los lodos fueron hospitalizados con quemaduras químicas de diferentes grados).

Una vez conseguida la alúmina, el aluminio primario se obtiene por reducción electrolítica de la alúmina fundida. Como la temperatura de fusión de la alúmina (2.040°C) es demasiado elevada, ésta se disuelve en criolita (Na_3AlF_6) fundida para reducir la temperatura del proceso a 960°C. En el curso de la electrolisis, el aluminio fundido precipita en el fondo de la cuba electrolítica, mientras que el oxígeno desprendido se combina con el ánodo de carbono, con formación de CO y CO₂. Los gases succionados del baño son recogidos por las plantas de tratamientos de humos para el reciclaje del fluoruro y filtrado de las partículas de polvo [2].



Figura I.1.1.- Balsa de “lodo rojo” del accidente de la fábrica de alúmina de Hungría [7]

La industria del aluminio primario es una de las más contaminantes siendo sus principales problemas medioambientales además de la producción de los lodos rojos anteriormente comentada, las emisiones de fluoruros a la atmósfera y el excesivo consumo de agua y energía, representando este último más del 30% del coste de producción [8,9].

Cuando los productos de aluminio llegan al final de su vida útil, se convierten en chatarras, y es la obtención de aluminio a partir de estas chatarras (Fig. I.1.2) lo que ha originado un nuevo sector industrial, denominado “*metalurgia secundaria*” [10].

El reciclado de chatarras fue de 20 millones de toneladas en el 2010, estimándose que para el 2020 esta cifra alcanzará los 31 millones de toneladas [2]. Si en la metalurgia primaria se necesitan 4 toneladas de bauxita para obtener una tonelada de aluminio, en la secundaria, y en términos generales, se puede decir que a partir de una tonelada de chatarra se obtienen de 0,5-0,7 toneladas de aluminio.



Figura I.1.2.- Aspecto de chatarra de aluminio, y chatarra prensada para su utilización como materia prima de la industria secundaria

Cabe destacar la importancia de la producción de aluminio en la metalurgia secundaria que es aproximadamente un tercio de la producción mundial. Además esta industria tiene varias ventajas sobre la metalurgia primaria, entre otras: evita la extracción de recursos naturales, su consumo de energía representa tan solo el 5% del correspondiente a la primaria y es menos contaminante [9].

En la Figura I.1.3 se muestran algunos aspectos de una planta de metalurgia secundaria de aluminio, en la que se incluye el parque de chatarras, un horno de fusión, la colada del horno y los lingotes de aluminio obtenidos.

Entre los residuos generados por la metalurgia secundaria destacan: las *espumas* procedentes de las operaciones de desespumado de la superficie de metal líquido en el horno; las *escorias*, producidas por la carga de materiales inapropiados o por oxidación de las espumas; y los *polvos*, procedentes de los sistemas de captación de finos, depuración de gases, filtros de mangas, etc. Todos estos productos son aprovechados por el mismo, u otro sector industrial, dependiendo del precio del aluminio en mercado y del coste de transporte [11].

La recuperación del aluminio contenido en las escorias se lleva a cabo en otro sector industrial, denominado “*terciario*”, cuya principal actividad es la molienda de las mismas para la obtención de diferentes subproductos, que se clasifican según su granulometría, o lo que es lo mismo, según su contenido en aluminio metal (fracciones más gruesas, mayor contenido de aluminio). Para esta *industria terciaria*, la *materia prima* son las *escorias*, y los *finos capturados en los ciclones y filtros de manga*, su principal *residuo* [8].



Figura I.1.3.- Algunos aspectos de una planta de metalurgia secundaria: parque de chatarras (a), horno de fusión (b), colada del horno (c) y lingotes de aluminio (d)

En la Figura I.1.4 se muestran algunos aspectos de una instalación destinada a la molienda de escorias, en la que puede verse desde el patio de escorias al parque de almacenamiento de los finos.

Los finos así obtenidos constituyen el material utilizado en esta Memoria como materia prima para la obtención de alúminas, denominándose a lo largo del trabajo como “*residuo de aluminio*” (rAl). Este residuo es un sólido pulverulento (granulometría inferior a $100\mu\text{m}$) que presenta un fuerte olor característico derivado de su composición química. La cantidad de residuo generada, su granulometría, su composición química y mineralógica dependen del tipo y la calidad de chatarra procesada, de los métodos de clasificación y captación que se empleen, etc. Desde un punto de vista general, el rAl está formado por diferentes compuestos de aluminio (aluminio metal, óxidos, hidruros, nitruros, etc), óxidos de silicio y de otros metales, y diferentes sales, especialmente cloruros y/o fluoruros, etc [9].

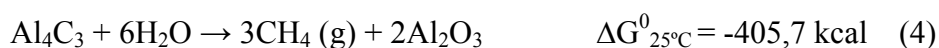
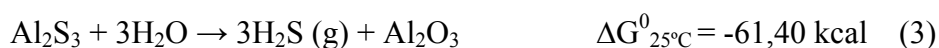
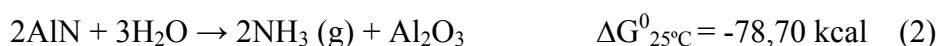


Figura I.1.4.- Algunos aspectos de una instalación terciaria de aluminio: patio de escorias (a), molino (b), sistema de captación de finos (ciclón y filtro de mangas) (c) y parque de almacenamiento de los finos (d)

Este residuo está clasificado como tóxico y peligroso por la Agencia Americana de Protección Ambiental (US EPA), debido a, entre otras razones, su baja estabilidad química [12]. La Agencia Europea de Protección Medioambiental, también le otorga

la misma calificación, asignándole diferentes códigos, tales como: 100321- otras partículas y polvos (incluyendo los polvos de molinos de bolas) conteniendo sustancias peligrosas; 100329- residuos del tratamiento de escorias salinas y escorias negras conteniendo sustancias peligrosas) [13].

Por otro lado, cuando este residuo entra en contacto con agua o humedad ambiental genera gases como hidrógeno, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y metano según las siguientes reacciones [9]:



Por ello, este residuo aparece también en las listas de productos *inflamables* (referencia H3-A: sustancias y preparaciones que en contacto con agua y humedad ambiental producen gases inflamables en cantidades peligrosas), *nocivos* (referencia H5: sustancias y preparaciones que si penetran en el organismo por inhalación, ingestión o contacto con la piel producen riesgos en la salud), *altamente reactivos* (referencia H12: sustancias y preparaciones que producen gases tóxicos en contacto con agua, humedad ambiental o ácidos) y *lixiviables* (referencia H13: sustancias y preparaciones capaces por diferentes medios, después de su vertido, generar otras sustancias) [11].

La cantidad de rAl generada se estima en términos generales, alrededor de 13kg por tonelada de chatarra de aluminio tratada, lo que representa una producción mundial en torno a las 300.000-500.000 toneladas anuales. En comparación con otros residuos, esta cantidad es baja, por lo que tradicionalmente, su gestión consistía en su almacenamiento en depósito de seguridad según la directiva 99/31/CE de vertido de residuos [14,15]. Sin embargo, en 2001, con la implementación de la directiva europea sobre vertederos [16] y la directiva sobre “prevención y control integrado de la contaminación” (IPPC) [17], que obligan a tratar los residuos peligrosos para

transformarlos en inertes previo a su almacenamiento, se han desarrollado diferentes procesos encaminados a ese objetivo. En este sentido, *López-Gómez et al.* [18], *Tayibi* [9], *López-Delgado et al.* [19], han desarrollado un procedimiento de estabilización/solidificación del rAl mediante fraguado con yeso, obteniendo unos bloques monolíticos de muy baja reactividad, que al mismo tiempo, mejoran la manejabilidad y transporte del residuo, al eliminar los problemas inherentes al manejo de productos de muy baja granulometría.

Los procesos descritos en la bibliografía para el tratamiento de las escorias de aluminio tanto de primera como segunda fusión se basan en la aplicación de tratamientos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos, o una combinación de ambos. *Olper et al.* [20] abordan el problema de los gases generados por la reactividad de los residuos de aluminio con agua, mediante su eliminación por combustión. *Lindsay* [21] desarrolla un procedimiento de calcinación, en presencia de oxígeno y agua, a una temperatura de 1090 a 2200°C en un horno rotatorio cerrado especialmente diseñado para este proceso, que solo requiere el aporte del 80% del calor necesario para la reacción. *López-Delgado et al.* [8,22] desarrollan un procedimiento para la obtención vidrios y vitrocerámicos de silicoaluminato cálcico, a partir la fusión a 1500°C de mezclas del residuo de aluminio, arena y carbonato cálcico. Todos estos procesos pirometalúrgicos, presentan como inconveniente el elevado consumo energético, ya que requieren el empleo de agentes reductores y altas temperaturas [23-25].

La hidrólisis como método de estabilización ha sido ampliamente estudiada por diferentes autores con objeto de disminuir la elevada reactividad de diferentes residuos de aluminio como escorias y finos de molienda, controlando las condiciones experimentales de forma adecuada para eliminar los gases tóxicos y generando un material inerte, que puede ser almacenado en vertederos controlados [11,26-29].

En relación con los procesos hidrometalúrgicos, en la bibliografía se describen para el tratamiento de las escorias lixiviaciones en medio ácido o alcalino. Las lixiviaciones alcalinas se basan en la disolución del Al⁰ y del Al₂O₃ en disoluciones

de hidróxido sódico concentradas en diferentes condiciones de presión [30-32]. *Tsakiridis et al.* [11] recuperan el 57% del aluminio de las escorias (*black dross*) empleando un medio fuertemente alcalino (260g/L de NaOH) a 240°C y alta presión durante 100min. Como resultado obtienen una disolución de aluminato sódico con los siguientes contenidos: $Al^{3+}=28,6g/L$, $Ca^{2+}=0,3g/L$, $Mg^{2+}=0,12g/L$, $Si^{4+}=0,18g/L$, $K^{+}=0,04g/L$ y $Fe^{3+}=0,007g/L$. Otros autores han desarrollado procedimientos de hidrólisis en medio fuertemente alcalino, con objeto de recuperar los gases generados, especialmente hidrógeno [28]. El proceso se aplica principalmente a escorias con elevado contenido en aluminio metálico.

Respecto a las lixiviaciones en medio ácido, los procesos más estudiados utilizan ácido sulfúrico como agente de lixiviación, con objeto de obtener sulfato de aluminio para su utilización en diferentes aplicaciones (tratamientos de aguas, aislantes celulósicos, ladrillos ignífugos, etc.) [33,34]. En el Grupo de Investigación en el que se enmarcan los trabajos desarrollados en esta Memoria, y con objeto de buscar un procedimiento de revalorización del residuo de aluminio, se ha desarrollado un método de hidrólisis hidrotermal a baja temperatura utilizando como agente de lixiviación ácido clorhídrico [35,36], como resultado se recupera el aluminio soluble contenido en el residuo como un oxihidroxido de aluminio, boehmita. Esta boehmita puede ser utilizada como precursor de diferentes materiales de valor añadido como alúminas, diferentes tipos de aluminatos, etc.

La actual Directiva Europea sobre residuos [37] hace hincapié en la reducción de consumo de los recursos naturales a través de la utilización de los recursos secundarios, es decir, va dirigida hacia la utilización de residuos como materias primas. Se trata de buscar estrategias más avanzadas y ambiciosas que permitan el diseño de procedimientos para la revalorización de los residuos, convirtiendo de este modo, los residuos en sub-productos de la industria. Se trata, de desarrollar procedimientos que permitan transformar los residuos en materiales de valor.

Partiendo de este concepto y conectándolo con la línea de trabajo anteriormente comentada, en la presente Memoria se explora la *revalorización de un residuo*

peligroso (rAl) procedente de la molienda de *escorias de aluminio*, desde la perspectiva de su transformación en *alúmina*, mediante un proceso hidrotermal vía *boehmita*.

I.2. Alúminas: tipos, características, estructura y propiedades

El nombre genérico de alúminas incluye un conjunto de materiales cerámicos de gran relevancia, a lo largo de la historia de la humanidad, por su extremada versatilidad. Aunque a veces el término alúmina se utiliza para designar cualquier material aluminoso, englobando también los hidróxidos de aluminio, en la nomenclatura estándar universal generalmente se reserva este término sólo para los polimorfos del óxido de aluminio, cuya fórmula general es Al_2O_3 . Estos materiales se producen principalmente mediante el tratamiento a alta temperatura de los hidróxidos de aluminio que se encuentran en la naturaleza o se prepararan a través de determinadas rutas químicas. Independientemente del material de partida, el producto final de la deshidratación es siempre la forma estable, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o corindón. Sin embargo, dependiendo de factores relacionados con las características del material de partida (grado de cristalinidad, impurezas, alcalinidad...) y del ciclo térmico que se utilice, pueden aparecer una serie de alúminas de transición (también denominadas metaestables), que se designan mediante letras griegas (γ , κ , χ , θ , η y δ). A diferencia del corindón, las alúminas de transición se caracterizan por su baja cristalinidad pudiendo llegar a ser casi amorfas y por contener diferentes cantidades de agua en su estructura [38-40]. Gracias a esta gran flexibilidad estructural, las aplicaciones industriales de las alúminas son muy diversas, entre las que destacan:

*Catalizador y soporte de catalizadores en diferentes industrias, especialmente en la industria petroquímica, de materiales refractarios, abrasivos y absorbentes [41-43].

*En la preparación de vidrios especiales ya que su incorporación aumenta la resistencia al choque térmico, la durabilidad y mejora las propiedades mecánicas. Entre otros, destacan el vidrio óptico, el vidrio para productos farmacéuticos y

ampollas inyectables (contiene 4% de alúmina) y los vidrios de mesas (con 10% de alúmina) [43].

*En pinturas, la alúmina se usa principalmente como pigmento blanco, reemplazando parcialmente al óxido de titanio, aportando además, brillo y opacidad a la pintura [44].

*En aplicaciones odontológicas, para la conformación de fundas de porcelana con diferentes contenidos de alúmina según su ubicación en la pieza [45], y como agente de pulido en las pastas dentífricas asociada con gel de sílice, carbonato de calcio precipitado y fosfato dicálcico [46].

*En la industria del papel, como carga mineral del cemento celulósico [47].

*Como floculante en el tratamiento de aguas junto con otros productos como el cloruro de aluminio [48].

I.2.1. Alúminas metaestables

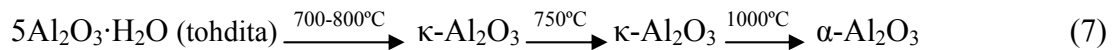
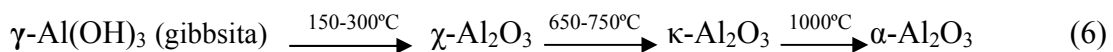
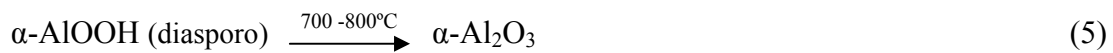
Las alúminas metaestables o de transición provienen de la deshidratación, a temperaturas inferiores a 1100°C, de hidróxidos de aluminio, como *bayerita* (α -Al(OH)₃), *gibbsite* (γ -Al(OH)₃), *norstrandita* (Al(OH)₃) y *doyleita* (Al(OH)₃); de oxihidróxidos, como *diásporo* (α -AlOOH) y *boehmita* (γ -AlOOH); o de óxidos hidratados, como *tohdita* (5Al₂O₃·H₂O).

Dependiendo del tipo hidróxido de aluminio utilizado como precursor y de las condiciones de calcinación, se forman diferentes alúminas de transición, algunas de ellas difíciles de encontrar de forma aislada como una única fase. Dentro de las alúminas de transición, la fase cristalina más frecuente es el polimorfo γ -Al₂O₃, que se obtiene, generalmente, por deshidratación térmica de boehmita [38,40].

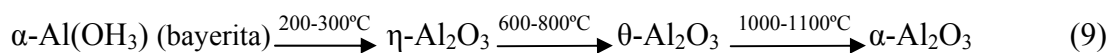
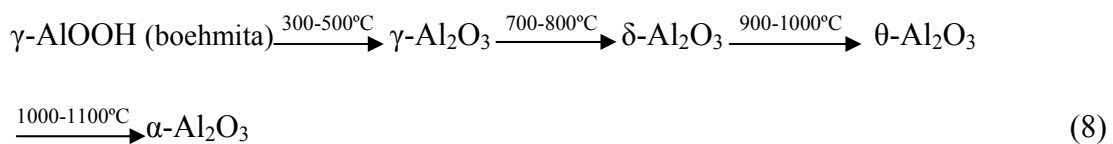
Las estructuras de las fases metaestables se pueden agrupar en dos grandes categorías, en función de que el empaquetamiento de los átomos de oxígeno sea cúbico centrado en las caras (FCC-Face Centered Cubic) ó hexagonal compacto

(HCP-Hexagonal Close Packed). En ambos casos, el aluminio se distribuye entre los intersticios octaédricos y tetraédricos. En el primer grupo, se incluyen los polimorfos γ (cúbico), η (cúbico), θ (monoclínico) y δ (tetragonal o rómbico), mientras que en el segundo grupo, es decir con empaquetamiento hexagonal, se incluyen los polimorfos κ (rómbico) y χ (hexagonal). También se han identificado algunas fases monoclinicas como θ' , θ'' y λ [39]. *Levin y Brandon* [39] establecen la secuencia de transformación de los diferentes polimorfos en corindón, según las reacciones (5-9), en función del material de partida y de la temperatura de tratamiento. Para la gibbsita y la boehmita coincide con la secuencia de transformación establecida por *Favaro et al.* [40]:

a) Secuencia de transformación vía alúminas metaestables con empaquetamiento HCP para los oxígenos:



b) Secuencia de transformación vía alúminas metaestables con empaquetamiento FCC para los oxígenos:



Las características cristalográficas de las alúminas metaestables se recogen en la Tabla I.2.1 [49-53].

Tabla I.2.1.- Características cristalográficas de alúminas de transición

<i>Alúmina</i>	<i>Sistema cristalino</i> <i>Grupo espacial</i>	<i>Parámetros de red</i> (Å)	<i>Ref.</i>
γ	Cúbico Fd $\bar{3}$ m	a=7,90Å	[49]
η	Cúbica (espinela) Fd $\bar{3}$ m	a=7,900	[53]
δ	Tetragonal P $\bar{4}$ m2	a=5,599 c=23,65	[50]
θ	Monoclínico C2/m	a=11,79 b=2,910 c=5,621	[51]
χ	Hexagonal P6/mm	a=5,560 c=13,44	[52]
κ	Rómbico Pna2 ₁	a=4,690 b=8,180 c=8,870	[53]

A continuación se describen con mayor detalle las características de los diferentes polimorfos metaestables de la alúmina.

γ -Al₂O₃

El polimorfo γ es la fase de transición con mayor número de aplicaciones industriales. Entre otras se destaca su uso como soporte de fases activas en petroquímica y otras industrias [54-56].

Esta fase se obtiene por calcinación en aire de boehmita (γ -AlOOH), principalmente, siendo sus características estructurales y morfológicas directamente dependientes de las correspondientes al material de partida [57-58], pudiéndose de esta forma sintetizar γ -alúmina con propiedades catalíticas específicas, prediseñando la boehmita de partida. *Lippens* [38], utilizando la microscopía electrónica de transmisión (MET), demostró que la transformación de boehmita en γ -alúmina es topotáctica, es decir, la morfología y el tamaño de partículas se conservan durante y después de la transformación. En la Figura I.2.1, se muestra la relación estructural entre ambas fases.

Durante la deshidroxilización se produce una pérdida de masa lo que conlleva un aumento de la superficie específica por tratarse de una reacción topotáctica. En función de las características del precursor boehmita y de las condiciones del tratamiento térmico, pueden alcanzarse valores de hasta $350\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

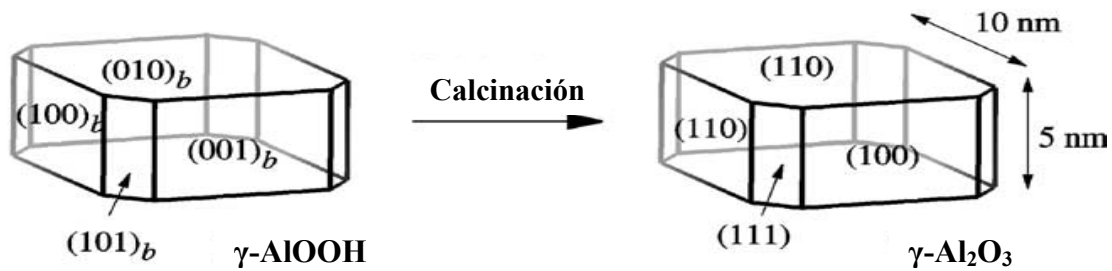


Figura I.2.1.- Transformación topotáctica de boehmita en γ -alúmina [38]

Generalmente se describe la estructura cristalina de alúmina γ como una espinela con defectos en la que los átomos de oxígeno se encuentran formando un empaquetado cúbico compacto bien ordenado. Con grupo espacial $Fd\bar{3}m$, parámetro de red $a=7,9\text{\AA}$ y $Z=8$ [49,59]. Sin embargo, la red espacial de los átomos de aluminio se encuentra sensiblemente desordenada. Esta distorsión de la red cristalina comporta una mayor concentración de posiciones ácidas en su superficie, lo que le da unas propiedades superficiales de gran interés para la industria [54-56,60].

Krokidis et al. [58] desarrollan un modelo de monocristal para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ considerando la deshidratación topotáctica de $\gamma\text{-AlOOH}$. En el modelo los átomos de aluminio ocupan posiciones octaédricas y tetraédricas. En la Figura I.2.2, se presenta la proyección de la estructura según los planos (100) y (110).

Considerando que la estructura ideal de la espinela es AB_2O_4 , la red de alúmina γ se representa mediante una subred cúbica de átomos de oxígeno con empaquetamiento FCC, ocupando las posiciones de Wyckoff 32e, y los 21 cationes de aluminio en los intersticios (para alcanzar la estequiometría Al_2O_3), ocupando las posiciones octaédricas 16d y las tetraédricas 8a, como se muestra en la Figura I.2.3 [61].

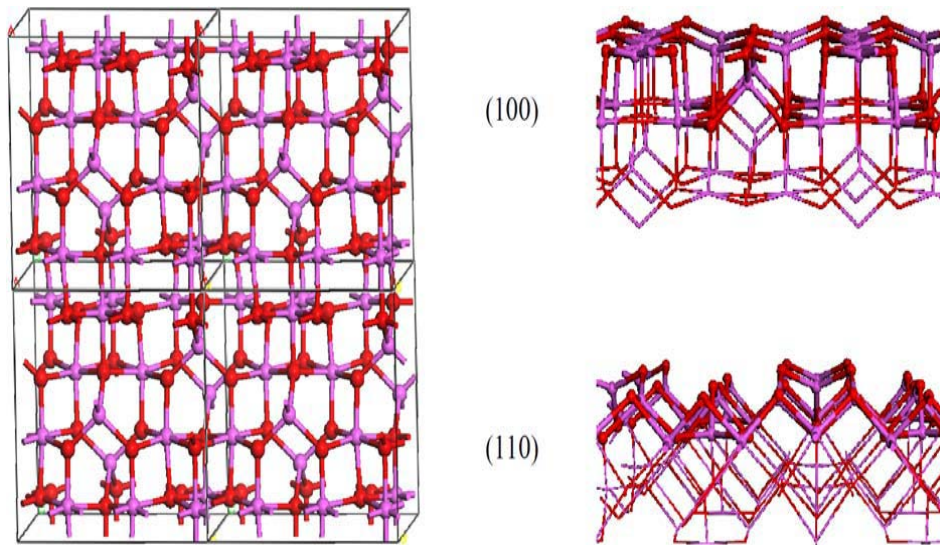


Figura I.2.2.- Proyección tridimensional de la estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de los planos (100) y (110). (Al: \bullet y O: \bullet)[58]

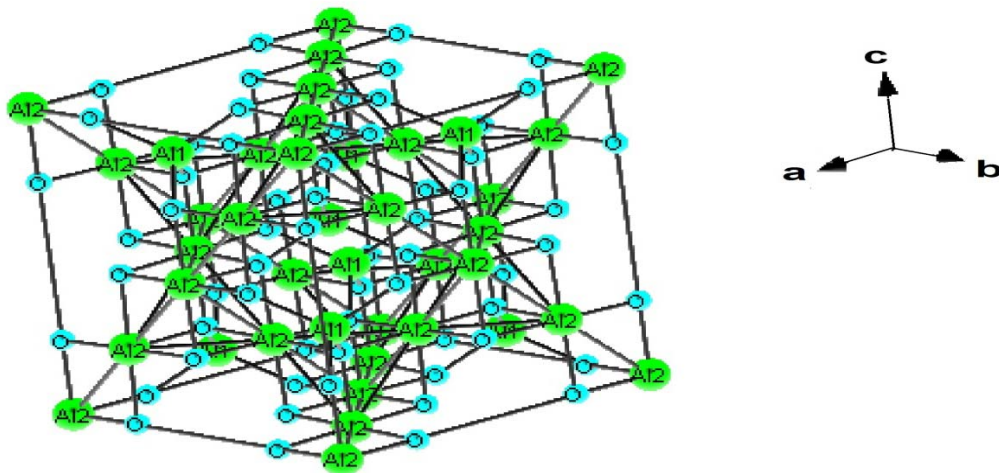


Figura I.2.3.- Estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Al \bullet y O: \bullet) [61]

Sin embargo, no existe un consenso definitivo sobre la distribución de las vacantes en la red, y otros autores sugieren que algunos de los cationes Al pueden ocupar posiciones de Wyckoff desocupadas en la estructura normal de la espinela como las 16d, 16c, 8a, 8b, y 48f [39,62].

También se describe en la literatura, un modelo de estructura “no espinela” a partir de la simulación del proceso de deshidratación de la boehmita [63,64]. La diferencia

entre los dos modelos está basada en la presencia o ausencia de defectos en los huecos de la estructura. En la Figura I.2.4, se presentan los dos modelos estructurales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

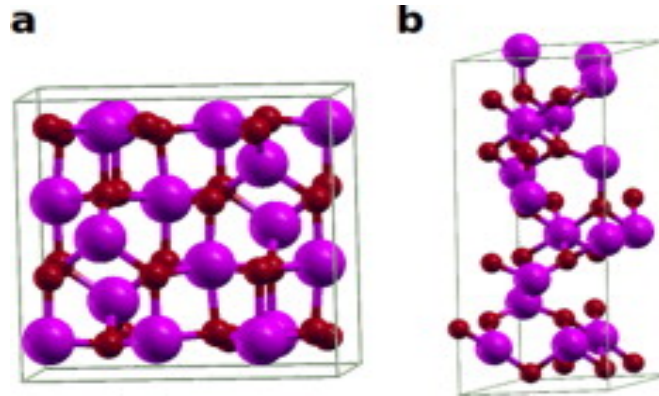


Figura I.2.4.- Modelos estructurales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Al-j00):
a) modelo espinela. b) modelo “no espinela” [64]

Tertian et al. [65] sugieren que la estructura cristalina de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ viene determinada por la velocidad de deshidratación de la boehmita. Así, una velocidad de calentamiento lenta, da lugar a la aparición de una distorsión tetragonal, mientras que un calentamiento rápido conlleva a la formación de la estructura cúbica tipo espinela. Por otro lado, otros autores han comprobado que un prolongado tratamiento térmico o un aumento de la temperatura de síntesis dan lugar a una pérdida de la distorsión tetragonal en la red [66,67].

$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

El polimorfo del óxido de aluminio, η , se obtiene por calcinación en aire o vacío de trihidratos de aluminio, como bayerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) y gibbsite ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), a temperaturas superiores a 250°C . Puede encontrarse, de forma natural, en la bauxita, como resultado de un microambiente originado durante la cristalización por baja actividad de agua en los poros.

Al igual que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presenta una estructura cristalina tipo espinela, con grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$ y un parámetro de red $a=7,906\text{\AA}$ [39,53,68-71], aunque difiere de

ésta por presentar una distribución de poros de menor tamaño, y por tener un contenido de agua mucho menor [72]. En η - Al_2O_3 , los átomos de Al ocupan posiciones tetraédricas y octaédricas. Según *Lippens* [73], esta fase contiene más iones Al^{3+} en posiciones tetraédricas que la fase gamma, lo que le confiere un carácter más ácido. Del mismo modo que la γ -alúmina, se utilizan en catálisis debido a su elevada superficie específica que puede variar de 250 a $500\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ en función de las condiciones de síntesis utilizadas [73].

En la Figura I.2.5 se presenta la proyección tridimensional de la estructura de η - Al_2O_3 , descrita por *Jayaram et al.* [74].

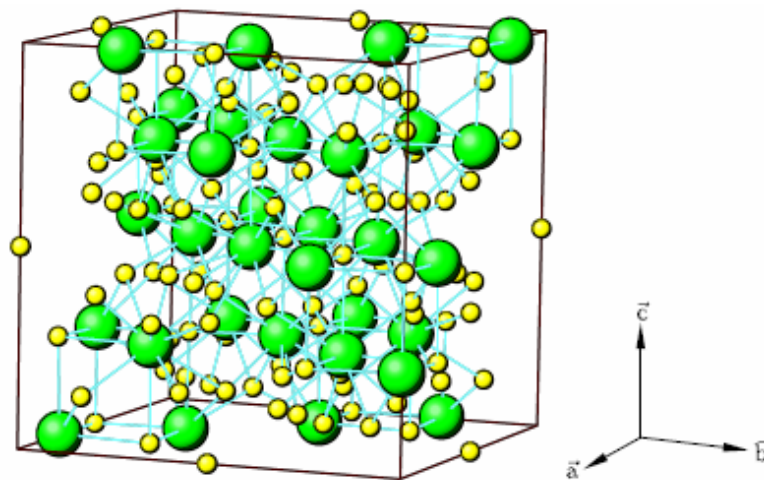


Figura I.2.5- Estructura 3D de η - Al_2O_3 . (Al: ● y O: ●) [74]

δ - Al_2O_3

El polimorfo δ , se obtiene por calcinación de boehmita a temperaturas superiores a las requeridas para la obtención de γ -alúmina. El amplio intervalo de temperatura de su formación, entre 700 y 1300°C , está estrechamente relacionado con las características de su precursor y con las condiciones experimentales del tratamiento térmico [39,40]. Esta fase de transición puede ser estabilizada en presencia de pequeñas cantidades de compuestos como: MgO , NiO , Li_2O , AlN [75].

La alúmina δ presenta una estructura cristalina tetragonal, con un grupo espacial $P\bar{4}m2$ y unos parámetros de red $a=5,599\text{\AA}$, $c=23,657\text{\AA}$ y $Z=12$ [50]. La estructura se puede considerar como una superred que se forma apilando de tres unidades convencionales de espinela $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a lo largo de la dirección del eje c , en las que se reordenan sólo las posiciones de los cationes de Al que pasan a ocupar $3+1/3$ de las 16 posiciones octaédricas y las 8 posiciones tetraédricas. Esta migración de cationes permite definir una celda unidad de parámetros de red $a_\delta = \sqrt{2}/2a_\gamma$ y $c_\delta = 3a_\gamma$ [39,73]. *Euzen et al.* [57], describen la transformación $\gamma \rightarrow \delta$ a través de la formación de enlaces Al-O-Al entre las caras de la fase γ .

Sin embargo, otros autores han descrito a partir de tres unidades de alúmina γ , la estructura de la alúmina δ mediante una red rómbica con $a_\delta = a_\gamma$, $b_\delta = 1,5a_\gamma$ y $c_\delta = 2a_\gamma$ y grupo espacial $P2_12_12_1$ [74,76-78]. *Levin et al.* [39], indican que cuando esta fase se obtiene a partir de boehmita, la simetría que presenta es tetragonal, mientras que cuando se obtiene por otras rutas de procesado como, el anodizado, el enfriamiento rápido de un fundido, o la oxidación térmica del aluminio, presenta una simetría rómbica.

En la Figura I.2.6 se presenta la proyección de la estructura de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el plano (010) y en la Figura I.2.7, su proyección 3D [50].

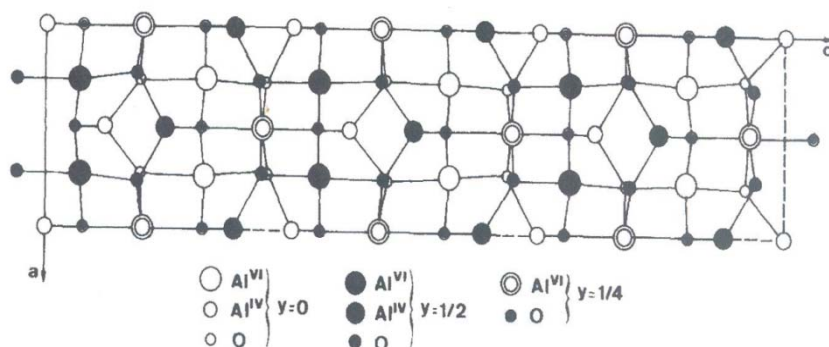


Figura I.2.6.- Proyección en el plano (010) de la estructura de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

(Al: \bullet y O: \bullet) [50]

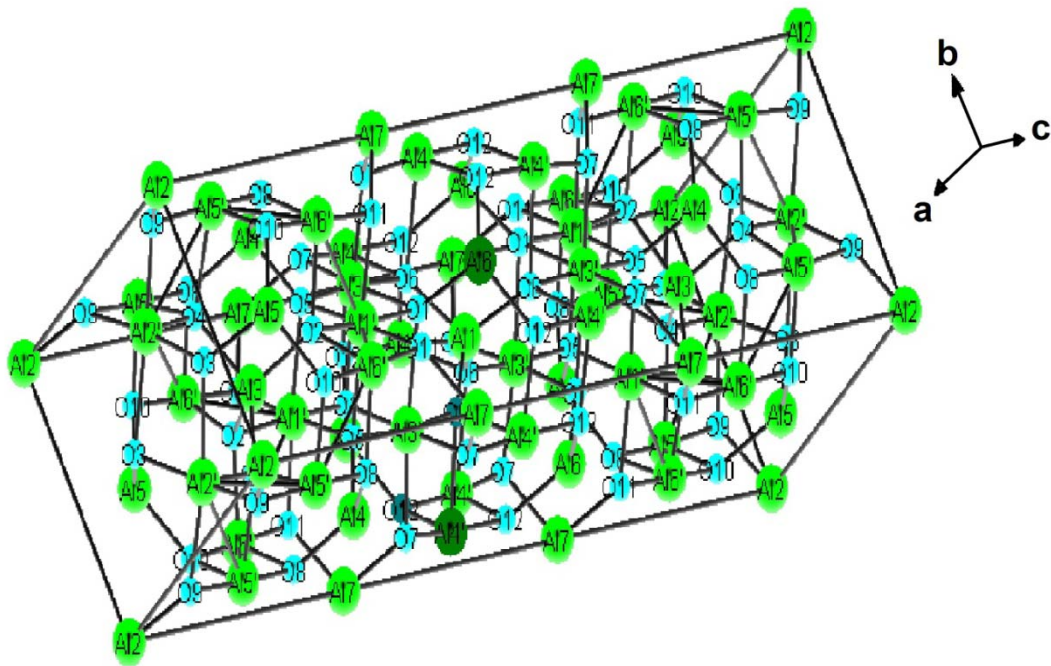


Figura I.2.7.- Estructura 3D de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Al ● y O: ●) [50]

$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la transformación boehmita a corindón, la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se forma a partir de las fases metaestables descritas anteriormente, como paso previo a la estructura estable. La transformación de la fase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, conlleva una reorganización de la estructura, pasando de un grupo espacial tetragonal a uno monoclinico C2/m.

La alúmina θ presenta una estructura isomorfa con el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, de parámetros de red $a=11,795\text{\AA}$, $b=2,910\text{\AA}$, $c=5,621\text{\AA}$, $\beta=103,79^\circ$ y $Z=4$ [51,62,79,80]. Esta fase se construye a partir de un empaquetamiento de átomos de oxígeno en una red tipo espinela deformada, con los átomos de Al ocupando preferentemente las posiciones tetraédricas. Este polimorfo se considera una fase de transición entre la red de la espinela ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), con un empaquetamiento cúbico de los átomos de oxígeno, y la del corindón, con un empaquetamiento hexagonal de los átomos de oxígeno, ocupando los átomos de Al únicamente posiciones octaédricas. Aparentemente, los átomos de Al en los huecos tetraédricos favorecen la reorientación de la red de los átomos de oxígeno.

En la Figura I.2.8 se presenta la estructura de θ - Al_2O_3 según el plano (010) [81] y en la Figura I.2.9 la estructura 3D [51].

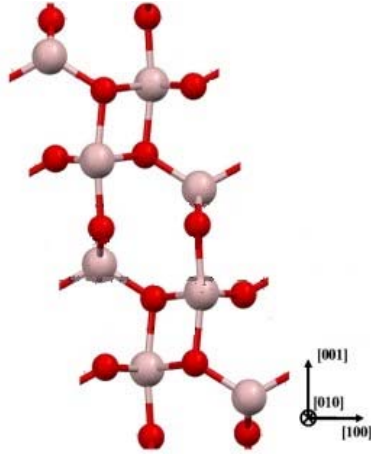


Figura I.2.8.- Estructura de θ - Al_2O_3 . (Al \bullet y O: \bullet) [81]

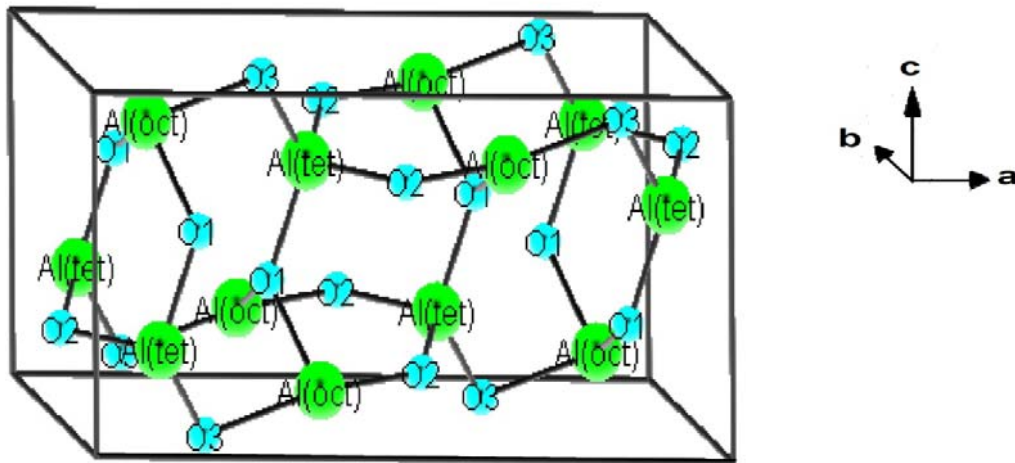


Figura I.2.9.- Estructura 3D de θ - Al_2O_3 (Al \bullet y O: \bullet) [51]

Las alúminas δ y θ se utilizan principalmente para el control de la contaminación producida por la industria automotriz como soporte catalítico [82,83].

χ - Al_2O_3

El polimorfo χ es una alúmina de baja temperatura que se obtiene calentado la gibsitita al aire o bajo atmósfera de nitrógeno. Se caracteriza por presentar un espectro

de difracción de rayos X con un fondo difuso y picos muy anchos. Aunque no presenta una estructura tipo espinela, no existe un acuerdo unánime sobre la estructura de esta fase, de forma que en la literatura se debate si corresponde a una estructura cristalina de simetría cúbica con un parámetro de red $a=7,95\text{\AA}$ [84] o hexagonal con grupo espacial $P6/m\text{mm}$ y parámetros de red $a=5,560\text{\AA}$ y $c=13,44\text{\AA}$ [52,85], que en cualquier caso, corresponde a una red altamente desordenada que contiene una cantidad apreciable de iones hidroxilos [86].

$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$

La alúmina κ tiene una estructura rómbica, con grupo espacial $Pna2_1$ y parámetros de red $a=4,690\text{\AA}$, $b=8,180\text{\AA}$, $c=8,870\text{\AA}$ y $Z=8$ [53,87]. En esta fase los átomos de oxígeno presentan un empaquetamiento compacto con una secuencia de apilamiento ABAC a lo largo del eje c , $\frac{1}{4}$ de los átomos de Al ocupan las posiciones tetraédricas y el resto las octaédricas. Como se muestra en la Figura I.2.10, la coordinación tetraédrica de los átomos de Al forman líneas zigzagueantes a lo largo de la dirección [100]. Esta figura muestra del mismo modo, como también las vacantes forman líneas zigzagueantes a lo largo de esta dirección [53]. En la Figura I.2.11 se presenta la estructura tridimensional.

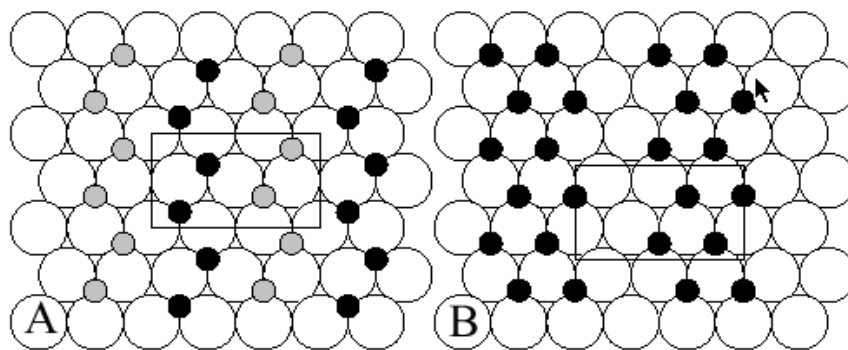


Figura I.2.10.- Distribución de Al tetraédrico y vacantes en las dos primeras capas $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$

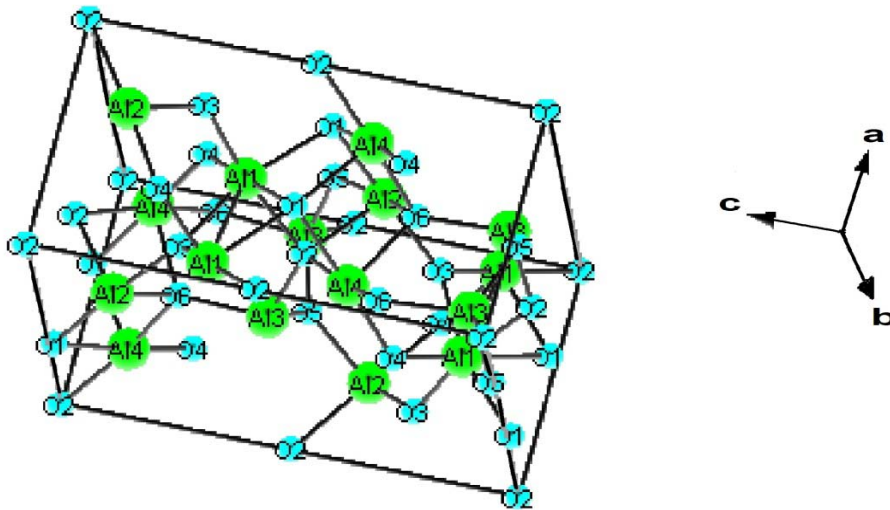


Figura I.2.11.- Estructura 3D de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Al ● y O: ●) [87]

I.2.1. Corindón

El corindón es la forma cristalina estable del óxido de aluminio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), cristaliza en el sistema trigonal en el grupo espacial $R\bar{3}c$ y parámetros de red $a=4,76\text{\AA}$, $c=12,98\text{\AA}$ y $Z=6$ [88]. Presenta una estructura tipo hematitas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que se basa en un empaquetamiento hexagonal compacto de oxígenos paralelo al plano (0001), con el aluminio en coordinación octaédrica. Para mantener el balance de cargas eléctricas, cada Al está en coordinación con 6 átomos de oxígeno, con lo que sólo 2/3 de los intersticios octaédricos están ocupados. Como se muestra en las Figuras I.2.12 y I.2.13, la red de corindón consiste en un apilamiento de capas alternadas de iones O y Al. Existen tres posibles posiciones para la vacante, por lo que la capa de aluminio puede presentar tres configuraciones (c1, c2, y c3), de forma que la secuencia completa de apilamiento será A-c1-B-c2-A-c3-B-c1-A-c2-B-c3-A, donde A y B son las capas de iones oxígeno [88-90].

La propiedad más importante del corindón es su elevada dureza, sólo superada por el diamante y algunas sustancias sintéticas, como el carburo de silicio. El elevado punto de fusión (2.054°C), permite su utilización como material refractario a altas temperaturas ($>1600^\circ\text{C}$) [90,91]. En la Tabla I.2.2 se recogen las principales propiedades del corindón [92-94].

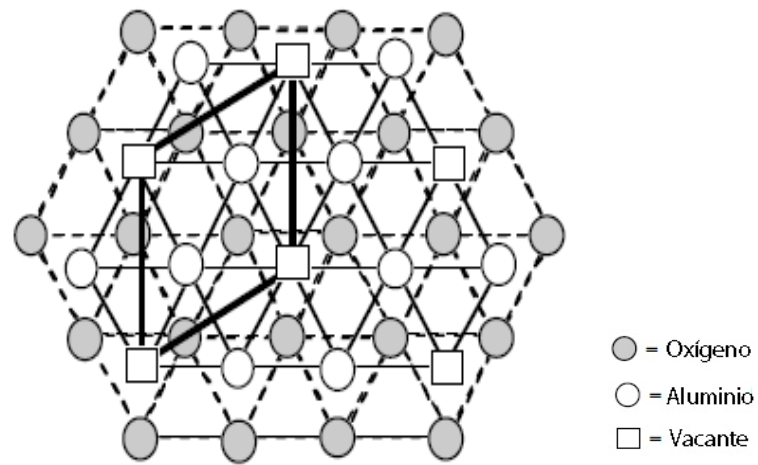


Figura I.2.12.- Distribución de Al octaédrico y vacantes en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [88]

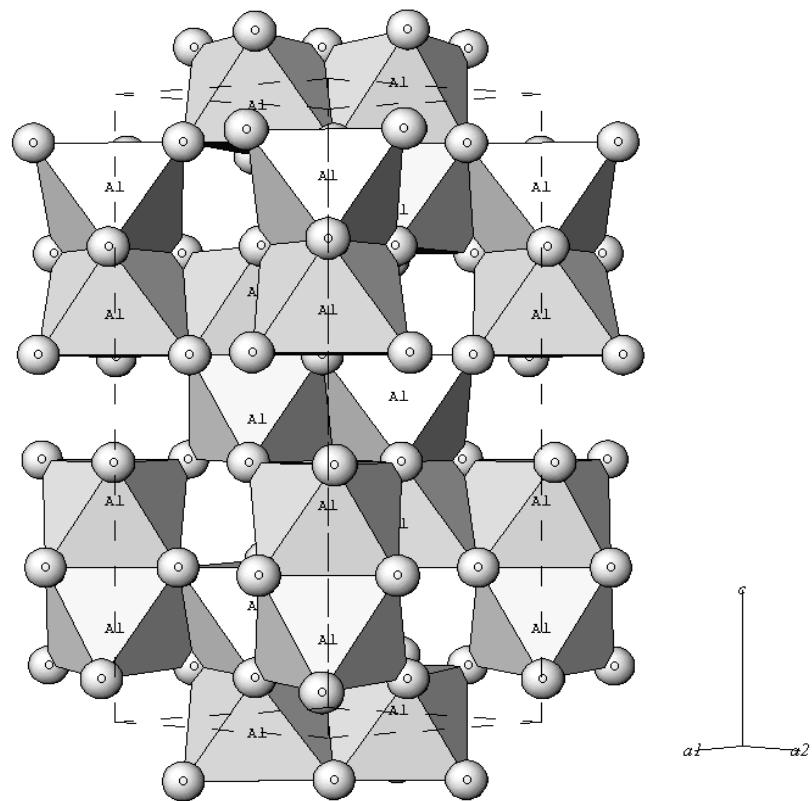


Figura I.2.13.- Estructura 3D de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [89]

Tabla I.2.2.- Propiedades físicas, mecánicas, eléctricas, térmicas y químicas del corindón [92-94]

<i>Propiedades</i>		
Propiedades Físicas	Densidad, ρ	3,97g/cm ³
	Peso molecular, M	102g/mol
	Temperatura máxima de utilización en aire	1700-1800°C
Propiedades mecánicas	Dureza (Mohs)	9
	Modulo de elasticidad, E	403GPa
	Coefficiente de Poisson, ν	0,23
	Resistencia a la flexión, σ_f	380MPa
Propiedades eléctricas	Constante dieléctrica, ϵ_r	9-10
	Resistividad eléctrica a 20°C, σ	$> 10^{14}$ Ohm·cm
	Resistencia dieléctrica	13,4kV/mm
Propiedades térmicas	Volumen específico	25,8cm ³ /mol
	Conductividad térmica, λ	
	a 100°C	30W/(m·K)
	a 400°C	13W/(m·K)
	a 1300°C	6W/(m·K)
	a 1800°C	7,4W/(m·K)
Dilatación lineal, α ($\times 10^6$) de 50 a 1000°C	6.5-12	
Punto de fusión	2053°C	
Resistencia química	Ácidos – concentrados	Buena
	Ácidos – diluidos	Buena
	Alcalinos	Buena
	Halógenos	Buena
Solubilidad	Agua	Insoluble
	Disoluciones orgánicas	Insoluble
	Disoluciones alcalinas	Ligeramente soluble

I.3. Síntesis de alúminas

Las alúminas, como se ha comentado anteriormente, provienen de la deshidratación de diferentes compuestos de aluminio como bayerita, gibsita, diásporo y tohdita, siendo la bauxita la materia prima natural más importante para la producción de alúmina.

Dependiendo del tipo de hidróxido de aluminio precursor y de las condiciones de calcinación, se obtienen diferentes alúminas de transición, siendo la fase final de alta temperatura, en todos los casos, el polimorfo estable corindón, que es la única fase que se encuentra en la naturaleza.

I.3.1. Precursores convencionales naturales: bauxita

La bauxita es una roca sedimentaria de origen químico, originada por la meteorización de otras rocas ricas en aluminio, que suele presentar aspecto terroso o pisolítico y una coloración que varía de blanca a gris. También es frecuente la coloración rojiza u ocre en función del contenido en óxidos de hierro, o materia orgánica [90,95].

Está formada principalmente por óxidos e hidróxidos de aluminio (30-54%), dónde radica su interés económico, tanto para la obtención de alúmina como de aluminio. Las principales impurezas que presenta son diversos compuestos de silicio, hierro y titanio. El silicio se encuentra en forma de sílice libre, de óxidos como cuarzo y calcedonia, silicato de aluminio puro (caolín o caolita) o mezclado con otros metales como sodio, potasio, hierro, calcio y magnesio (ortosa, albita, anortita, moscovita) y arcillas (mezcla de productos resultantes de la descomposición de los silicatos de aluminio por la acción del agua, CO₂, calor, etc.). El hierro se encuentra principalmente en forma de hidróxidos (goethita y limonita), o en forma de óxido férrico (hematites). El titanio está presente en forma de granos de mineral de rutilo, anatasa e ilmenita. El contenido de titanio es relativamente alto en bauxitas derivadas de rocas ígneas básicas, llegando al 11% en algunas menas. En función de su génesis,

pueden tener impurezas como carbonatos y óxidos e hidróxidos de manganeso, entre otros.

Se distinguen dos tipos de bauxitas según su génesis: lateríticas y kársticas. Las bauxitas lateríticas se forman en climas tropicales, sobre grandes extensiones y sobre substratos ricos en aluminio, como rocas ígneas ácidas tipo granito, rocas metamórficas ricas en moscovita o rocas sedimentarias tipo lutitas. Los yacimientos de bauxita más importante del mundo se encuentran dentro de este tipo, como los yacimientos de las penínsulas de Weipa y Gove (Australia); en Boke, Kindia, Bofia, Dinguiraye, Dabola y Siguiri (Guinea); en Guayana, Estado Bolívar y Santa Elena de Uairén (Venezuela); y en Jururti en el estado de Pará (Brasil), etc. [96]

Las bauxitas kársticas se forman como consecuencia de la meteorización del residuo arcilloso que queda tras la kárstificación de calizas y dolomías. Existen dos subtipos principales de yacimientos: jamaicano, reciente y sin recubrimiento y mediterráneo, común en Europa y que se caracteriza por su formación en el Mesozoico. En España, existen yacimientos en la región subpirenaica catalana (Tuxent-Aliñá, Peramola y Camarasa), en Teruel (Fuentespalda-Beceite), en Tarragona (Horta de San Juan) y en la cordillera Prelitoral (La Llacuna, Sta M^a de Miralles, S. Juan de Mediona). Estos yacimientos son de tipo kárstico y encuadrables en el subtipo mediterráneo. Los carbonatos que aloja la bauxita se encuentran interestratificados en series sedimentarias mesozoicas. Se han citado indicios en Murcia (Zaradilla de Totana), en el subbético mesozoico, también tipo kárstico pero con gibbsita dominante; en León (Portillo de Luna) en calizas estefanienses con presencia de diásporo; y en La Rioja (Haro) con gibbsita y nordstrandita interestratificadas en las facies Utrillas.

En las Figuras I.3.1 y I.3.2 se muestra un afloramiento de bauxitas kársticas tipo mediterráneo y una muestra de mano de una bauxita kárstica de los Urales (Rusia) [97].

En la Figura I.3.3 se presenta una muestra de mano correspondiente a una bauxita laterítica de Venezuela [98].



Figura I.3.1.- Yacimiento de bauxitas kársticas del Cejo de la Grieta en la Sierra de Ponce (Zaradilla de Totana, Murcia) [97]



Figura I.3.2.- Bauxita kárstica de los Urales (Rusia) [97]



Figura I.3.3.- Ejemplar de bauxita laterítica de Venezuela [98]

En la Tabla I.3.1 se recoge la producción mundial de bauxita, su distribución entre los principales países productores y una estimación de las reservas de este mineral. La producción europea en ese periodo fue de tan sólo 3,2 millones de toneladas. En el caso de España, se dejó de extraer bauxita en el año 2007. Hasta entonces, este material se destinaba a la industria del cemento debido a que las bauxitas española se caracterizan por un elevado contenido en sílice, que las hace inadecuadas para la obtención de alúmina por métodos convencionales. Por tanto, en España se tiene que importar la totalidad de bauxita necesaria para la producción de alúmina y aluminio [2,95,99].

Tabla I.3.1.- Producción de bauxita en 2010 y 2011 y reservas totales en miles de toneladas (USGS, 2012 [99])

<i>Países</i>	<i>Producción minera</i>		<i>Reservas minera</i>
	<i>2010</i>	<i>2011</i>	
Australia	68.400	67.000	6.200.000
China	44.000	46.000	830.000
Brasil	28.100	31.000	3.600.000
Guinea	17.400	18.000	7.400.000
Jamaica	8.540	10.200	2.000.000
India	18.000	20.000	900.000
Guayana	1.760	2.000	850.000
Grecia	2.100	2.100	600.000
Kazajstán	5.310	5.400	160.000
Rusia	5.480	5.800	200.000
Sierra Leona	1.090	1.700	180.000
Surinam	4.000	5.000	580.000
Venezuela	2.500	4.500	320.000
Vietnam	80	80	2.100.000
Otros países	2.630	2.600	3.300.000
Total (Apróx.)	209.000	220.000	29.000.000

El principal método industrial para producir alúmina a partir de bauxita fue desarrollado por el austriaco *Karl Joseph Bayer* en 1887 (Patente alemana 43.997). Cada año se producen más de 30 millones de toneladas de alúmina en todo el mundo, cuya distribución por continentes en 2010 se recoge en la Tabla I.3.2 [2,99].

Tabla I.3.2.- Producción de alúmina en 2010

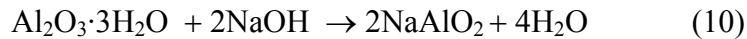
<i>Continente</i>	<i>Alúmina (en %)</i>
Europa	7
América del Norte	6
Asia (excluida China)	40
América del Sur	16
África	1
Oceanía	23
Otros	7

La producción de alúmina a partir de la bauxita mediante el proceso Bayer (Fig. I.3.4) [2] consta de las siguientes etapas:

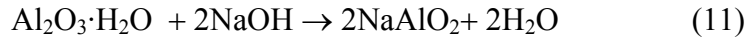
1) Preparación de bauxita: consiste en lavar, moler y mezclar el mineral para homogenizar la composición e incrementar la superficie de reacción. En la mayoría de las plantas industriales el proceso de pulverización se realiza adicionando una porción de licor cáustico. Así se obtiene una suspensión con partículas diámetro comprendido entre 300 y 700 micras.

2) Digestión o lixiviación: La suspensión anterior se inyecta en los digestores y se agita con una disolución de NaOH para disolver de manera selectiva la alúmina, durante un intervalo de tiempo que oscila entre 2 y 8 horas, entre 150 y 240°C y a presiones de hasta 5 bares, dependiendo de las propiedades de la bauxita. Durante este proceso todos los óxidos e hidróxidos de aluminio pasan a la solución alcalina según las reacciones siguientes [5]:

* Para el trihidrato (proceso Bayer americano):



* Para el monohidrato (proceso Bayer europeo):

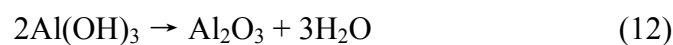


Como el resto de los componentes de la bauxita (Fe_2O_3 , SiO_2 y TiO_2) no son solubles en el medio alcalino, al final de la digestión se obtiene una suspensión que contiene aluminato sódico y residuos sólidos (lodo rojo).

3) Separación de los residuos sólidos insolubles: La solución resultante de la digestión se pasa por los tanques de expansión, en los cuales tiene lugar una despresurización en forma escalonada hasta presión atmosférica y una disminución de la temperatura hasta aproximadamente 105-100°C y se diluye para facilitar el proceso de sedimentación. La mayor parte de los lodos rojos se depositan gradualmente en el fondo del tanque de sedimentación. Este lodo rojo se extrae de manera continua y se lava para recuperar la sosa y la alúmina que pueda haber quedado. Como el licor sobrante de la sedimentación contiene partículas en suspensión, se realiza un filtrado de seguridad utilizando filtros de presión constante.

4) Precipitación: El licor caustico libre de sólidos se conduce a los tanques de precipitación para recuperar la alúmina disuelta como $\text{Al}(\text{OH})_3$ revirtiendo la reacción que previamente tuvo lugar en el digestor. Para que se produzca esta precipitación se precisa de la siembra de una cantidad controlada de cristales finos de hidróxido de aluminio. La calidad del producto vendrá determinada por la temperatura de precipitación y velocidad de enfriamiento.

5) Calcinación: Finalmente el lodo de alúmina hidratada gruesa se lava, se filtra, y se somete a secado y calcinación a temperaturas superiores a 1100°C para obtener como producto final las partículas de alúmina según la reacción:



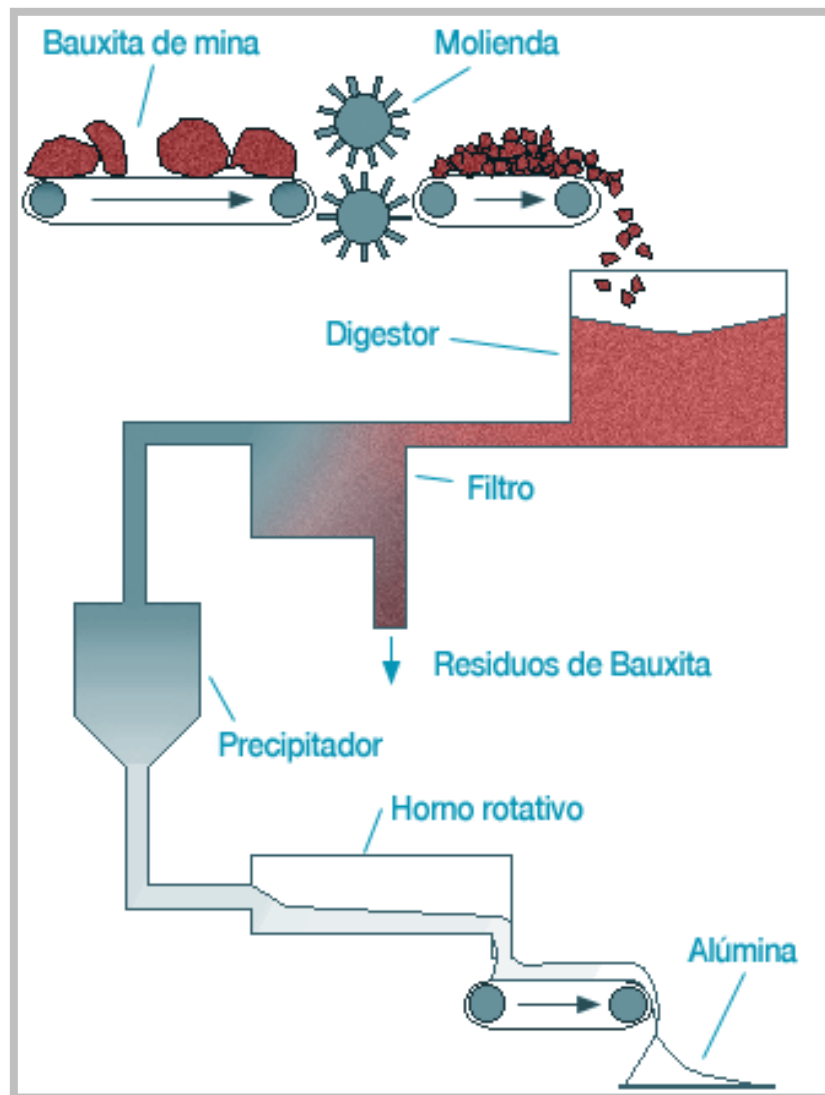


Figura I.3.4.- Proceso Bayer para la obtención de alúmina [2]

I.3.2. Otros precursores convencionales naturales y sintéticos: hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio

Además de la bauxita, existen otros materiales tanto naturales como sintéticos a partir de los cuales y mediante un proceso de descomposición térmica, se pueden obtener las diferentes fases de alúmina, como se ha comentado anteriormente. Entre ellos, se pueden citar los hidróxidos de aluminio como gibsita (o hidrargilita), bayerita, nordstrandita, tohdita y doyleita, así como los oxihidróxidos como boehmita y diásporo.

Las rutas químicas de síntesis de estos materiales incluyen hidrólisis de sales de aluminio, aluminatos y aluminio metálico en diferentes condiciones de pH, presión y temperatura [100-103]. En el caso de los oxihidróxidos, además de la síntesis hidrotermal a diferentes valores de pH y temperatura, utilizando como materia prima sales comerciales de aluminio, también se incluyen procesos térmicos en los que se realiza una deshidratación parcial de los hidróxidos de aluminio [73,86,91,92,104].

En la Figura I.3.5 se muestra el diagrama PT para el sistema $Al_2O_3 \cdot H_2O$ donde se observan los diferentes campos de estabilidad de bayerita, boehmita, diásporo y corindón [86].

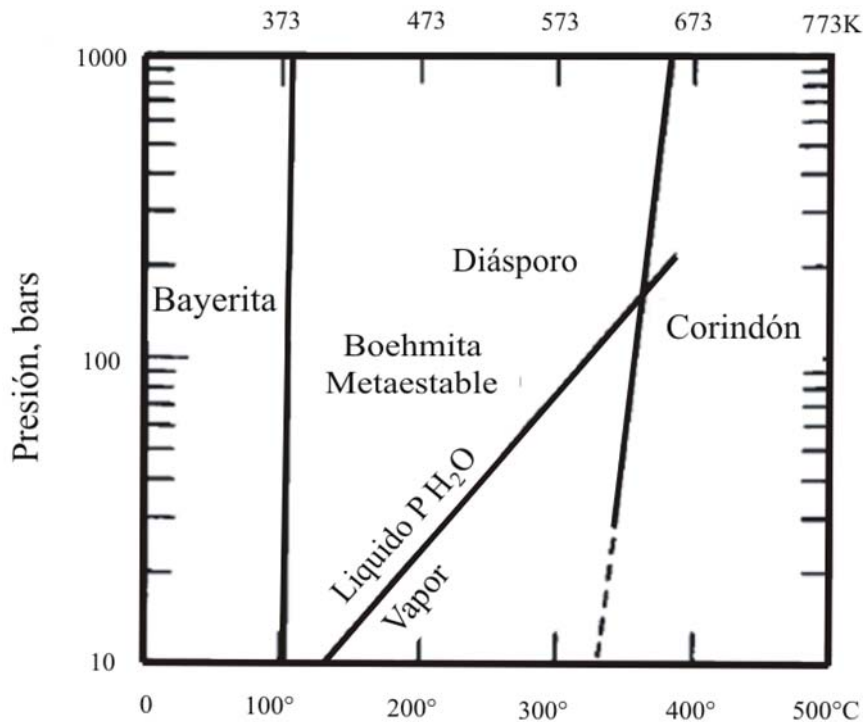


Figura I.3.5.- Diagrama PT del sistema $Al_2O_3 \cdot H_2O$ [86]

Las características cristalográficas de los hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio se recogen en la Tabla I.3.3.

Tabla I.3.3.- Características cristalográficas de hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio

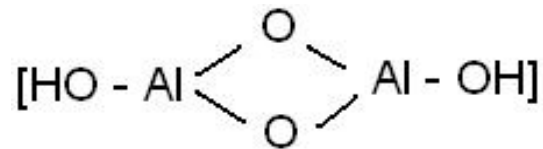
<i>Designación mineralógica</i>	<i>Sistema cristalino/ Grupo espacial/ Z</i>	<i>Parámetros de celda (Å, °)</i>	<i>Formula química</i>	<i>Densidad (g/cm³) [105]</i>
Boehmita [106,107]	Rómbico Cmcm Z=4	a=2,868 b=12,23 c=3,692	γ -AlOOH	3,01
Diásporo [108]	Rómbico Pbnm Z=4	a=4,401 b=9,425 c=2,845	α -AlOOH	3,44
Gibbsite [109]	Monoclínico P2 ₁ /n Z=8	a=8,641 b=5,078 c=9,719 β =94,56	γ -Al(OH) ₃	2,42
Bayerita [110]	Monoclínico P2 ₁ /n Z=8	a=5,062 b=8,671 c=4,713 β =90,27	α -Al(OH) ₃	2,53
Nordstrandita [111]	Triclínico P $\bar{1}$ Z=8	a=8,752 b=5,069 c=10,24 α =70,16 β =74,00 γ =58,28	Al(OH) ₃	2,44
Tohdita [112]	P6 ₃ mc Z=2	a=5,576 c=8,768	Al(OH) ₃	
Doyleita [113]	Triclínico P $\bar{1}$ Z=2	a=5,002 b=5,175 c=4,980 α =97,50 β =118,6 γ =104,7	Al(OH) ₃	2,48

Boehmita

La boehmita, γ -AlOOH, es el principal constituyente de las bauxitas kársticas mediterráneas. Se forma por meteorización de aluminosilicatos. Su color varía de

blanco, marrón grisáceo pálido, o amarillento en función de las impurezas, presenta una buena exfoliación, con dureza de 3 a 3,5(Mohs) y densidad de $3,08\text{g/cm}^3$. Debe su nombre al geólogo alemán, *Johannes Böhm* (1857-1938) [114]. Cristaliza en el sistema rómbico, con grupo espacial Cmc y parámetros de red: $a=2,868\text{Å}$, $b=12,230\text{Å}$, $c=3,692\text{Å}$ y $Z=4$ [106,107,115,116].

La estructura está formada por capas unidas a través de puentes de hidrógeno y cada capa está constituida por cadenas dobles paralelas de octaedros de AlO_6 que comparten aristas, donde un O de cada octaedro está ligado a un H del grupo OH, con el siguiente grupo funcional:



De esta forma el aluminio está coordinado a cuatro átomos O(1) y cuatro O(2). Mientras que los átomos O(1) están dentro de la capa y son compartidos por los octaedros AlO_6 adyacentes, los átomos O(2) se conectan a los átomos de hidrógeno. Estos átomos de H se acomodan entre las capas apiladas a lo largo de la dirección [010], las cuales se unen a través de enlaces por puentes de hidrógeno entre los iones hidroxilos de capas vecinas. Como el enlace por puente de hidrógeno es más débil que el enlace covalente, estos materiales presentan una fácil exfoliación en planos perpendiculares a la dirección [010]. La boehmita es isoestructural con la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) [1,90,73,117,118]. En la Figura I.3.6 se muestra la estructura de la boehmita [89,119].

En función de las condiciones de formación o síntesis, la boehmita puede contener cantidades variables de agua en el espacio intercapa. Aunque el grado de hidratación no produce diferencias estructurales, confiere al material propiedades diferentes a la vez que influye en el tamaño de cristalito [35].

Entre las aplicaciones industriales de la boehmita, se destaca su utilización como precursor de alúminas metaestables (γ -, δ -, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) y corindón tras un proceso de calcinación controlada [35,39]. Además, la boehmita también tiene aplicaciones

directas en diferentes sectores como catálisis, industria cerámica, industria del cemento y derivados, fabricación de pinturas, recubrimientos, cosméticos y nanomateriales [116-118,120-123].

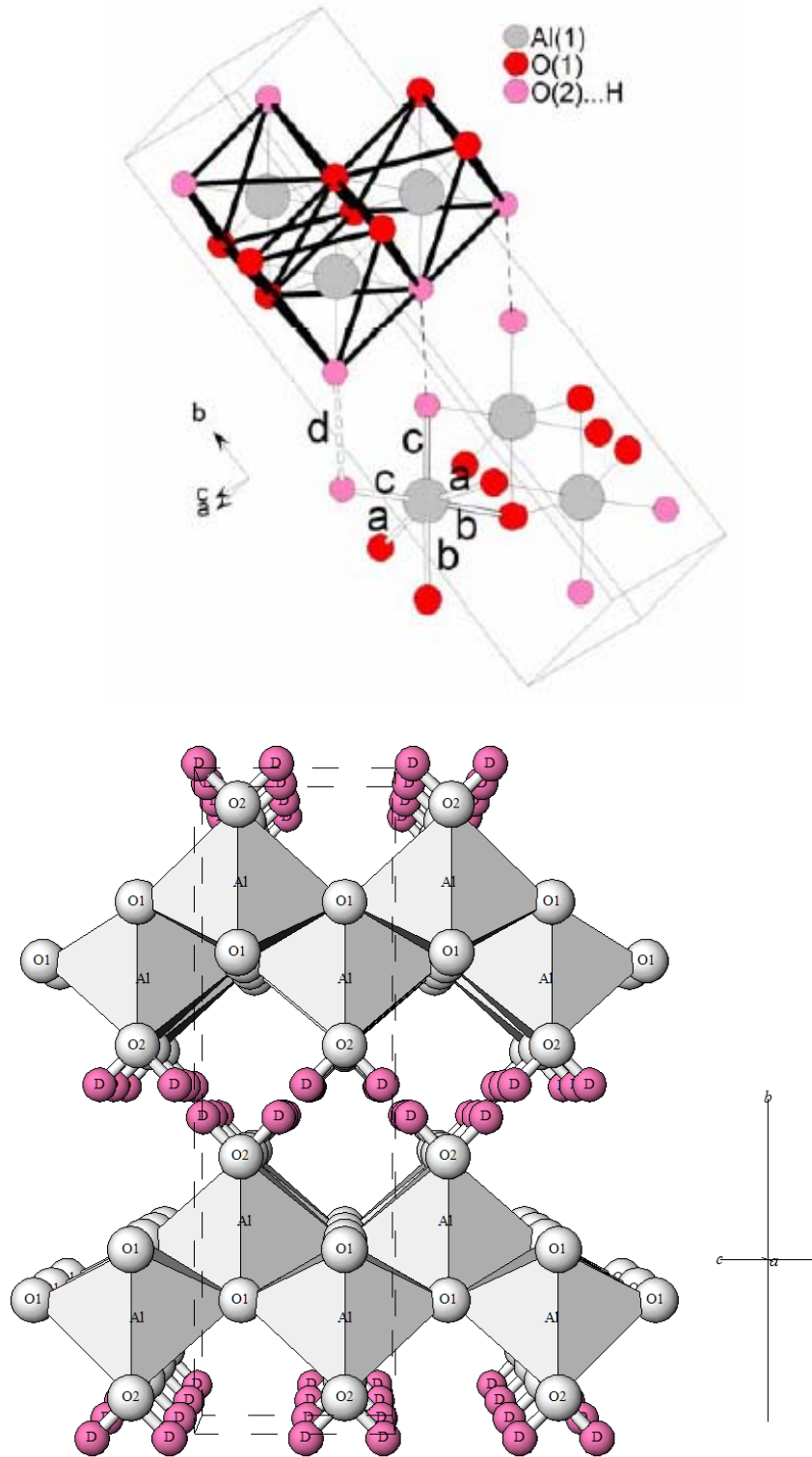
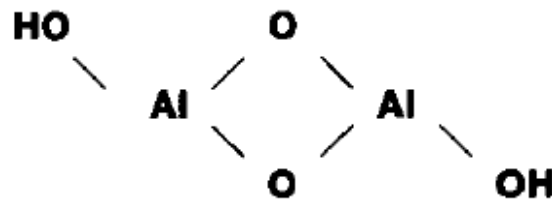


Figura I.3.6.- Estructura de boehmita γ -AlOOH [89,119]

Diásporo

Es un hidróxido de aluminio de fórmula $\alpha\text{-AlOOH}$, componente esencial de depósitos de bauxita paleozoicas, en los que se forma a presión atmosférica y temperatura ambiente [124]. Se encuentra también en metabauxitas afectadas por metamorfismo de baja temperatura (300-400°C) y alta presión (>800MPa) [125], y se transforma en corindón a temperaturas superiores a 400°C y presión entre 600-700MPa [126]. También se ha descrito la formación de diásporo como mineral minoritario en serpentinas, reconocible solo microscópicamente debido a su pequeño tamaño (<1mm) [127-128]. Presenta coloración variada desde incoloro a gris verdoso, pasando por blanco y amarillo, con una dureza 6,5 a 7 (Mohs) y densidad de 3,40g/cm³ [1].

El diásporo cristaliza en el sistema rómbico grupo espacial Pbnm, y parámetros de red $a=4,401\text{Å}$, $b=9,425\text{Å}$, $c=2,845\text{Å}$ y $Z=4$ [108]. Al igual que la boehmita, el diásporo se basa en cadenas de dobles moléculas con el siguiente grupo funcional:



A diferencia de la estructura de la boehmita, estas cadenas se disponen en un empaquetamiento compacto casi hexagonal, con los átomos de Al ocupando parte de las posiciones octaédricas. La red cristalina del diásporo se construye a partir de dobles cadenas de octaedros $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ que comparten aristas según se muestra en la Figura I.3.7. Estas cadenas dobles se disponen paralelas al eje c y comparten átomos de oxígeno en los vértices. Los grupos OH forman enlaces por puentes de hidrógeno en el plano (001) a partir de canales que forman los octaedros de coordinación, con los vectores $\text{O}\cdots\text{O}$ y $\text{O}-\text{H}$ inclinados aproximadamente 31 y 20° respecto del eje a . La diferente disposición de los átomos de O y los grupos hidroxilos en la boehmita y el diásporo es la responsable del distinto comportamiento

de ambos minerales durante el proceso de deshidratación. El diásporo es isoestructural con la goethita (α -FeOOH) [90].

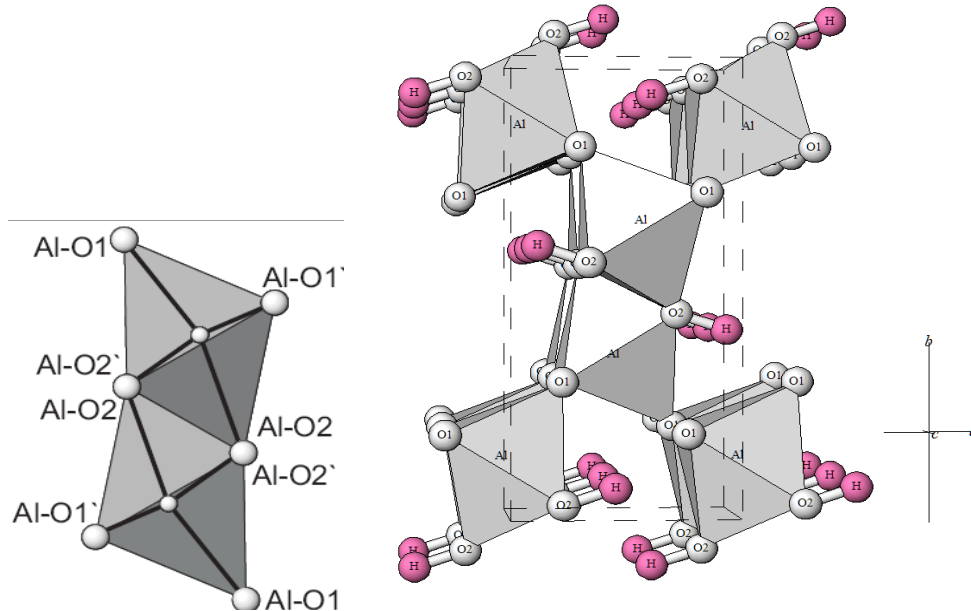


Figura I.3.7.- Estructura de diásporo, α -AlOOH [89,129].

Gibbsite

La gibbsite o hidrargilita es una de las formas minerales del hidróxido de aluminio, habitualmente descrita como γ -Al(OH)₃. Se encuentra en depósitos de bauxitas y en arcillas, especialmente en zonas tropicales. Los depósitos de bauxita ricos en gibbsite se formaron mayoritariamente en la era terciaria [130,131]. Se puede preparar gibbsite sintética a partir de disoluciones acuosas de aluminato sódico a pH inferior a 5,8, con diferentes morfologías según las condiciones experimentales [132].

La gibbsite cristaliza en el sistema monoclinico, formando cristales bien desarrollados de aspecto hexagonal y de hábito tabular, pudiendo presentar maclas generalmente múltiples y complejas. También es común encontrarla en forma de agregados esferulíticos, radiales, mamelares o estalagmíticos. Su grupo espacial es $P2_1/n$ y los parámetros de red son: $a=8,641\text{\AA}$, $b=5,07\text{\AA}$, $c=9,719\text{\AA}$, $\beta=94,566^\circ$ y $Z=8$ y densidad de $2,48\text{g/cm}^3$ [109]. Su estructura cristalina está formada por dobles capas de grupos hidroxilos con átomos de aluminio ocupando 2/3 de los intersticios octaédricos

dentro de las capas, como se muestra en la Figura I.3.8. Como en dos de cada tres octaedros hay una vacante, cada átomo de aluminio se une a seis grupos hidroxilos y cada hidroxilo estará coordinado por dos átomos de aluminio y un intersticio vacante [89,129,133], alcanzándose así el balance entre las cargas. Cada doble capa se localiza con respecto a sus capas adyacentes de forma que los iones OH se sitúan unos frente a los otros, de esta forma se obtiene una secuencia de apilamiento AB-BA-AB-... . Los grupos OH de dobles capas adyacentes se unen mediante enlaces por puente de hidrógeno.

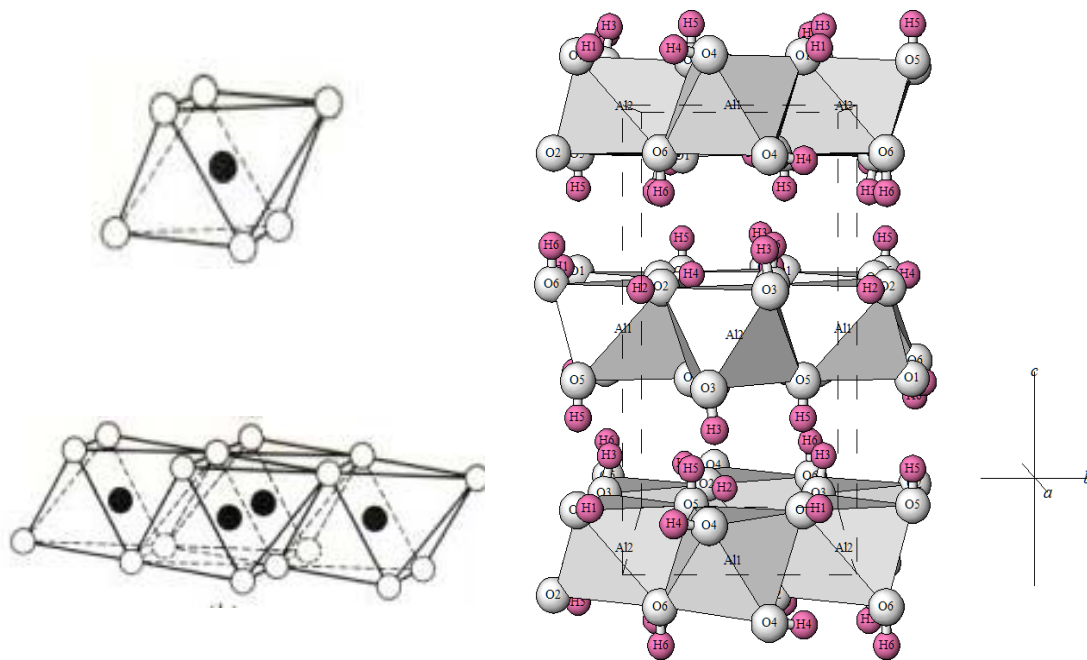


Figura I.3.8.- Estructura de gibsita, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ [89,134]

Bayerita

La Bayerita, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ es un mineral poco frecuente en la naturaleza, fue descrito por primera vez por *Gross*, en 1963 [135] y debe su nombre a *Karl Bayer* (1847-1904). Se presenta en forma de cristales aciculares o tabulares. Industrialmente, se obtiene a partir de aluminatos y se destina a la preparación de catalizadores y otras aplicaciones que precisan hidróxidos de aluminio de alta pureza [136].

Cristaliza en el sistema monoclinico, con grupo espacial $P2_1/a$ y parámetros de red $a=5,062\text{\AA}$, $b=8,671\text{\AA}$, $c=4,713\text{\AA}$, $\beta=90,27^\circ$, $Z=4$ y una densidad de $2,53\text{g/cm}^3$ [110,137]. Su estructura cristalina se construye a partir del mismo tipo de capas octaédricas Al-OH que la gibsita (Figura I.3.8), pero en este caso los hidroxilos de la tercera capa se sitúan entre las depresiones de los iones hidroxilo de la segunda, de esta forma se obtiene una secuencia de apilamiento AB-AB-AB- como se muestra en la Figura I.3.9 [89,129,138,139]. Por tanto, gibsita y bayerita se diferencian únicamente en la forma en que se apilan las dobles capas de grupos hidroxilo.

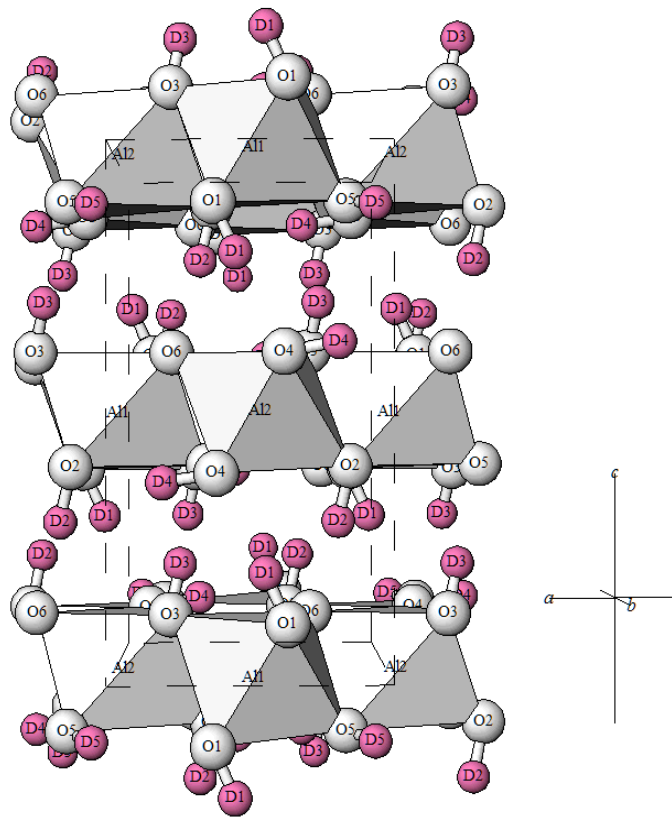


Figura I.3.9.- Estructura de Bayerita, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$. [89]

Nostrandita

La nordstrandita es una fase cristalina no común de Al(OH)_3 , que en 1956 *Van Nordstrand et al.* obtuvieron mezclando disoluciones de cloruro o nitrato de aluminio con hidróxido de amonio y envejeciendo durante varios días el gel resultante en el licor madre bajo un pH comprendido entre 7,5 y 9 [140]. Posteriormente, se ha

encontrado este mineral formando parte de arcillas procedentes de rocas calizas meteorizadas y de bauxitas.

Cristaliza en el sistema monoclinico, con grupo espacial $P\bar{1}$, y parámetros de red $a=5,114\text{\AA}$, $b=5,082\text{\AA}$, $c=5,127\text{\AA}$, $\alpha=70,16^\circ$, $\beta=74,0^\circ$, $\gamma=58,28^\circ$, $Z=2$ y densidad de $2,42\text{g/cm}^3$, con una dureza en la escala de Mohs de 3 y exfoliación perfecta según $\{110\}$ [111,129,141]. En la figura I.3.10 se muestra la estructura de esta fase cristalina [141].

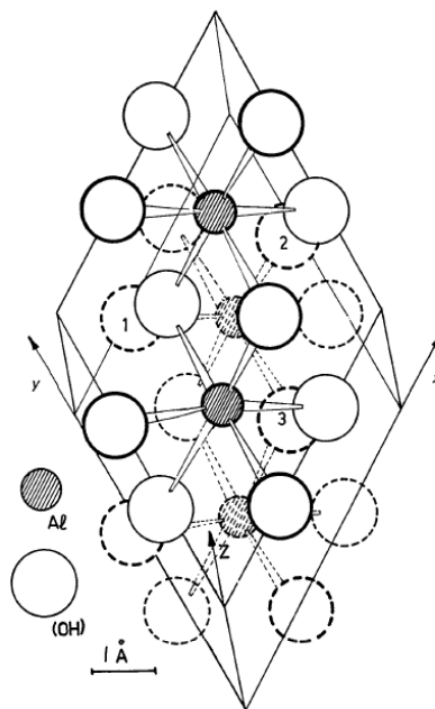


Figura I.3.10.- Estructura de Nordstrandita, $Al(OH)_3$ [141]

Los parámetros a , b y γ de la celda triclínica se obtienen deformando una red trigonal perfecta (hexagonal) con $a=5,1\text{\AA}$ y $\gamma=60^\circ$. La distancia entre los planos basales d_{001} de la nordstrandita ($4,79\text{\AA}$) tiene un valor intermedio entre los de la bayerita ($4,72\text{\AA}$) y la gibsitita ($4,85\text{\AA}$). Como la celda unidad de la nordstrandita contiene sólo dos capas dioctaédricas, $Al(OH)_3$, el valor de los ángulos α y β inferior a 90° sugiere un desplazamiento de una capa respecto de la otra, que hace que los grupos hidroxilos de una capa no se sitúen directamente encima de los intersticios de la capa adyacente como ocurre en el caso de la bayerita, sino que los hidroxilos de capas adyacentes están casi enfrentados. Esta configuración sugiere que se forman enlaces por puente

de hidrógeno entre las capas adyacentes como en la gibsita, pero en este caso son el resultado de un desplazamiento de las capas. De este modo, los átomos de Al de capas vecinas están desplazados unos con respecto a otros, a diferencia de lo que ocurre en la gibsita y la bayerita.

Tohdita

A diferencia de boehmita y diásporo, la tohdita es una fase sintética de composición $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que se forma por tratamiento hidrotermal de aluminio o gel de alúmina entre 275 y 550°C y 100-300 bares. Presenta una estructura cristalina hexagonal, con grupo espacial $P6_3mc$ y parámetros de red $a=5,576\text{Å}$ y $c=8,768\text{Å}$ y $Z=2$. La red cristalina de la tohdita tiene cuatro átomos de aluminio en coordinación octaédrica y otro en coordinación tetraédrica situados entre cuatro capas compactas de oxígeno, dando lugar a un empaquetamiento ABACABACA... , según se muestra en la Figura I.3.11 [112].

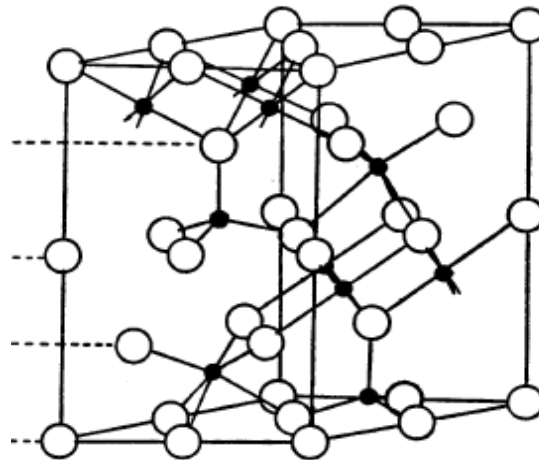


Figura I.3.11.- Estructura de la Tohdita, $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [112]

Doyleita

La doyleita es un polimorfo raro de $\text{Al}(\text{OH})_3$ que fue descrito por primera vez en 1985 por *Chao et al.* [113]. En la naturaleza se ha encontrado en vetas en sienita nefelínica en Quebec, Canada. [1].

Cristaliza en el sistema triclinico, con grupo espacial $P\bar{1}$ y parámetros de red $a=5,002\text{\AA}$, $b=5,175\text{\AA}$, $c=4,980\text{\AA}$, $\alpha=97,50^\circ$, $\beta=118,60^\circ$, $\gamma=104,74^\circ$, $Z=2$ y densidad de $2,48\text{g/cm}^3$ [89,113]. Presenta una dureza de 2,5 a 3 (Mohs) y exfoliación perfecta según $\{010\}$. Al igual que el resto de los polimorfos de $\text{Al}(\text{OH})_3$, su estructura se basa en dobles capas de grupos hidroxilos con átomos de aluminio ocupando 2/3 de los intersticios octaédricos, pero se distingue del resto en la disposición relativa de estas dobles capas y en el patrón de los enlaces por puentes de hidrógeno. En el caso de la Doyleita (Figura I.3.12), la secuencia de apilamiento de las dobles capas de hidroxilos es AB-AB-AB-, con un desplazamiento lateral y una falta de enlaces por puentes de hidrógeno bien definidos entre los hidroxilos dentro de la capa, que sería responsable de la escasa estabilidad de este mineral a temperatura y presión ambientes.

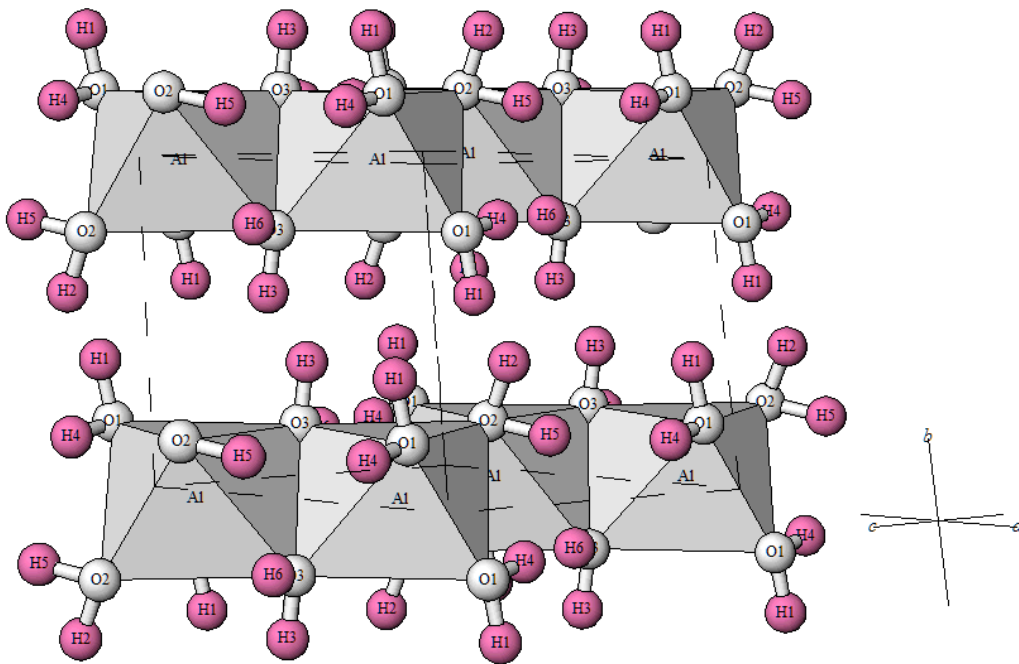


Figura I.3.12.- Estructura de la Doyleita $\text{Al}(\text{OH})_3$ [89].

I.4. Objetivos

A la vista de la problemática ambiental planteada por los residuos generados por la **industria del aluminio**, el objetivo principal de este trabajo de investigación es, la **revalorización** de un **residuo peligroso** de la industria terciaria del aluminio, mediante su transformación en un material con **valor añadido**, **alúmina**, convirtiendo este residuo contaminante en un subproducto, y, contribuyendo de esta forma, al ahorro de recursos naturales mediante el aprovechamiento de materiales secundarios, que podrían ser catalogados como “**Fin de condición de residuo**”.

Para la consecución de este objetivo principal, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- ✓ Caracterizar el residuo que se va a utilizar como fuente de aluminio.
- ✓ Desarrollar de un procedimiento de síntesis, sencillo y de bajo coste, que permita obtener un precursor de alúminas.
- ✓ Caracterizar el precursor, y estudiar su comportamiento térmico para obtener las condiciones óptimas de síntesis de alúminas.
- ✓ Estudiar el efecto de temperatura, tiempo y tipo de atmósfera en el proceso de formación de las alúminas.
- ✓ Realizar la caracterización microestructural tanto del precursor, boehmita, como de las alúminas metaestables y estable.

Todos los objetivos planteados se desarrollaran en los capítulos siguientes del trabajo presentado en esta Memoria, que se presenta para optar al título de Doctor por la Universidad Complutense de Madrid.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Materiales

Para la realización del trabajo presentado en esta Memoria, se partió de un residuo peligroso (rAl) que la empresa del sector terciario del aluminio Recuperación y Reciclajes Román S.L. (Fuenlabrada, Madrid) obtiene en los procesos de molienda de escorias de aluminio. Se trata de un sólido pulverulento gris, de granulometría muy fina y con un fuerte olor característico derivado de su composición química. En la Figura II.1.1 se muestra el aspecto macroscópico de este material.



Figura II.1.1.- Residuo de aluminio (rAl)

Debido a la heterogeneidad de la composición química del residuo de partida, y para garantizar que los ensayos se realizan utilizando una muestra representativa del material, en las instalaciones de la empresa se llevó a cabo un muestreo aleatorio de aproximadamente 25kg. Tras la homogeneización de todo el material en una mezcladora, se realizaron varios cuarteos sucesivos hasta obtener fracciones de muestra de 1kg. A su vez, una de estas fracciones de muestra fue dividida en porciones alicuotas que se destinaron a los diferentes análisis. En la Figura II.1.2 se presenta un esquema del proceso seguido para conseguir una muestra representativa en la Figura II.1.3 el divisor de muestras utilizado.

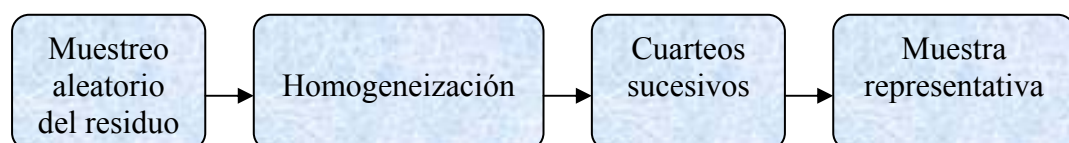


Figura II.1.2.- Proceso de toma de muestra representativa



Figura II.1.3.- Divisor de muestra (CENIM,CSIC)

Los reactivos químicos utilizados para llevar a cabo los ensayos de síntesis de alúminas han sido: ácido clorhídrico al 10% (solución obtenida a partir de HCl de un 37% de pureza de la marca Panreac) e hidróxido sódico 1N (solución obtenida a partir de NaOH sólido de un 99% de pureza de la marca Panreac).

II.2. Técnicas de análisis, identificación y caracterización

La caracterización microestructural del residuo de aluminio (rAl), de la boehmita utilizada como precursor y de las diferentes alúminas obtenidas tras los tratamientos térmicos, se ha realizado con ayuda de las técnicas experimentales que se describen a continuación, indicándose para cada una de ellas el equipamiento y las condiciones de trabajo utilizadas.

II.2.1. Difracción de rayos X

La identificación de las fases cristalinas se realizó a partir de los diagramas de difracción de rayos X (DRX) que se obtuvieron con un difractómetro SIEMENS D5000 bajo una corriente de 30mA y una tensión de 40kV, equipado con un tubo de Cu, rejillas de divergencia y antidispersión de 2mm (1°), rejilla de recepción de

0,6mm, rejillas Soller de 2,3°, y un monocromador de haz difractado (Figura II.2.1). Las condiciones de trabajo se seleccionaron para obtener diagramas de difracción de rayos X de suficiente calidad, con una buena estadística de recuento, picos bien definidos, y asegurando la presencia de los picos de difracción de las fases minoritarias. Se realizaron barridos θ - 2θ convencionales en el rango de 2θ comprendido entre 20 y 105° con un incremento de 0,02° por paso y un tiempo de recuento de 10s/paso. Tanto el control como la adquisición de los datos se realizaron de forma automática, con la ayuda de un ordenador personal.



*Figura II.2.1.- Difractómetro de rayos X modelo SIEMENS
D5000 (CENIM, CSIC)*

La identificación de las fases se realizó con ayuda de la base de datos de referencia Powder Diffraction File (PDF-2) que edita el ICDD (International Centre for Diffraction Data) y el paquete informático DIFFRAC plus EVA de Bruker AXS. Este programa de búsqueda de fases, selecciona automáticamente en su base de datos, las que mejor se ajustan a los difractogramas, y para determinar cuál de estas fases está presente en el patrón de difracción, se superponen a dicho diagrama una a una cada una de estas fases.

II.2.1.1. Cuantificación de fases cristalinas mediante el método Chung

El método Chung o método de la relación entre las intensidades de referencia (Reference Intensity Ratio, RIR) es un procedimiento alternativo para calcular de forma rápida y sencilla las concentraciones de fases cristalinas dentro de una muestra a partir de la intensidad integrada de sus picos más intensos [142,143]. La relación entre las intensidades de los picos de difracción de dos fases varía linealmente con la relación entre las fracciones de peso de dichas fases siguiendo la expresión (13):

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = K \frac{X_{\alpha}}{X_{\beta}} \quad (13)$$

Donde K es función de los coeficientes de absorción másicos y de la estructura cristalina de las fases. Los valores de K se pueden determinar a partir de muestras patrón o bien a partir de la base de datos de referencia PDF. En las fichas del PDF se recogen los valores I/I_{cor} donde I es la intensidad del pico de mayor número de cuentas (100%) de la fase de interés y I_{cor} es la intensidad del pico más intenso del corindón en una mezcla en peso 50/50 de ambas fases [144]. Si se conocen las relaciones entre las intensidades para todas las fases presentes en la muestra, se puede determinar la concentración en peso de cada fase. Este método utiliza para la cuantificación una sola reflexión, por lo que lleva asociado un elevado error, asociado a la presencia de texturas en las fases individuales, solapamiento entre picos de difracción de distintas fases, poca cantidad de una fase determinada, etc. Para resolver estos problemas, se utiliza el método Rietveld para la cuantificación de fases cristalinas a partir de los diagramas de difracción de rayos X.

II.2.1.2. Cuantificación mediante el método Rietveld

Cuantificación de fases cristalinas

El método de Rietveld se basa en el ajuste de los diagramas de difracción de rayos X mediante un método de mínimos cuadrados, con el fin de minimizar la diferencia

entre un patrón de difracción experimental y un patrón calculado utilizando las siguientes variables [145-149]:

- a) parámetros estructurales de una hipotética estructura cristalina (grupo espacial, parámetros de red, posiciones atómicas dentro de la celda unidad, vibraciones térmicas, cristalinidad, defectos, etc.).
- b) parámetros instrumentales (radiación empleada, geometría y configuración del equipo, polarización, condición del haz, desajuste del goniómetro, características del detector, etc.).
- c) parámetros microestructurales (factor de escala, parámetros para compensar la presencia de orientaciones preferentes, espesor, absorción, transparencia, tamaño de cristalito, microdeformación, etc.).

En este ajuste se minimiza la ecuación (14):

$$S = \sum_{i=1}^n w_i [Y_i (obs) - Y_i (calc)]^2 \rightarrow \text{Mínimo} \quad (14)$$

donde $Y_i (obs)$ y $Y_i (calc)$ representan, respectivamente, la intensidad observada y calculada en un punto i del diagrama de difracción, n es el número total de puntos medidos y w_i es el peso que se le asigna al punto i del difractograma. Se suele asumir que la intensidad que se mide sólo viene afectada del error estadístico σ_i , el cual siguiendo la distribución de Poisson será proporcional a la raíz cuadrada del número de cuentas en ese punto según la ecuación (15) [150]:

$$w_i = 1/\sigma_i^2 = 1/Y_i (obs) \quad (15)$$

La intensidad integrada de una reflexión j viene dada por la expresión analítica (16) [151]:

$$I_j = M_j |F_j|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad (16)$$

donde M_j es el factor de multiplicidad, que es igual al número de planos diferentes cuyas reflexiones de Bragg se producen exactamente para el mismo ángulo de Bragg y F_j es el factor de estructura, que viene definido a partir de las coordenadas de los átomos, la distribución de los átomos en las distintas posiciones de la red y la vibración térmica.

El fondo o ruido estadístico que contiene un diagrama de difracción es inevitable, y tiene su origen en varios factores: interacción inelástica de la radiación incidente, interacción de la radiación con el aire, portamuestras y superficie de las partículas, fluorescencia de rayos X, monocromatización incompleta, ruido del detector, la cola de picos vecinos, la presencia de fases amorfas, etc. [152]. Se suelen utilizar dos aproximaciones matemáticas: la más simple y que está incluida en todos los programas de Rietveld, consiste en realizar una interpolación lineal entre varios puntos situados entre los picos de difracción. Esta aproximación es una buena elección cuando la mayoría de las reflexiones se pueden resolver bien respecto de la línea de base, aunque no da buenos resultados en diagramas de difracción más complejos, con muchas reflexiones o de baja simetría cristalina. En estos casos se suele recurrir a aproximaciones matemáticas más complejas como las funciones polinómicas tipo Tschebyscheff de grado n , o incluso a funciones analíticas que permiten incluir el ajuste de hasta 36 parámetros [153].

La intensidad de un punto i del difractograma, $Y(i)$, es la suma de las contribuciones y_j de los m picos de difracción individuales de intensidad integrada I_j que solapan en ese punto y el valor del fondo b_i , de manera que se puede escribir la expresión a minimizar de acuerdo a la ecuación (17):

$$S = \sum_{i=1}^n w_i \left\{ Y_i (obs) - \left[b_i + K \sum_{j=1}^m l_j Y_j(x_j) \right] \right\}^2 \quad (17)$$

donde K es un factor de escala que se utiliza para normalizar las intensidades experimentales con las intensidades calculadas, siendo $x_j = 2\theta_j - 2\theta_i$. En la mayoría de los difractómetros se utiliza una radiación que contiene las dos componentes $K\alpha_1$ y

$K\alpha_2$, de forma que cada pico en realidad constará de dos reflexiones localizadas en dos posiciones ligeramente diferentes, θ_1 y θ_2 . Aplicando la ley de Bragg se puede determinar la diferencia entre la posición de ambas componentes, Δx_j y como además la intensidad integrada de ambos picos están relacionadas como $I_{K\alpha 1}:I_{K\alpha 2}=0,5$, se llega a la expresión final mostrada en la ecuación (18):

$$R = \sum_{i=1}^n w_i \left\{ Y_i (obs) - \left[b_i + K \sum_{j=1}^m l_j (Y_j(x_j) + 0.5Y_j(x_j + \Delta x_j)) \right] \right\}^2 \quad (18)$$

Como la intensidad de un pico de Bragg, I_j , se introduce en la expresión anterior como un factor, es posible incluir de manera independiente una serie de funciones $Y_j(x_j)$ capaces de describir la forma de los picos de difracción, considerando que la integral de estas funciones es 1. Para conseguir un buen ajuste mediante el método Rietveld, es crítico que estas funciones sean capaces de describir con precisión la forma de los picos. En general, ésta depende de dos contribuciones: la microestructura presente en la muestra y los parámetros instrumentales, siendo ambas función del ángulo de Bragg. Las funciones analíticas que habitualmente se usan para describir la forma de los picos de difracción son cuatro: Gauss, Lorentz, Pseudo-Voigt y Pearson VII [154]. Para todas estas funciones se ajustan al menos 2 parámetros: la posición del máximo del pico, que obviamente se observa para $x_j=0$ ó $2\theta_j=2\theta_i$ y la anchura a media altura del máximo (Full Width at Half Maximum, FWHM). Mientras que la posición de los picos se puede calcular a partir de los parámetros de red, $(FWHM)_j$ se determina a partir de una expresión analítica apropiada, que refleje su dependencia con el ángulo de Bragg 2θ . A menudo se suele utilizar la expresión de Cagliotti [155], en la cual $(FWHM)_j$ se representa en función de tres parámetros independientes, U, V y W como se recoge en la ecuación (19):

$$(FWHM)_j = \sqrt{U \tan^2 \theta_j + V \tan \theta_j + W} \quad (19)$$

Los parámetros que describen el ensanchamiento de los picos de difracción se van redefiniendo en el proceso de ajuste del difractograma.

Como el diagrama DRX de un material que consta de p fases es la superposición de los diagramas de difracción de cada una de las fases que lo forman, se tendrá que (ec. (20)),

$$R = \sum_{i=1}^n w_i \left\{ Y_i (obs) - \left[b_i + \sum_{l=1}^p K_l \sum_{j=1}^m I_{l,j} (Y_{l,j}(x_{l,j}) + 0.5Y_{l,j}(x_{l,j} + (x_{l,j}))) \right] \right\}^2 \quad (20)$$

De forma que el ajuste de un difractograma por el método Rietveld ofrece la posibilidad de realizar un análisis cuantitativo de esas fases [156].

En resumen, los parámetros que se pueden ajustar de manera simultánea con el método Rietveld son:

- a) Los parámetros de la celda unidad de cada una de las fase cristalinas presentes.
- b) Las posiciones de los átomos de cada una de las estructuras cristalinas y sus porcentajes de ocupación.
- c) Los parámetros de desplazamiento de los átomos de su posición de equilibrio en función de la temperatura.
- d) El factor de escala para cada una de las fases.
- e) Los parámetros de Cagliotti que definen el perfil de los picos de difracción y la asimetría de los mismos.
- f) La función de fondo.
- g) El factor de textura para dar cuenta de las desviaciones respecto a la intensidad cuando la distribución de granos no es al azar.
- h) La corrección del cero, desplazamiento de muestra o transparencia de la misma.

Para iniciar el ajuste, es necesario establecer un orden de importancia de estos parámetros, según el cual se va realizando el ajuste secuencial [149,157]. No existe una regla general para establecer la secuencia de ajuste, pero es recomendable no ajustar a la vez parámetros que presenten una elevada correlación entre ellos (por ejemplo los parámetros de ocupación y de desplazamiento térmico) y no aceptar

valores que no sean razonables respecto a lo que se indica en la literatura. En este estudio, se ha utilizado la versión 4.2 del programa de análisis Rietveld Topas (Bruker AXS) para el refinamiento de datos DRX y se ha seguido la siguiente secuencia en el ajuste:

1. Factor de escala, fondo y parámetros de la celda unidad.
2. Desplazamiento del cero y parámetros de textura.
3. Parámetros que definen la forma de los picos.

Aunque en algunos casos se han ajustado las posiciones de los átomos, no se ajustaron ni el nivel de ocupación, ni los parámetros de temperatura, porque en numerosos casos se obtuvieron valores negativos o sin sentido físico.

Una vez realizado un ajuste, la calidad y la fiabilidad del mismo se evalúa gráficamente mediante una línea que muestra la diferencia entre la intensidad calculada, $Y(\text{calc})$ y la medida, $Y(\text{obs})$, o mediante los valores residuales, R (Figures of Merit, FOM), que cuantifican la bondad del ajuste realizado [158]. Se definen el perfil residual, R_p (ecuación 21) y el perfil residual ponderado, R_{wp} (ecuación 22) como:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{calc})|}{\sum_{i=1}^n Y_i(\text{obs})} \quad (21)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{calc}))^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i(\text{obs}))^2} \right]^{1/2} \quad (22)$$

Cuando se comparan valores de R de distintos experimentos y/o laboratorios hay que tener en cuenta el valor del fondo, ya que si el fondo es muy elevado el denominador de estas expresiones será grande y se obtendrán automáticamente bajos valores aunque el ajuste no sea bueno. Por otro lado, R_{wp} es desde el punto de vista estadístico el valor residual más significativo, dado que el numerador representa la cantidad que se ha minimizado en el ajuste por mínimos cuadrados.

La calidad de los datos experimentales se suele caracterizar mediante el perfil residual esperado, R_{exp} , definido por la ecuación (23):

$$R_{exp} = \left[\frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i (obs))^2} \right]^{1/2} \quad (23)$$

donde p es el número de parámetros ajustados. Este valor residual estima el mejor valor R para un conjunto de datos, y en condiciones ideales debería tener un valor cercano a R_{wp} . Valores de R_{exp} muy bajos suelen indicar que las funciones utilizadas para describir la forma del pico y/o del fondo son inadecuadas.

Finalmente, se define la bondad del ajuste, GOF, o χ^2 como el cociente entre R_{wp} y R_{exp} . Aunque no existe un valor de referencia que permita establecer si un ajuste es aceptable, bueno o excelente, se suelen establecer los siguientes criterios:

a) Un valor elevado de GOF indica que el modelo utilizado es inadecuado y/o que se trata de un mínimo falso. También se puede obtener un valor elevado si el número de cuentas es excesivo y la estadística del recuento ya no es una causa de error prioritaria.

b) Un valor pequeño de GOF (<1) indica que el modelo contiene más parámetros de los que pueden ser ajustados a partir de la calidad de los datos experimentales. Se puede obtener un valor bajo de GOF si se ha utilizado un tiempo de recuento insuficiente o si el fondo es muy elevado [145,153,159,160].

Cuantificación de fases amorfas

Cuando se calcina una muestra de boehmita, tanto el corindón como las alúminas de transición que se obtienen pueden coexistir con fases amorfas, de forma que la precisión de los resultados que se obtiene con el análisis semicuantitativo por el método Rietveld quedaría reducida al no poder determinarse la concentración de amorfo. En este caso, para conseguir una buena precisión en la determinación de los contenidos de fases cristalinas y amorfas mediante DRX es necesario diluir la

muestra con un patrón interno, el cual se considera como un componente más de la muestra durante el ajuste del diagrama de difracción [161,162]. Dado que las muestras a analizar contienen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y con el fin de evitar mezclar la muestra con un patrón que contenga elementos de números atómicos diferentes, se calcula la fracción en peso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ presente en la muestra ($C_{\text{corindón}}$), comparando la intensidad de los picos de difracción de un patrón de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura ($I_{(hkl)\text{ patrón}}$) con la intensidad de los mismos picos de la muestra problema ($I_{(hkl)\text{ muestra}}$) según la expresión (24) [163]:

$$W_{\text{corindón}} = \frac{I_{(hkl)\text{ muestra}}}{I_{(hkl)\text{ patrón}}} \quad (24)$$

Con el fin de aumentar la exactitud de este análisis, se utiliza la suma de la intensidad integrada de los picos de difracción de intensidad superior al 15% (ecuación 25):

$$W_{\text{corindón}} = \frac{\sum_{(hkl)} I_{(hkl)\text{ muestra}}}{\sum_{(hkl)} I_{(hkl)\text{ patrón}}} \quad (25)$$

Posteriormente se normalizan las fracciones en peso del corindón obtenido por el método Rietveld ($W_{\text{corindón}}^R$) para que coincida con el valor anterior, de manera que las fracciones en peso reales de alúminas de transición (W_i) se recalculan a partir de las obtenidas por el método Rietveld (W_i^R) mediante la expresión (26):

$$W_i = W_i^R \frac{W_{\text{corindón}}}{W_{\text{corindón}}^R} \quad (26)$$

Finalmente, la fracción en peso del componente amorfo, W_A , se calcula como (27):

$$W_A = 1 - \sum_{i=1}^N W_i \quad (27)$$

Como algunos picos de difracción del corindón solapan con reflexiones de las alúminas de transición, se utiliza una combinación de ajuste por el método Pawley

para calcular la intensidad de las reflexiones del corindón con el ajuste de los picos de las alúminas de transición por el método de Rietveld para eliminar su contribución al perfil de difracción.

Caracterización microestructural: tamaño de cristalito y microdeformación

Dentro del ajuste de un diagrama DRX mediante el método Rietveld, uno de los aspectos de mayor relevancia es la caracterización de la forma de los picos de difracción y como varía ésta en función del ángulo de Bragg (Line Profile Analysis, LPA). En general, el perfil de las líneas de difracción que se obtienen experimentalmente es el resultado de factores asociados al equipo y a la muestra, de manera que si separamos ambas contribuciones se puede extraer información de la microestructura del material [164,165]. De manera convencional, la contribución del equipo (G) y del perfil de emisión de la fuente (W) se suele separar de la contribución del instrumento (S) utilizando un patrón que debe cumplir los siguientes requisitos:

- a) Tener un tamaño de grano suficientemente grande como para minimizar su contribución al ensanchamiento del pico, pero suficientemente pequeño para proporcionar una buena estadística.
- b) Estar libre de microtensiones.
- c) Tener el mismo coeficiente de absorción lineal que la muestra.

A partir del diagrama de difracción de este patrón se puede definir para la configuración del equipo utilizada la correspondiente función instrumento, según la expresión (28)

$$I(2\theta) = WxG \quad (28)$$

En general, se acepta que el patrón más conveniente para parametrizar las funciones instrumento es el La₆B (patrón NIST SRM 660a) porque los errores asociados a la transparencia de la muestra son despreciables dado el alto coeficiente de absorción

de esta sustancia. Sin embargo, en el estudio comparativo de la dependencia del FWHM con el ángulo de Bragg para el La₆B, cuarzo, Y₂O₃ y corindón realizado por *Kimmel et al.* [166] se muestra como el menor ensanchamiento se obtiene para una muestra masiva plana de corindón. Por ello, las funciones del instrumento $I(2\theta)$ se parametrizan en este trabajo a partir de las líneas de difracción de una muestra de corindón de características similares a las indicadas por *Kimmel et al.* Eliminando la contribución de $I(2\theta)$ de los perfiles experimentales, $Y(2\theta)$, que definen la forma de los picos del difractograma de la muestra problema, se calcula el ensanchamiento de los picos de difracción asociado a la microestructura, $S(2\theta)$, mediante un ajuste por mínimos cuadrados a la expresión (29):

$$Y(2\theta) = I(2\theta)(S(2\theta)) \quad (29)$$

En general, $S(2\theta)$ depende del tamaño de los dominios coherentes de difracción o cristalito y la microdeformación asociada a la presencia de defectos (vacantes, dislocaciones, defectos de apilamiento, etc.). Los programas de ajuste por Rietveld incluyen parámetros de ajustes para calcular el tamaño de cristalito y la microdeformación, y en el caso del programa TOPAS 4.2 se basan en la aproximación de la doble Voigt [168]. Para aplicar este método se siguen los siguientes pasos:

- a) Se ajusta cada pico analíticamente mediante funciones de Voigt (pseudo-Voigt o Pearson) y se determina la anchura integral Lorentziana (β_L) y Gaussiana (β_G).
- b) Se elimina de la anchura integral la contribución del equipo.
- c) Se realiza un análisis de Williamson–Hall, W-H, por separado para cada contribución.
- d) El tamaño de cristalito se extrae del gráfico W-H de la parte Lorentziana y la microdeformación se calcula a partir de una combinación de los términos de deformación de ambos gráficos.

II.2.2. Determinación de la composición química

La composición química de las muestras sólidas se ha determinado mediante análisis por Fluorescencia de rayos X (FRX) utilizando un espectrómetro Axios de PANalytical (Figura II.2.2) de energías dispersivas, con una longitud de onda (4Kw). Los límites de detección típicos van desde 0,1 a 10ppm. Tiene como componentes específicos 4 filtros primarios, dos colimadores y cuatro cristales analizadores.

El análisis semi-cuantitativo de los elementos mayores se realizó sobre portamuestras de 6mm, prensando los sólidos previamente durante 3min a presión comprendida entre 12-15T y para los análisis cuantitativos de los elementos menores y trazas, se prepararon pastillas en cápsula de aluminio de 37mm, con substrato de ácido bórico, sobre el que se deposita la muestra previamente pulverizada. La pastilla se prensó a 250kN durante 20s.



*Figura II.2.2.- Espectrómetro de Fluorescencia de rayos X
(CAI Difracción de rayos X, UCM)*

Para determinar el contenido en nitrato de aluminio (AlN) en el residuo de aluminio (rAl) se utilizó el método Kjendhal. Alícuotas de muestra entre 0,5-1,0g se someten a un sistema de digestión en medio alcalino, con objeto de reducir el contenido de nitrógeno de la muestra a amoniaco, empleando como reductor la aleación Devarda; el amoniaco se destila en una unidad de arrastre de vapor (equipo UDK 130A de Velp Científica) (Figura II.2.3), recogiendo el destilado sobre una solución de

ácido bórico al 4% en el que previamente se han añadido unas gotas de indicador de Tashiro (rojo de metilo/azul de metileno). Finalizada la destilación, se determina el contenido en amoníaco mediante volumetría utilizando una disolución estandarizada de HCl 0,1N. En el punto final de la valoración el indicador vira del rosa-violeta al verde.



Figura II.2.3.- Destilador Automático Kjendhal.(CENIM, CSIC)

El contenido en sílice, SiO_2 , del residuo de aluminio (rAl) se analizó mediante método gravimétrico, disgregando las muestras en un fundente alcalino, separando la sílice por insolubilización en medio ácido y posterior determinación por gravimetría según la Norma ASTM E 34-88. El contenido en C y S del residuo de aluminio (rAl) se determinaron por combustión con oxígeno en un horno de inducción Leco modelo CS-244 de alta temperatura y posterior detección por adsorción en el IR (Figura II.2.4).



Figura II.2.4.- Horno de inducción. (CENIM, CSIC)

La espectrometría de absorción atómica (EAA) se ha utilizado para determinar cuantitativamente el contenido en Al, Ca, Fe y Mg de la solución ácida empleada para la precipitación de boehmita. El equipo utilizado ha sido un espectrofotómetro Varian, modelo Spectra AA-220FS (Figura II.2.5).



Figura II.2.5.- Espectrómetro de Absorción Atómica. (CENIM, CSIC)

II.2.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Para la caracterización estructural de las muestras mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó un espectrómetro Nicolet Magna-IR 550 (Fig. II.2.6), registrándose los espectros en absorbancia dentro del rango de números de onda comprendido entre $4000\text{-}200\text{cm}^{-1}$ con una resolución de 2cm^{-1} , utilizando pastillas de CsI ($1\text{mg}_{\text{muestra}}/200\text{mg}_{\text{CsI}}$). Los resultados registrados han sido tratados con el programa OMNIC.



Figura II.2.6.- Espectrometro FTIR (CENIM, CSIC)

II.2.4. Microscopía Electrónica

II.2.4.1. Microscopía electrónica de barrido

El estudio morfológico de la boehmita y de las alúminas obtenidas mediante su tratamiento térmico, se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido, MEB. Las observaciones fueron realizadas en los equipos JEOL (modelo JSM-6400 (Fig. II.2.7) y JSM-6500F) dotados de espectrómetros de dispersión de energía de rayos X, EDAX, lo que permite realizar análisis elemental en zonas elegidas de la muestras. Dado que las muestras utilizadas no son conductoras, se depositó el material a observar sobre cinta de grafito, realizándose la metalización superficial también con grafito. En algunas muestras la metalización superficial se realizó con oro. Para conseguir una superficie plana sobre la que realizar microanálisis, se embutieron algunas de estas muestras en una resina fría tipo Epofix y se sometieron a un pulido metalográfico convencional, que incluyó el desbaste con papel abrasivo de granulometría 320, 600 y 1200 μm y pulido final con pasta de diamante de 3 y 1 μm .



*Figura II.2.7.- Microscopio electrónico de barrido
JEOL- JSM 6400 (CAI de Microscopía Electrónica, UCM)*

II.2.4.2. Microscopía electrónica de transmisión

La caracterización morfológica y microestructural de las alúminas se completó mediante microscopía electrónica de transmisión, MET, utilizando un equipo JEOL modelo JEM 2100 con una microsonda EDAX integrada (Fig. II.2.8). Se trata de un

microscopio con filamento de LaB_6 , con voltaje de aceleración de 200keV y un poder de resolución entre puntos del orden de 0,25nm. Para la observación de las muestras en polvo, se prepararon suspensiones en acetona que se dispersaron con la ayuda de un baño de ultrasonido. Se depositó una gota de la suspensión sobre una rejilla de cobre previamente recubierta de una película polimérica y se dejaron secar.



*Figura II.2.8.- Microscopio electrónico de transmisión JEOL- JEM 2100
(CAI de Microscopía Electrónica, UCM)*

II.2.5. Análisis térmico

Las temperaturas a las que se producen la deshidratación y la deshidroxilación de la boehmita, así como la transformación de las distintas alúminas metaestables en corindón se determinaron mediante termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD). Estos ensayos se realizaron de manera simultánea desde temperatura ambiente hasta 1200°C con ayuda de una termobalanza TA Instrument modelo SDT-Q 600 (Fig. II.2.9) bajo atmósfera de nitrógeno (20ml/min) a una velocidad de calentamiento constante de 20°C/min. Mientras que en la TG se evalúa los cambios de masa de la muestra colocada sobre la microbalanza a medida que

aumenta la temperatura, en el ATD se mide el calor absorbido o emitido por la muestra que se está analizando a partir la diferencia de temperatura entre la muestra y una sustancia de referencia, la cual no presenta cambios de fase durante el ensayo. Se utilizó un crisol de alúmina con aproximadamente 11mg de muestra problema y alúmina como sustancia patrón. Los datos que se obtuvieron de estos ensayos se analizaron con ayuda del programa informático TA Universal Análisis.



Figura II.2.9.- Equipo de análisis térmico simultáneo, TA Instrument modelo SDT-Q 600 (CAI de Técnicas Geológicas, UCM)

II.2.6. Determinación de superficie específica y granulometría

Las características granulométricas de las muestras se estudiaron mediante análisis por difracción con láser (DRL) en un equipo SYPATEC HELOS 12LA (Figura II.2.10) con dos sistemas de alimentación, seco y húmedo, y un rango de medida entre $0,1\mu\text{m}$ y $1750\mu\text{m}$. Esta técnica posibilita la determinación de tamaños de partícula dado que el ángulo de difracción del rayo láser es inversamente proporcional al tamaño de partícula.



Figura II.2.10.- Difractómetro láser SYPATEC HELOS 12LA (IETCC, CSIC)

La determinación de la superficie específica (S_{BET}) de la boehmita y de las alúminas se ha realizado a partir de las isothermas de adsorción de N_2 , a 77K en un equipo Micromeritics modelo ASAP 2010 V4.02 E (Fig. II.2.11), utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Las muestras fueron previamente desgasificadas a vacío a 200°C.



Figura II.2.11.- Equipo determinación S_{BET} Micromeritics Modelo ASAP 2010 (IETCC, CSIC)

II.3. Procedimiento de síntesis

II.3.1. Síntesis de boehmita

La boehmita ha sido sintetizada mediante un procedimiento sol-gel utilizando como materia prima el residuo de aluminio (rAl) descrito en el capítulo II.1 de esta Memoria, basándose en los trabajos previos de *Gonzalo-Delgado*, 2008 [35] y *Gonzalo-Delgado et al.*, 2011 [36]. El procedimiento consiste en una primera etapa de solubilización del aluminio contenido en el residuo, mediante digestión ácida. Para ello se tomaron alícuotas de rAl de 20g, a las que se adicionaron 200ml de una disolución de HCl al 10%, el sistema se mantuvo en ebullición y agitación durante 150min. También se realizaron ensayos a un escalado superior utilizando 200g de rAl y 2L de solución de ácido clorhídrico.

La solubilización del aluminio es una reacción exotérmica, en la que además de generación de calor, se produce un desprendimiento de gases debido a la hidrólisis del aluminio metálico, nitruro y sulfuro de aluminio, según las reacciones (1-4) descritas en el capítulo I.1.Introducción, de esta Memoria.

Transcurrido el tiempo de reacción, la solución ácida se separa del sólido insoluble mediante filtración a presión en un equipo Millipore YT30 142 HW, utilizando como filtro una membrana Isopore de 0,2 μ m de tamaño de poro. En la Figura II.3.1 se muestra el aspecto del sólido insoluble obtenido tras la filtración de la solución ácida.



Figura II.3.1.- Sólido insoluble obtenido en la digestión ácida del rAl

En la solución ácida obtenida se determinaron los contenidos de Al y de otros metales como el Fe, Mg y Ca mediante análisis químico por EAA. La solución de Al^{3+} obtenida en la etapa anterior se somete a un proceso de alcalinización, mediante la adición lenta de una solución de NaOH 1M, a temperatura ambiente, controlando de manera continua el pH (pH-metro CRISON PH25) hasta alcanzar un valor de pH de 8 [36]. En la Figura II.3.2 se muestra la curva de hidrólisis del proceso de alcalinización.

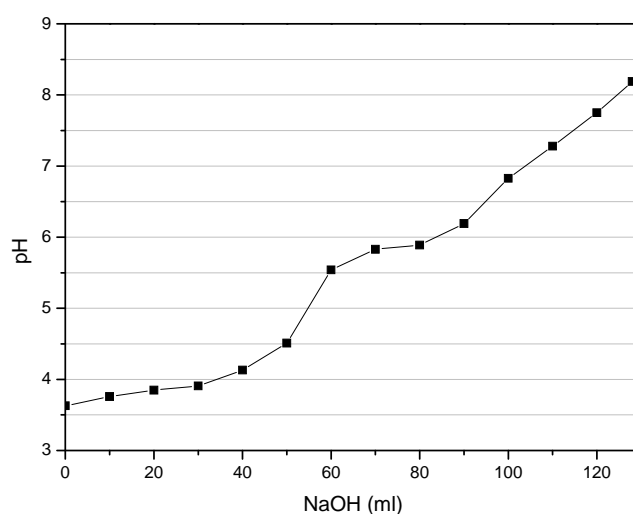


Figura II.3.2.- Curva de hidrólisis de la alcalinización de la solución de Al^{3+}

En los primeros estadios de la alcalinización, a valores bajos de pH, empieza a formarse una suspensión coloidal (SOL), que comienza a gelificar a un valor de pH en torno a 4,5-5,5, produciéndose una gelificación masiva (formación del GEL) a pH 6, dónde precipitan los hidróxidos de aluminio de forma instantánea, cuya reacción de formación general puede escribirse como:



A medida que aumenta el pH se va produciendo la agregación inter/intrapartícula, evolucionando al mismo tiempo el gel de hidróxido de aluminio a boehmita (ecuación 31):



La alcalinización se continúa hasta un valor máximo de pH de 8, debido a que a valores más altos se favorece la formación de otros hidróxidos como bayerita y norstrandita [169,170]. En la Figura II.3.3 se muestra el proceso de formación del GEL desde los primeros estadios (SOL) hasta la gelificación total.



Figura II.3.3.- Proceso de gelificación de la solución de Al^{3+}

El gel se mantiene en agitación continua durante 24 horas, a temperatura ambiente, para conseguir su envejecimiento, separándose posteriormente, de las aguas madre por centrifugación, en los ensayos a pequeña escala, y mediante filtración a presión, con el equipo anteriormente descrito, en los ensayos a escala superior. En la Figura II.3.4 se muestra una imagen del gel obtenido en esta etapa después de la filtración.



Figura II.3.4.- Gel de boehmita obtenido mediante filtración a presión

El gel después de filtrado, se lava varias veces con agua destilada con el fin de eliminar los cloruros presentes, lo que se comprueba con un ensayo de turbidez con una solución diluida de nitrato de plata ($AgNO_3$). Tras el lavado, la muestra se seca en una estufa a $60^\circ C$ durante 4 días. El xerogel así obtenido es un sólido de gran dureza que se muele en un molino de bolas (FRISTSCH mod. Pulverisette 6,

Fig.II.3.5), durante 5 minutos a 300rpm, hasta convertirlo en un polvo blanco, fino y homogéneo de tamaño de grano inferior a $53\mu\text{m}$, como se muestra en la Figura II.3.6. Este sólido, boehmita, es el material utilizado como precursor en la síntesis de las alúminas. Su caracterización se llevó a cabo mediante: DRX, FRX, MEB, MET, FTIR, TG/ATD, determinándose también sus propiedades superficiales (S_{BET} , volumen y tamaño de poro).



Figura II.3.5.- Molino de bolas. FRISTSCH mod. Pulverisette 6 (CENIM, CSIC)



Figura II.3.6.- Aspecto macroscópico del precursor de alúminas: boehmita

II.3.2. Síntesis de alúminas

La síntesis de alúminas se realizó mediante tratamiento térmico (calcinación) del precursor boehmita en diferentes condiciones experimentales. Los ensayos se

realizaron a distintas temperaturas, en atmósfera estática de aire y/o nitrógeno, utilizando un horno de mufla Thermoconcept HT0417 (Fig. II.3.7) y crisoles refractarios de alta alúmina. Las temperaturas se seleccionaron a partir de los datos del análisis térmico (TG/ATD) del xerogel de boehmita. En todos los casos se utilizó una rampa de temperatura similar (Fig. II.3.8 y II.3.9), siendo la velocidad de calentamiento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez alcanzada la temperatura prefijada, ésta se mantuvo durante 2, 7 y 12h. El enfriamiento posterior de las muestras se realizó por descenso libre de la temperatura en el interior del horno.



Figura II.3.7.- Mufla Thermoconcept HT0417 (CENIM,CSIC)

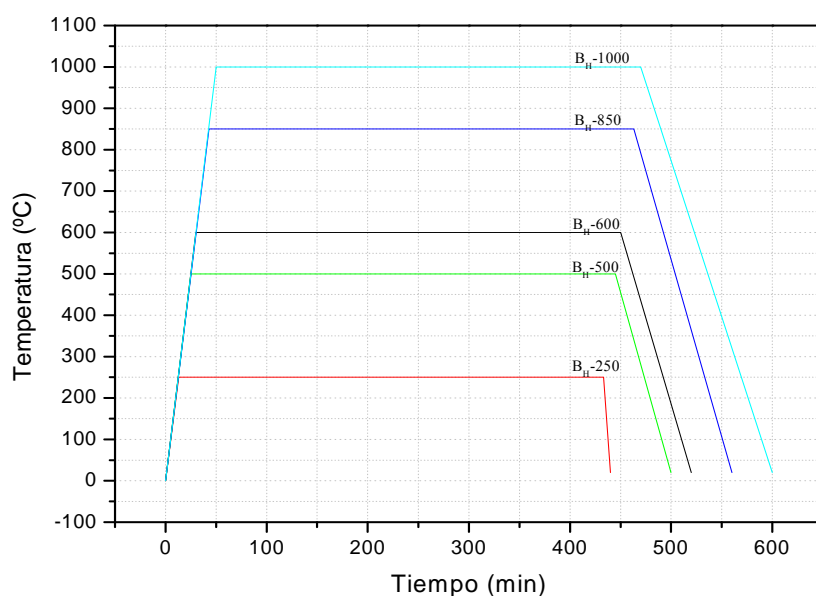


Figura II.3.8.- Rampas de calentamiento para la obtención de alúminas de transición

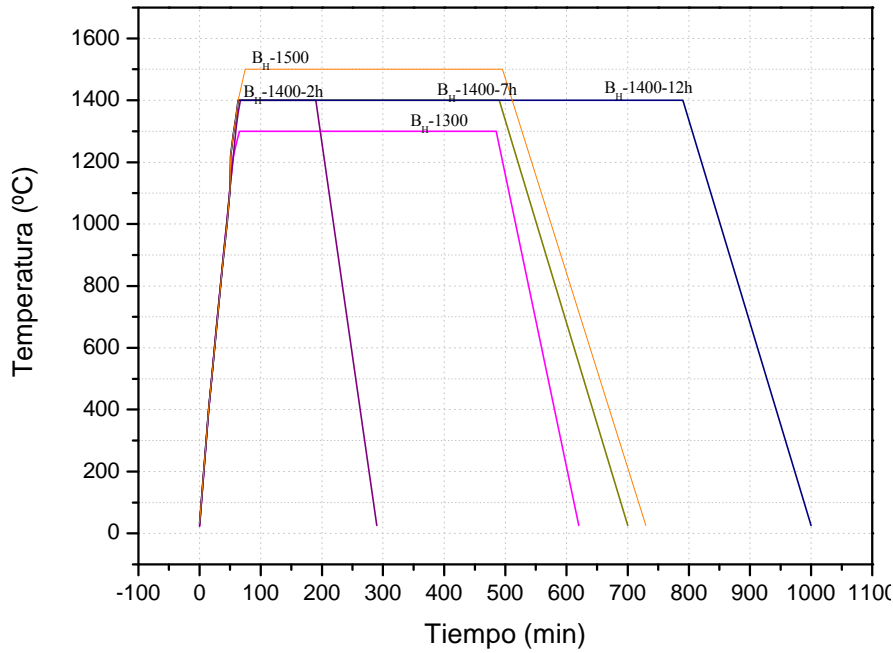


Figura II.3.9.- Rampas de calentamiento para la obtención de alúmina estable

En la Tabla II.3.1 se recoge la nomenclatura utilizada a lo largo de esta Memoria para identificar las muestras obtenidas en las diferentes condiciones experimentales estudiadas.

Tabla II.3.1.- Nomenclatura de identificación de muestras

<i>Nomenclatura</i>	<i>Condiciones experimentales</i>		
	Boehmita		
	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>Atmósfera</i>
B _H 250	250		
B _H 500	500		
B _H 600	600		
B _H 850	850		
B _H 1000	1000	7	Aire
B _H 1300	1300		
B _H 1400	1400		
B _H 1500	1500		
B _H 1400 _N	1400	7	N ₂
B _H 1400 ₂	1400	2	Aire
B _H 1400 ₁₂	1400	12	Aire

En la Figura II.3.10 se muestra el esquema general del procedimiento de síntesis desarrollado en esta Memoria para la obtención de alúminas.

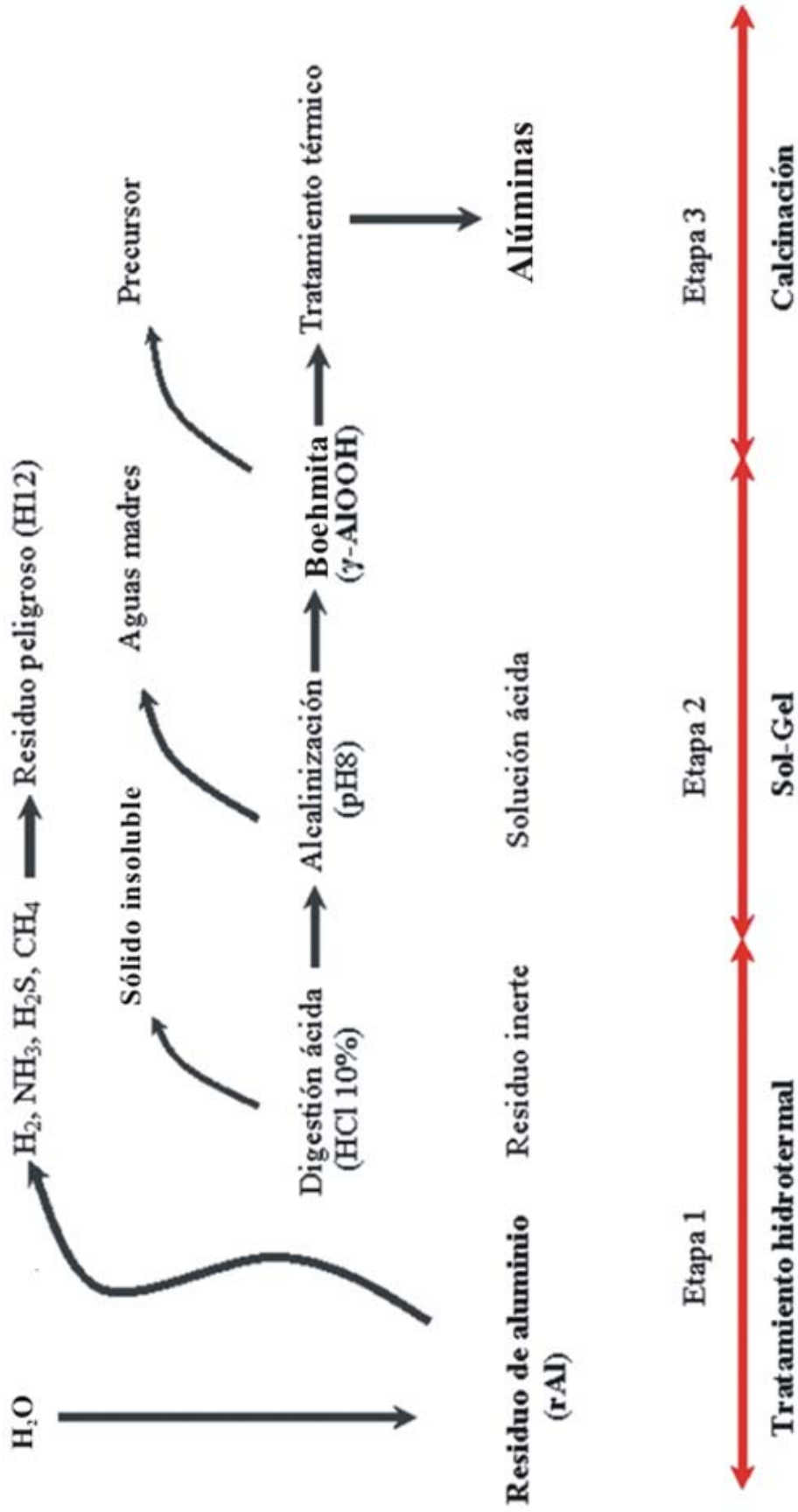


Figura. II.3.10.- Esquema de obtención de alúminas a partir del rAl

III. RESULTADOS Y DISCUSION

III.1. Caracterización del residuo de aluminio

El residuo de aluminio (rAl) utilizado en esta Memoria como materia prima para la obtención del precursor de las alúminas, se ha caracterizado mediante análisis químico, mineralógico y morfológico. Su procedencia y sus implicaciones medioambientales han sido tratadas en el capítulo I (Introducción).

III.1.1. Caracterización mineralógica

La identificación de las fases cristalinas presentes en el rAl, se ha realizado mediante DRX. En la Figura III.1.1 se muestra el difractograma obtenido, señalándose los picos de mayor intensidad de las fases cristalinas identificadas.

Como se observa en el difractograma, el residuo está compuesto principalmente por las siguientes fases cristalinas: aluminio metálico (Al^0), corindón (Al_2O_3), cuarzo (SiO_2), nitruro de aluminio (AlN), calcita ($CaCO_3$), espinela ($MgAl_2O_4$) y no se descarta la presencia de sales como silvita (KCl). Otras posibles fases no han podido ser identificadas, bien por tener carácter amorfo y/o estar en concentración inferior a los límites de detección de la técnica.

A partir de los datos de difracción se ha realizado un análisis semicuantitativo de fases cristalinas, mediante el método de Chung empleando el software EVA [142,143]. En la Tabla III.1.1 se presenta la composición mineralógica de residuo.

Las fases cristalinas portadoras de aluminio en el residuo suponen un 83% en peso del total que corresponde a un contenido en aluminio del 57%. De éstas, las que son solubles en medio ácido (HCl diluido) son el aluminio metálico y el nitruro de aluminio que aportan un 38% de aluminio que puede ser solubilizado y por consiguiente recuperable por el método seguido en esta Memoria.

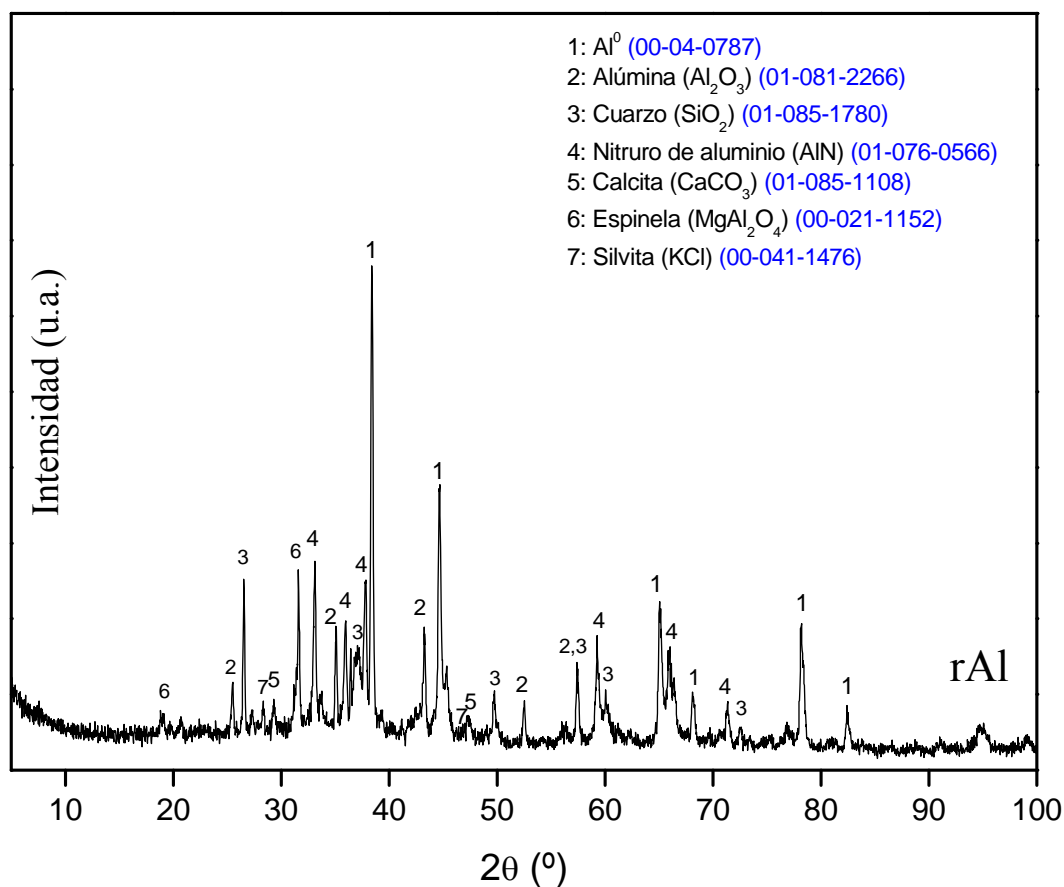


Figura III.1.1.- Diagrama de DRX del rAl con la identificación de fases cristalinas

Tabla III.1.1.- Análisis semicuantitativo de fases de rAl por método de Chung

<i>Fases cristalinas</i>	(%)
Al ⁰	23
Alúmina, Al ₂ O ₃	26
Nitruro de aluminio, AlN	23
Espinela, MgAl ₂ O ₄	12
Cuarzo, SiO ₂	9
Calcita, CaCO ₃	4
Silvita, KCl	3

III.1.2. Caracterización química

El resultado del análisis químico del rAl de elementos mayores y menores, obtenido por FRX se muestra en la Tabla III.1.2. El análisis se realizó por duplicado en sendas alícuotas de la muestra. Se incluye en la misma tabla el valor medio de ambas determinaciones. Se observa que el elemento mayoritario del residuo es el aluminio, con un porcentaje medio, expresado como óxido del 72,16%, que corresponde a un contenido de aluminio expresado como elemento del 38,12%. Estos datos presentan una buena correlación con los aportados por la semicuantificación realizada por DRX.

Otros elementos como silicio, magnesio y calcio, se encuentran en porcentajes comprendidos entre el 2-11%. Cabe destacar el contenido en metales como hierro y titanio, así como el contenido en cloro, este último procedente de la utilización de sales en los procesos de fusión de las chatarras y que mediante DRX fue detectado, en este caso, como cloruro potásico.

El residuo presenta una composición química compleja, pero adecuada para su utilización como materia prima para la obtención de boehmita por su elevado contenido en aluminio. El análisis cuantitativo de aluminio total, aluminio soluble y nitrógeno se han determinado por técnicas analíticas de vía húmeda como se comentó en el capítulo II de esta Memoria. El contenido en aluminio total es del 47,45%, incluyendo todas las fases presentes en la muestra: aluminio metálico, corindón, espinela, nitruro y sulfuro de aluminio. El valor de aluminio soluble en la muestra es de 36,87%. El contenido en nitrógeno, determinado mediante la valoración por el método Kjendhal, es del 2,88%. A partir de este dato se calcula el contenido en AlN mediante la ecuación (32), obteniéndose un resultado de 8,43%.



A partir del contenido en AlN se calcula la posible emisión de NH_3 a la atmósfera que puede generar el residuo en condiciones de humedad ambiental y de acuerdo con la ecuación (2) (ver capítulo I.1.) se calcula en $46,05\text{Nm}^3$ por tonelada de residuo.

Tabla III.1.2.- Composición química de rAl (% en peso)

<i>Composición química</i>			
<i>Elementos mayores/menores (óxidos)</i>	<i>rAl1 (%)</i>	<i>rAl2 (%)</i>	<i>Valor medio %</i>
Al ₂ O ₃	73,24	71,07	72,16
SiO ₂	9,28	10,56	9,92
CaO	2,55	2,94	2,75
MgO	4,52	4,25	4,39
Fe ₂ O ₃	1,53	1,77	1,65
TiO ₂	1,47	1,53	1,50
CuO	0,72	0,68	0,70
Na ₂ O	1,91	1,67	1,79
MnO	0,19	0,21	0,20
ZnO	0,32	0,32	0,32
K ₂ O	0,43	0,46	0,45
PbO	0,13	0,12	0,13
Cr ₂ O ₃	0,08	0,11	0,10
SO ₃	0,47	0,47	0,47
NiO	0,03	0,04	0,04
SnO ₂	0,02	0,02	0,02
Cl ⁻	1,44	1,54	1,49

Para determinar el contenido en aluminio metálico, Al⁰, se calcula la diferencia entre el aluminio soluble y el aluminio contenido en AlN. El resultado obtenido es del 31,2%. El 10,38% restante corresponde al aluminio contenido en las fases insolubles espinela y corindón. A partir del dato de aluminio metálico y de acuerdo con la ecuación (1) (ver capítulo I.1.) en condiciones de humedad ambiental el residuo puede generar un desprendimiento de H₂ de 388,2Nm³.

Además parte de los compuestos citados anteriormente, el residuo también contiene carbonato cálcico y óxido de silicio, así como otras fases entre las que se incluyen óxidos metálicos de hierro, titanio, etc. y cloruros de sodio y potasio.

De todas estas fases, sólo el aluminio presente en fases solubles será considerado para la obtención del precursor de las alúminas. Las fases de aluminio no solubles en medio ácido (espinela, corindón, etc.) forman parte del sólido insoluble obtenido en la etapa de digestión ácida.

En la Tabla III.1.3 se muestra la posible distribución de cada uno de los elementos en diferentes fases mineralógicas y/o compuestos químicos.

Tabla III.1.3.- Posible distribución de los elementos en diferentes compuestos

<i>Elementos</i>	<i>Fases mineralógicas</i>
Al	Al metálico (Al^0), corindón (Al_2O_3), espinela ($MgAl_2O_4$), nitruro de aluminio (AlN), carburo (Al_4C_3), sulfuro (Al_2S_3), hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$), aleaciones con otros metales.
Si	Cuarzo (SiO_2)
Mg	Espinela ($MgAl_2O_4$)
Ca	Calcita ($CaCO_3$)
Na, K	Cloruros, fluoruros
Fe	Magnetita (Fe_3O_4) y otros óxidos de Fe
Cu, Zn, Pb	Sulfuros

III.1.3. Caracterización morfológica

El estudio morfológico del rAl se realizó mediante MEB, en muestra depositada en cinta de grafito y metalizada con oro. La Figura III.1.2 presenta una imagen general en la que se aprecia el aspecto pulverulento de la muestra, constituido por partículas

muy finas, de tamaño inferior a $50\mu\text{m}$ que se aglomeran entre sí originando granos de mayor tamaño que pueden llegar a los $450\mu\text{m}$.

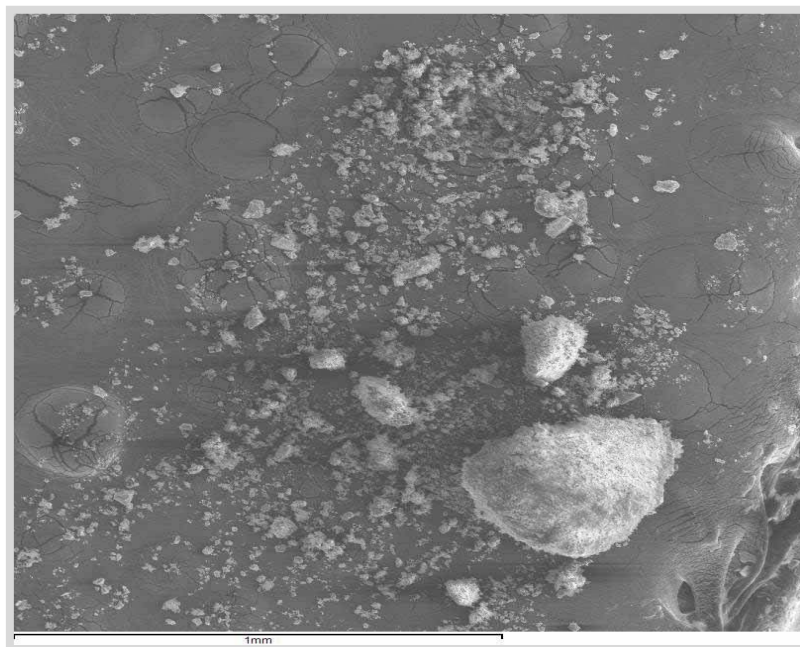


Figura III.1.2.- Imagen MEB del residuo de aluminio a 500 aumentos

La Figura III.1.3 muestra una micrografía de mayor detalle, junto con los espectros EDAX de las zonas puntuales señaladas. En la Tabla II.1.4 se recogen los resultados de los microanálisis realizados. Las zonas 1 y 4 se componen de Al y O, en proporciones similares a las teóricas para el Al_2O_3 , que de acuerdo con los resultados de DRX corresponden a corindón. En el resto de las zonas se observa la presencia de otros elementos como Cl, Na, Fe y K indicando una superposición de fases y la heterogeneidad de la muestra.

En la micrografía a mayor magnificación presentada en la Figura III.1.4 se observan unos granos cristalinos con morfología pseudocúbica ($10\mu\text{m}$) u pseudooctaédrica ($20\mu\text{m}$), con aristas y superficies definidas que presentan un microanálisis que podría corresponder a una composición tipo espinela (MgAl_2O_4). Estos granos están acompañados por partículas de menor tamaño de óxido de aluminio.

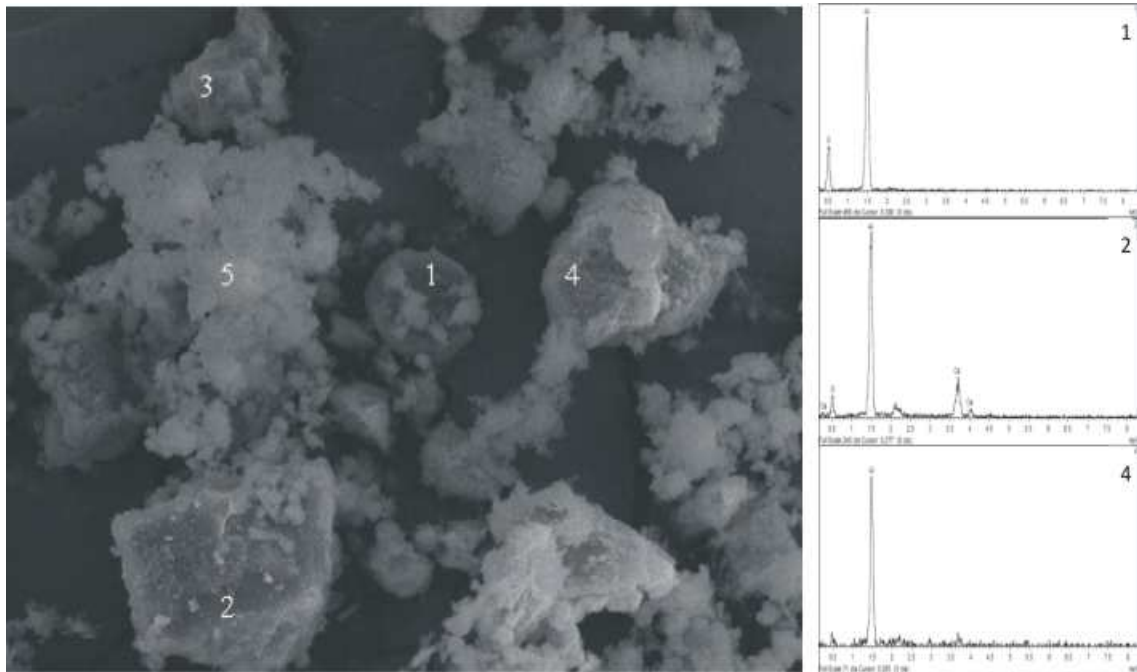


Figura III.1.3.- Micrografía MEB de rAl ($\times 2 \cdot 10^3$) y espectros EDAX en las zonas 1, 2 y 4

Tabla III.1.4.- Microanálisis EDAX de las zonas marcadas en la Fig. III.1.3

% elementos										
Zona	F	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Cu	O	Total
1				52,93					47,07	100
2				42,14			14,57		43,29	100
3	54,31	8,37	10,96	6,78		1,69			17,88	100
4				52,93					47,07	100
5			3,19	36,95	5,30			13,52	41,03	100

En la Figura III.1.5 se observa un grano de un tamaño superior a $100\mu\text{m}$ cuya composición puede corresponder a un óxido mixto de Al y Fe. Esta partícula de forma alargada se presenta aislada de otras fases mineralógicas.

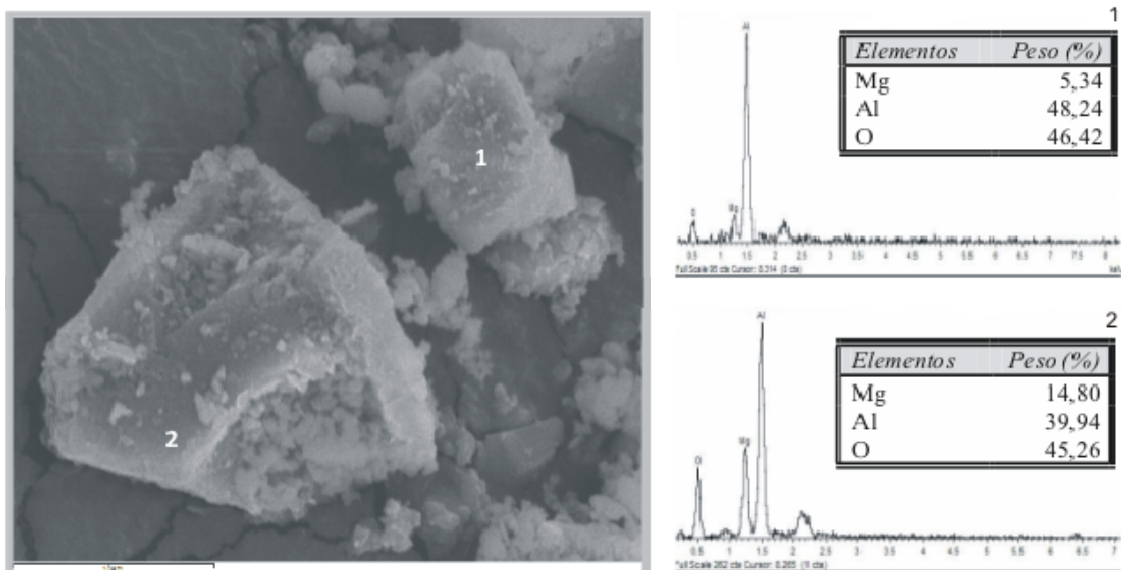


Figura III.1.4.-Micrografía MEB de rAl ($x4 \cdot 10^3$), espectros EDAX y microanálisis de las zonas 1 y 2

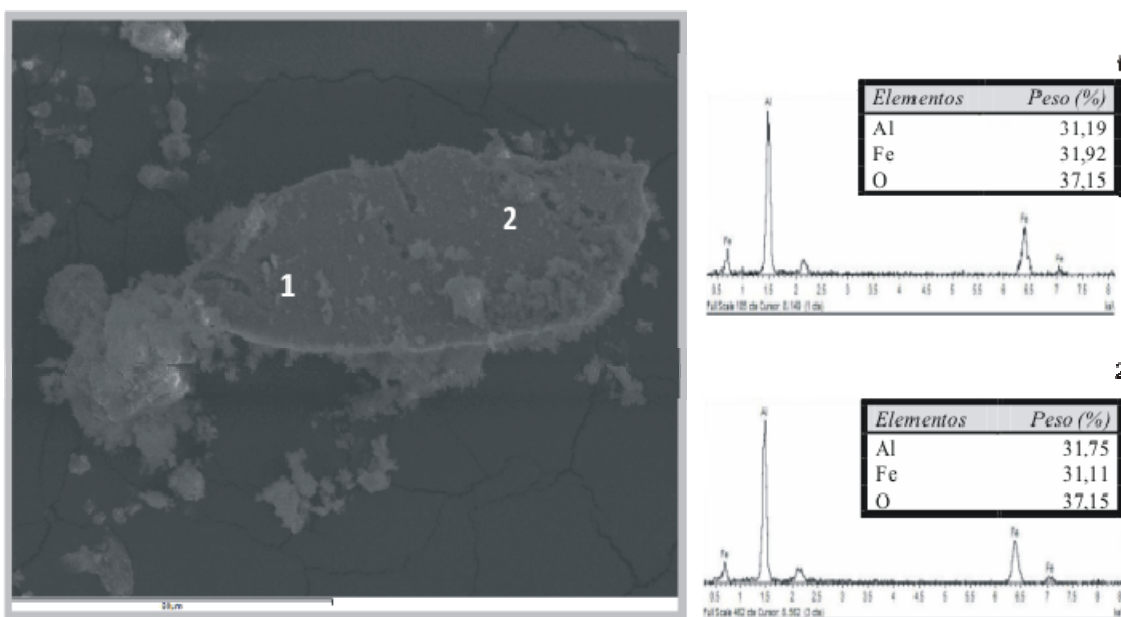


Figura III.1.5.-Micrografía MEB de rAl ($x4 \cdot 10^3$), espectro EDAX y microanálisis promedio de las zonas 1 y 2

En la micrografía de la Figura III.1.6 se observa un grano de gran tamaño ($13\mu\text{m}$) cuya composición puede corresponder a un aluminosilicato recubierto de granos de diferente composición.

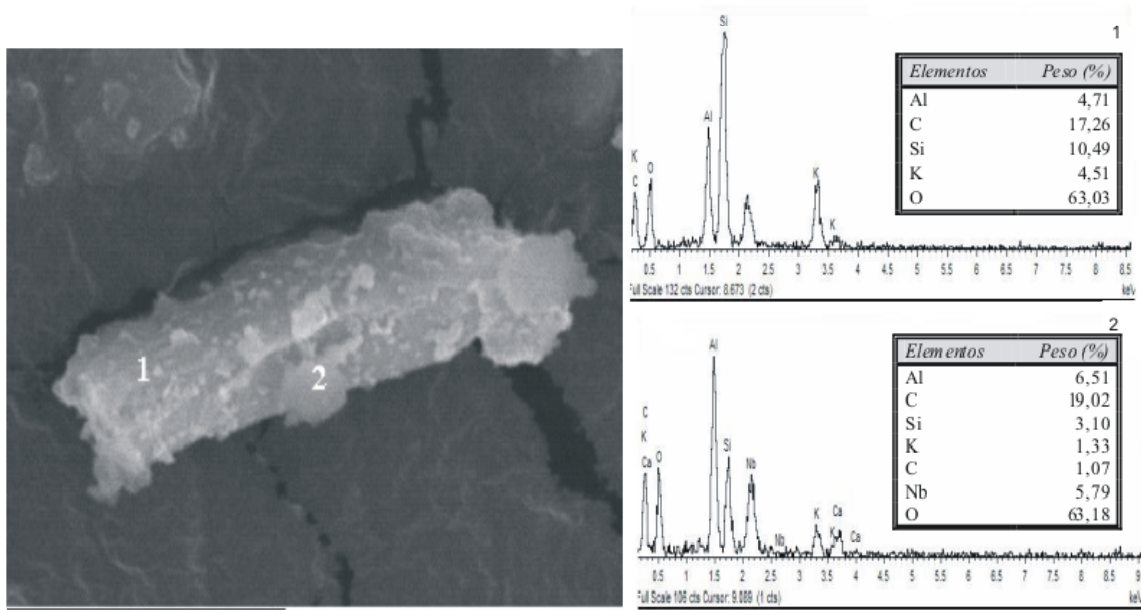


Figura III.1.6.-Micrografía MEB de rAl ($\times 5 \cdot 10^3$), espectro EDAX y microanálisis promedio de las zonas 1 y 2

La composición química, mineralógica y la morfología del rAl son fuertemente dependientes de las condiciones operacionales en la generación del residuo en la industria correspondiente. Entre otros factores intervienen los materiales iniciales utilizados para la obtención del lingote de aluminio, la composición del mismo, el tratamiento posterior de las escorias, las condiciones de su proceso de molienda, los sistemas de captación de finos empleados, etc. Esto confiere una heterogeneidad al residuo [8,9,35,36] que obliga a una caracterización previa a su utilización como materia prima en la obtención del precursor de alúminas. Con independencia del origen del residuo, el procedimiento experimental desarrollado en esta Memoria permite obtener un precursor de características homogéneas.

III.2. Caracterización de boehmita

El sólido (B_H) obtenido por el procedimiento de síntesis descrito en el apartado II.3.1 fue caracterizado mediante análisis químico (FRX), estructural (DRX, FTIR) morfológico (MEB, MET), textural (S_{BET} , DRL) y térmico (TG/ATD).

III.2.1. Caracterización mineralógica y estructural

El diagrama DRX de B_H presenta los máximos de difracción de la fase cristalina boehmita, identificada con los datos recogidos en JCPDS 1-088-2112. En el difractograma (Figura III.2.1) se observan máximos de difracción anchos y de baja intensidad, característicos de un material de baja cristalinidad, que se asignan a los índices hkl 020, 120, 031, 051 y 002 correspondientes a boehmita. En la Tabla III.2.1, se recogen los valores del ángulo 2θ , el espaciado reticular $d(\text{Å})$, la intensidad absoluta, los índices hkl, la anchura a media altura (FWHM) correspondientes a los máximos observados.

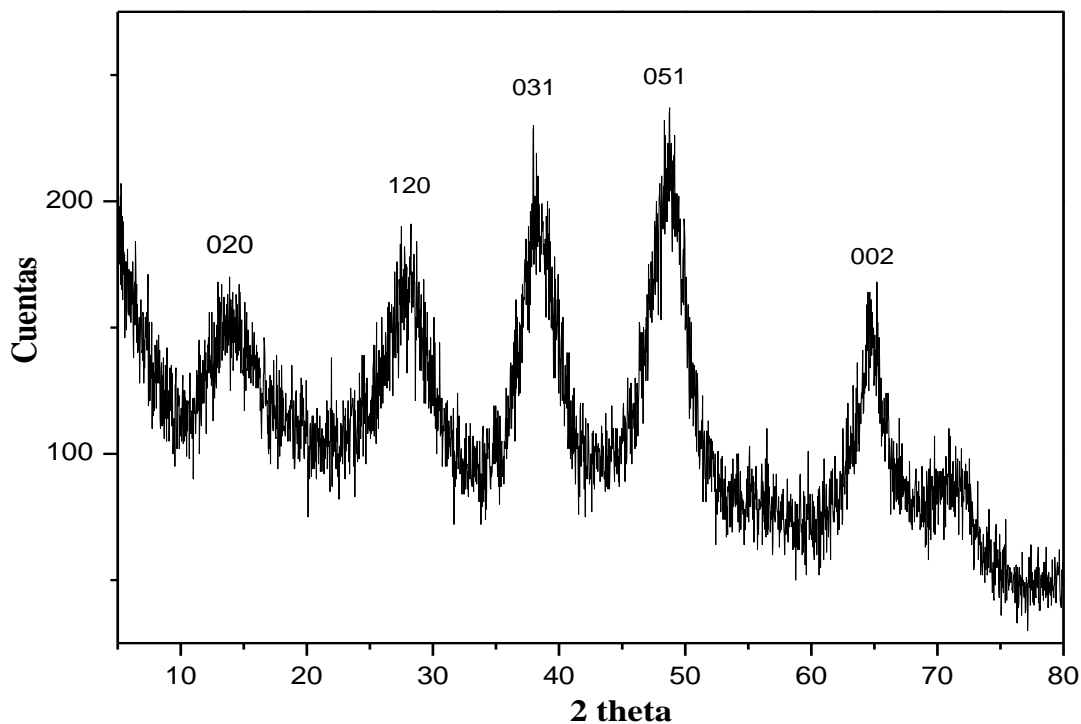


Figura III.2.1.- Difractograma de B_H con asignación de índices (hkl)

Tabla III.2.1.- Angulo de Bragg (2θ), espaciado reticular d (Å), intensidad absoluta (I_o), anchura a media altura (FWHM) e índices hkl de B_H

<i>hkl</i>	<i>2θ</i>	<i>d</i> (Å)	<i>Intensidad absoluta</i> (I_o)	<i>FWHM</i> (Å)
020	14,47	6,36	100	3,03
120	28,12	3,17	65	3,31
031	38,28	2,34	44	2,76
051	48,76	1,87	30	3,06
002	64,62	1,44	10	2,15

A partir de los datos de la Tabla III.2.1, se han calculado las constantes cristalográficas utilizando la ecuación correspondiente al sistema rómbico en el que cristaliza la boehmita. El grupo espacial es Cmc₂m [1,73,90,106,107] y el número de fórmulas por celda unidad (Z) es igual a 4. En la Tabla III.2.2, se recogen dichas constantes comparándose con los valores bibliográficos.

Tabla III.2.2.- Constantes cristalográficas de B_H

<i>Constantes Cristalográficas</i> (Å)	<i>B_H</i>	<i>JCDPS 1-088-2112</i>
A	2,86	2,88
B	12,37	12,24
C	3,72	3,71

El tamaño de cristalito calculado mediante la ecuación de Scherrer es de 2,49nm, lo que indica la boehmita obtenida por el procedimiento sol-gel es nanométrica. La baja cristalinidad es frecuente en los materiales obtenidos por precipitación en medio acuoso, debido a que los oxihidróxidos de aluminio presentan un alto grado de hidrólisis que afecta a la velocidad de cristalización necesaria para conseguir un

material cristalino. Otros factores que también influyen en el tamaño y morfología del producto de hidrólisis son pH, temperatura y composición de la solución acuosa [116,120, 132,172].

El espectro FTIR de boehmita recogido entre 4000 y 250cm^{-1} se presenta en la Figura III.2.2, con los valores de número de onda de las bandas observadas.

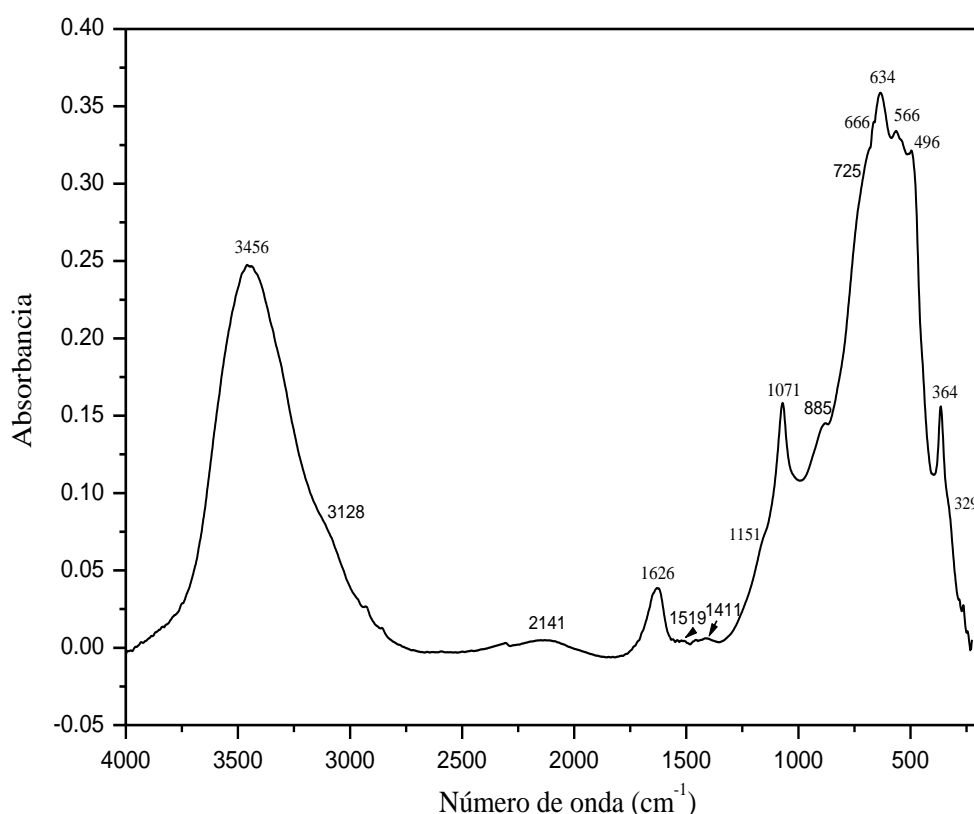


Figura III.2.2.- Espectro FTIR de B_H

La asignación de las bandas principales de boehmita se recoge en la Tabla III.2.3, comparándose con otras boehmitas descritas en la literatura [36,172,173].

En la zona de altas frecuencias aparecen las bandas correspondientes a los modos de tensión de los enlaces O-H. En este caso se observa una banda fuerte y ancha centrada a 3456cm^{-1} con un hombro a 3128cm^{-1} . La separación entre estas dos bandas es del orden de 300cm^{-1} que se atribuye a boehmita nanocristalina [172]. En este caso,

la banda está situada a un n° de onda ligeramente superior que el aportado por la bibliografía [36,173], y puede atribuirse al mayor contenido de agua en la muestra. A 1626cm^{-1} aparece una banda de intensidad media que se asigna a los modos de flexión del ángulo H-O-H [172,173]. Junto con esta banda se observan dos de intensidad muy débil centradas a 1519 y 1411cm^{-1} . Aunque su asignación no está clara, debido a que no parece corresponder a sobretonos o bandas de combinación, *Ram* [172] sugiere que estas bandas surgen de la formación de estructuras superficiales amorfas en boehmita hidratada nanocristalina.

Tabla III.2.3.-Asignación de bandas del espectro FTIR (cm^{-1}) de B_H y comparación con datos bibliográficos

<i>Posición de bandas de boehmita (cm^{-1})</i>				<i>Asignación</i>
<i>Este trabajo</i>	<i>[36]</i>	<i>[172]</i>	<i>[173]</i>	
329 h	-	320	326	Deformación y tensión de los grupos AlO_6 y AlO_4
364 f	-	365	368	
-	-	-	405	
496 h	-	475	491	Deformación del ángulo OH-Al=O (ν_6)
-	-	525	-	
566 h	566	600	-	Flexión en el plano del ángulo OH-Al=O (ν_5)
634 mf	633	-	616	
666 h	-	-	-	Flexión Al=O (ν_4)
725 h	740	-	740	
-	-	760	761	Tensión Al=O (ν_2)
880 h	885	840	880	
-	-	980	-	Flexión Al-O-H (ν_3)
-	-	1025	-	
1071 f	1068	1075	1072	Flexión H-O-H (δ)
1151 h	1165	1150	1160	
1411 d	1413	1400	1375	Tensión O-H (ν_1)
1519 d	1515	1520	-	
1626 m	1649	1650	-	
2141 d		2135		
3128 h	3155	3120	3090	
3456 mf, a	3446	3460	3304	

mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil, h: hombro, a: ancha

La fuerte banda centrada a 1071cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del grupo Al=O (ν_2) [116,173]. Como puede verse en la Tabla III.2.3, se trata de una banda poco sensible al método de síntesis empleado, ya que presenta valores prácticamente iguales a los de otros autores [36,172,173]. La banda correspondiente a la vibración de flexión del grupo O-H (ν_3), característica de la boehmita [174,175,121] suele observarse en torno a $1150\text{-}1170\text{cm}^{-1}$ como una banda débil. En este caso aparece como un hombro enmascarado por la intensidad fuerte de la banda a 1071cm^{-1} .

A 880cm^{-1} se observa un hombro que se puede asignar a la vibración de flexión ν_4 Al=O. Esta banda es sensible a la presencia de fases amorfas en la muestra [174,175] y algunos autores identifican varias bandas en esta zona (ver Tabla III.2.3). En cuanto a la banda centrada a 634cm^{-1} , de muy fuerte intensidad y con dos hombros a 666 y 725cm^{-1} se asigna a la flexión en el plano del ángulo OH-Al=O (ν_5) [176].

En la zona de deformación del ángulo HO-Al=O, aparecen bandas centradas a 566 y 496cm^{-1} cuyas posiciones encajan con los modos de vibraciones de boehmita amorfas y nanocristalinas [172].

A bajos valores de número de onda, se encuentran los modos de vibración correspondientes al enlace Al-O de los poliedros de coordinación octaédrica y tetraédrica, AlO_6 y AlO_4 . En este caso se observa a 364cm^{-1} una banda de intensidad media y aguda y un hombro a 329cm^{-1} . Las posiciones y las anchuras de estas bandas son muy sensibles a la cristalinidad de la muestra [172,173].

III.2.2. Caracterización química

El análisis químico mediante FRX de dos muestras de boehmita procedentes de los procesos de síntesis, se recoge en la Tabla III.2.4, dónde la composición se expresa en % en óxidos de los elementos mayores y menores, junto con el valor medio de ambas determinaciones. En la Tabla III.2.5, se muestran los elementos traza expresados en ppm.

Las diferencias composicionales se pueden atribuir a la heterogeneidad del material de partida, además de al diferente contenido de agua de las muestras derivado de su fuerte dependencia con el proceso de síntesis. Los resultados obtenidos indican un porcentaje alto de óxido de aluminio con un valor promedio de 57,29%. Se puede destacar entre las impurezas la presencia del hierro, sílice y zinc. El contenido en cloro puede proceder de cloruros incluidos en la boehmita durante el proceso de gelificación.

Tabla III.2.4.- Análisis químico de elementos mayores y menores mediante FRX de B_H

<i>Composición química</i>			
<i>Elementos mayores/menores (% óxidos)</i>	<i>B_{H1} (%)</i>	<i>B_{H2} (%)</i>	<i>Valor medio (%)</i>
Al ₂ O ₃	61,53	53,05	57,29
Fe ₂ O ₃	2,05	1,58	1,82
SiO ₂	0,64	0,95	0,79
ZnO	0,33	0,34	0,34
CuO	0,11	0,04	0,08
SO ₃	0,12	0,21	0,17
P ₂ O ₅	0,09	0,04	0,07
PbO	0,03	0,07	0,05
Cr ₂ O ₃	0,09	-	0,05
Cl	3,20	7,26	5,23
TiO ₂	-	0,05	0,03
MgO	-	0,30	0,15
CaO	-	0,82	0,41
MnO	-	0,21	0,11
Ga ₂ O ₃	-	0,01	0,01
Na ₂ O	-	1,75	0,87
H ₂ O	31,80	33,31	32,56

A partir del balance composicional, se calcularon los contenidos de agua en cada una de las muestras de 31,8 y 33,31%. A partir de estos valores se ha calculado el

contenido en agua de hidratación de la boehmita que oscilaría entre 0,8-0,9 pesos fórmula por unidad de AlOOH . De los elementos traza, se destacan el zinc, cobre, cromo, plomo y manganeso provenientes del residuo inicial.

Tabla III.2.5.- Análisis químico de trazas mediante FRX de B_H

<i>Elementos</i>	<i>B_{H1}</i>	<i>B_{H2}</i>	<i>Valor medio</i>
<i>Traza</i>	<i>(ppm)</i>	<i>(ppm)</i>	<i>(ppm)</i>
V	12	9	10,5
Cr	130	95	112,5
Mn	73	485	279
Co	9	3	6
Ni	36	15	25,5
Cu	169	55	112
Zn	553	700	626,5
Ga	8	9	8,5
Br	1	6	3,5
Sr	6	7	6,5
Cd	1	1	1
Sn	5	4	4,5
Sb	3	4	3,5
Te	1	-	0,5
Ba	-	91	45,5
La	1	2	1,5
Ce	1	4	2,5
Nd	1	-	0,5
Ta	-	1	0,5
W	3	3	3
Pb	78	122	100
Bi	-	1	0,5
Th	2	1	1,5

III.2.3. Caracterización morfológica

Mediante el estudio por microscopía electrónica de barrido y transmisión se ha llevado a cabo la caracterización morfológica de la boehmita.

En la Figura III.2.3 se muestra un aspecto general de la boehmita con una magnificación $\times 1000$, junto con un detalle de uno de los granos a mayores aumentos ($\times 5 \cdot 10^3$ y $\times 10^4$). Las observaciones fueron realizadas sobre muestra pulverulenta depositada sobre cinta de grafito y metalizada con grafito. Se observa una distribución heterogénea de tamaños de grano que varían entre 5 y $30\mu\text{m}$ aproximadamente. En la imagen de detalle se aprecia la elevada rugosidad de la superficie y las capas de crecimiento. Se han realizado dos análisis puntuales EDAX que muestran una composición similar a la obtenida por FRX.

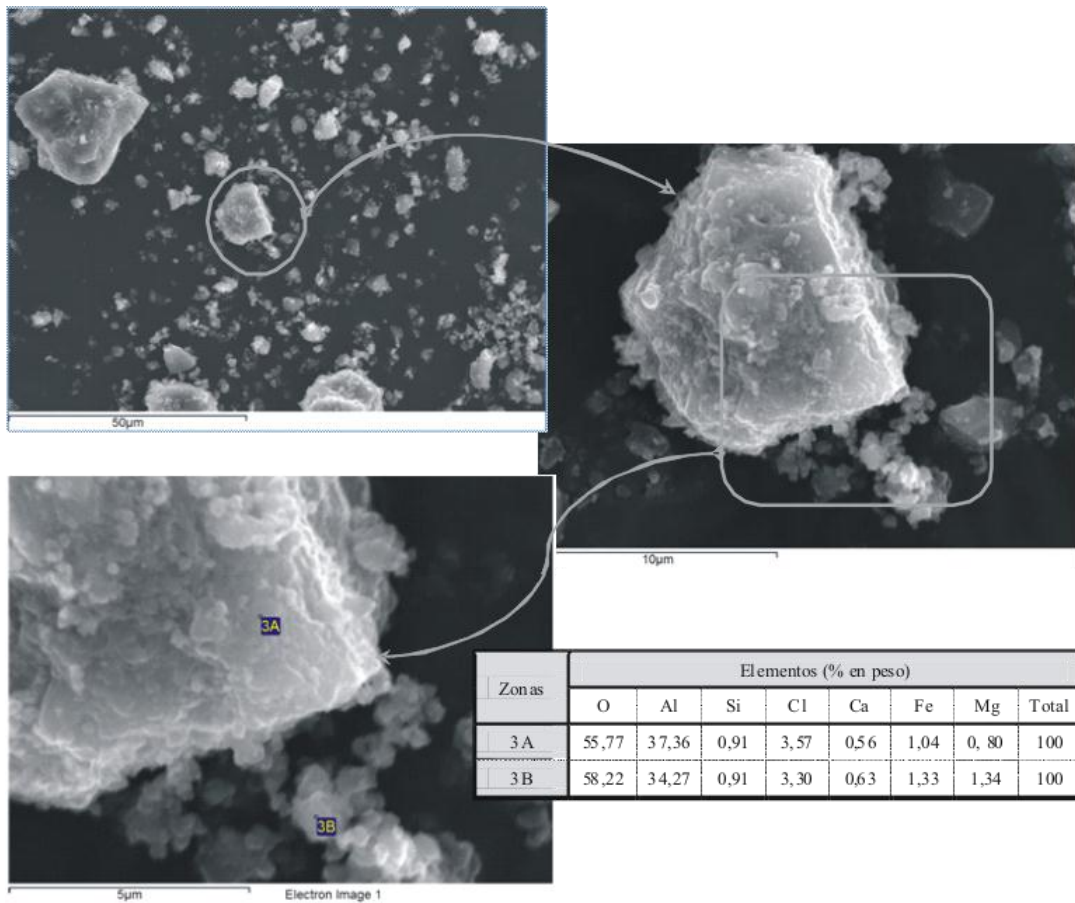


Figura III.2.3.- Imágenes MEB y microanálisis EDAX de la muestra B_H ($\times 10^3$, $\times 5 \cdot 10^3$ y $\times 10^4$)

Las observaciones sobre muestra embutida, pulida y metalizada con oro se presentan en la Figura III.2.4, dónde se observa la morfología característica de materiales obtenidos por vía sol-gel, consistente en agregados de pequeñas partículas de bordes redondeados.

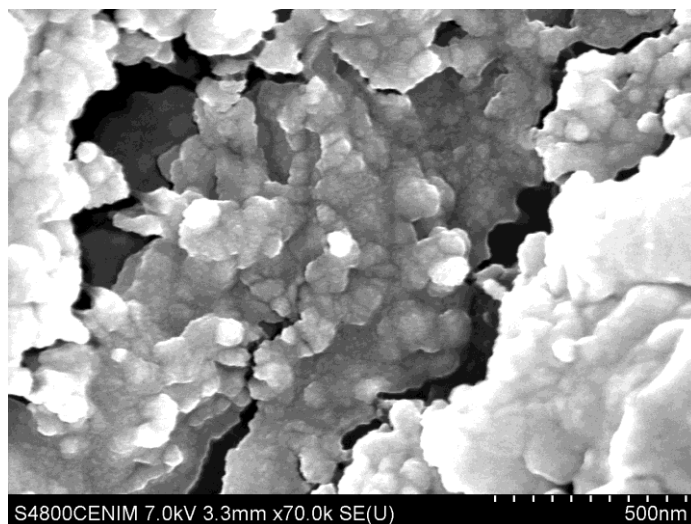


Figura III.2.4.- Micrografía MEB de la muestra B_H ($x7 \cdot 10^4$)

La caracterización realizada mediante MET, mostró en la mayoría de los granos estudiados el carácter amorfo o nanocristalino de la boehmita obtenida. A modo de ejemplo, en la Figura III.2.5 se muestra una imagen recogida con electrones transmitidos con una magnificación de $4 \cdot 10^5$, en la que podrían interpretarse la presencia de planos cristalográficos. El diagrama de difracción de electrones es característico de un material amorfo. Los resultados de los análisis EDAX son coincidentes con los obtenidos mediante MEB/EDAX.

Desde el punto de vista mineralógico, estructural y morfológico, la boehmita obtenida a partir del residuo de aluminio, mediante el método sol-gel, es similar a las obtenidas por otros autores [104,117,169], a partir de materias primas convencionales en condiciones hidrotermales de baja temperatura. Esto indicaría que la obtención de boehmita a partir de un residuo siguiendo el procedimiento descrito en este trabajo, es viable, a pesar de la heterogeneidad composicional de la materia prima utilizada.

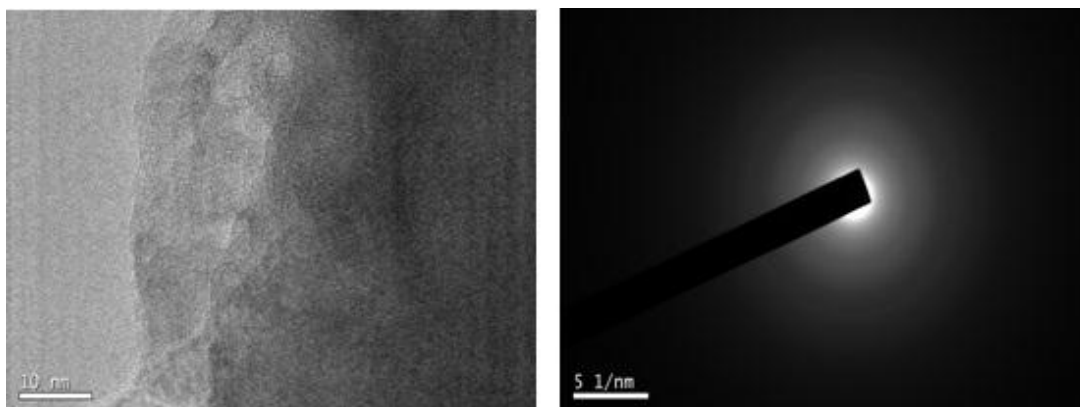


Figura III.2.5.- Micrografía MET ($\times 4 \cdot 10^5$) y difracción de electrones de B_H

III.2.4. Caracterización física

Para estudiar las características físicas de la boehmita obtenida, se realizó la determinación de la superficie específica mediante el método BET, y se analizó, la distribución de partículas presentes mediante DRL. En la Figura III.2.6, se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N_2 obtenidas a 77K. La isoterma obtenida es similar a las del tipo III, que no siendo muy comunes, son características de materiales en los que las interacciones gas/sólido son débiles [177]; es decir, corresponden a un material donde las interacciones adsorbato-adsorbente son relativamente débiles y juegan un papel importante en el comportamiento del mismo. Las características superficiales de la boehmita están fuertemente afectadas por el proceso de síntesis y los materiales de partida utilizados. Así, boehmitas obtenidas por otros autores por un procedimiento sol-gel utilizando como material de partida $Al(OC_4H_9)_3$ (trisecebutoxido de aluminio), presentan isothermas de adsorción de tipo I y IV, partiendo del mismo reactivo y realizando ciertas modificaciones en el proceso de síntesis [178].

Estos resultados conducen a un valor de S_{BET} de $13,45m^2 \cdot g^{-1}$ que se corresponde con un “pequeño máximo” en la curva de dV/dD alrededor de 10nm (Fig. III.2.7), con un número de poros muy bajo ($6,97 \cdot 10^{-4}cm^3 \cdot g^{-1}$) lo que justifica el bajo valor de superficie específica obtenido.

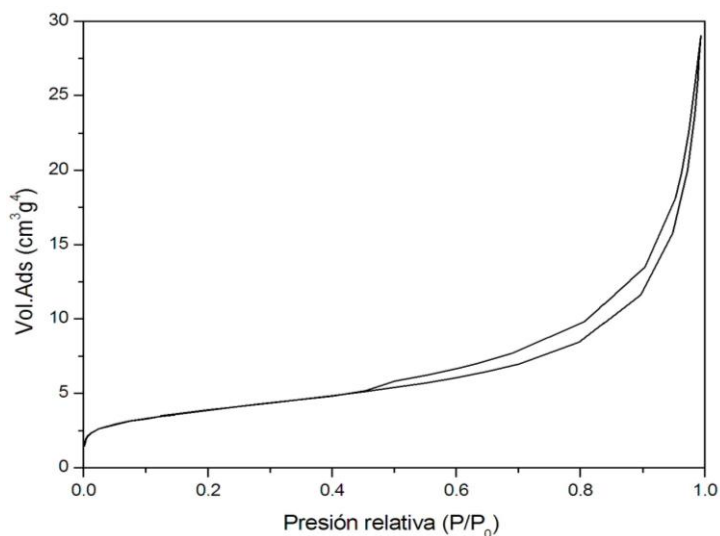


Figura III.2.6.- Isotermas de adsorción-desorción de B_H

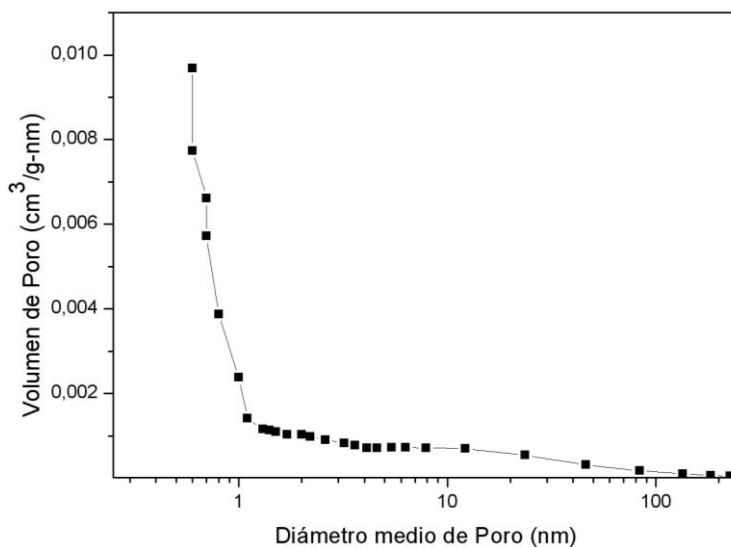


Figura III.2.7.- Curva de distribución de volumen de poro de B_H

En cuanto al estudio granulométrico, en la Figura III.2.8 se muestran las curvas de distribución granulométrica acumulativa y la de densidad de distribución de tamaño de partículas. El tamaño de partícula sigue una distribución trimodal, con máximos granulométricos aproximadamente 2,8, 16,4 y 33,0 μm , siendo el de menor tamaño el que presenta mayor población. Respecto a la distribución del tamaño medio de grano, se observa que el 90% de granos son inferiores a 36 μm como muestra la Figura III.2.8, es decir se trata de un material pulverulento de pequeño tamaño de grano.

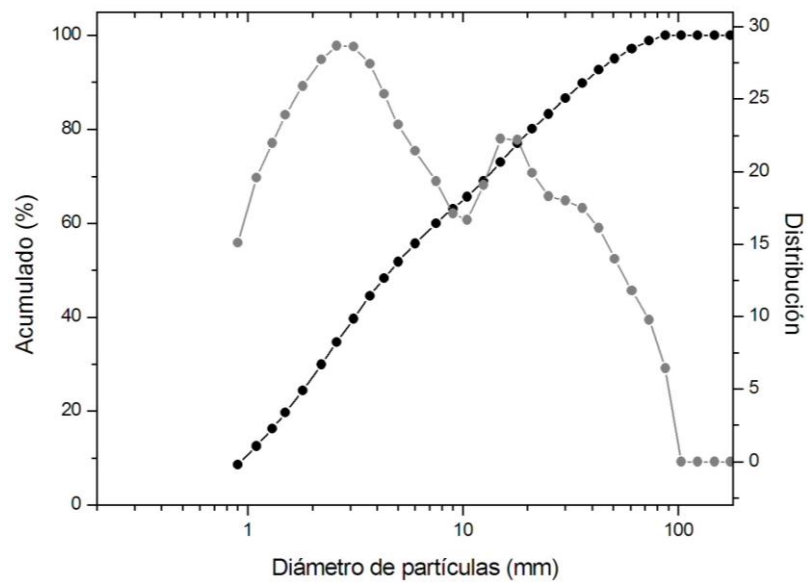


Figura III.2.8.- Curvas de distribución granulométrica acumulativa (●) y de densidad de distribución(●) de B_H

A partir de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización utilizadas se desprende que la boehmita obtenida mediante el método de sol-gel a partir del rAl, es un sólido pulverulento de granulometría muy fina, baja porosidad y baja superficie específica, de muy baja cristalinidad, incluso amorfo, compuesto por partículas de morfología redondeada que forman agregados con una gran dispersión de tamaños.

III.2.5. Comportamiento térmico

El comportamiento térmico de la boehmita se estudió mediante TG/ATD, mostrándose en la Figura III.2.9 las curvas correspondientes obtenidas a una velocidad de calentamiento de 20°C/min en atmósfera de nitrógeno.

La deshidratación y deshidroxilación de la boehmita, en las condiciones estudiadas, tiene lugar a través de un proceso de pérdida de masa casi continuo, como se observa en la curva TG, en la que no pueden distinguirse estadios bien definidos, desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 1030°C. No se observa variación de masa desde esa temperatura hasta la máxima temperatura registrada, 1300°C.

En el primer estadio del proceso de deshidratación se observa una pérdida de masa del 12,6%, que lleva asociada un pico endotérmico en la curva ATD, entre temperatura ambiente y 264°C, con un máximo centrado a 144°C y una energía asociada de 75,9(μV/mg).

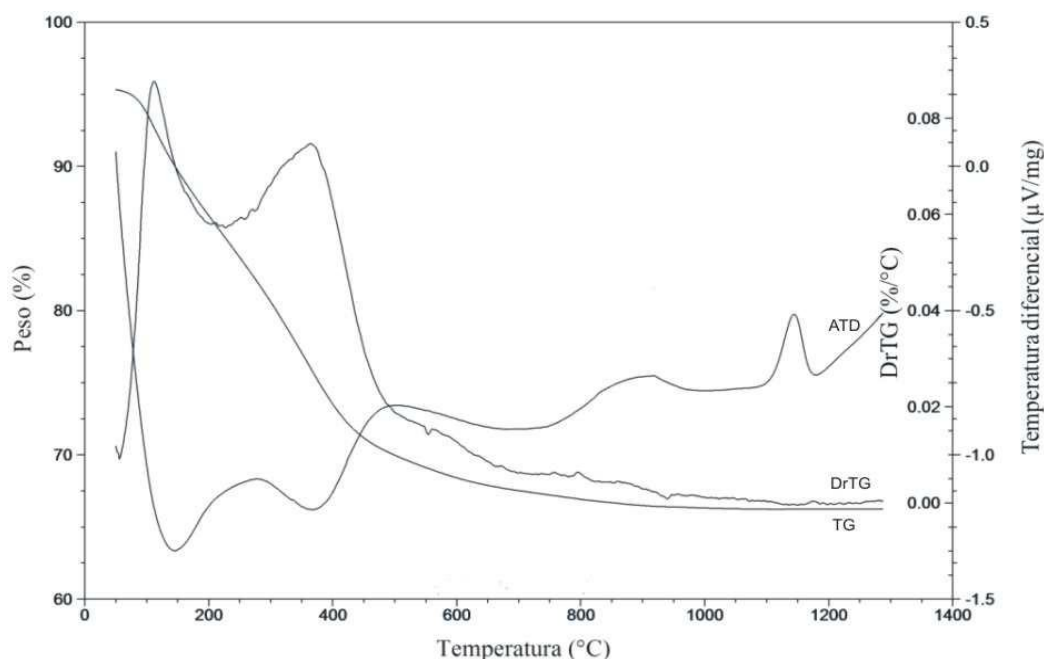
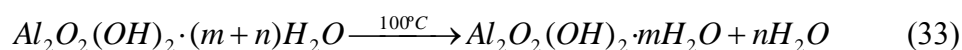


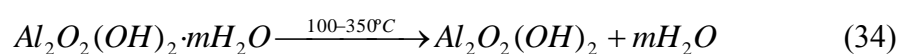
Figura III.2.9.- Curvas TG, DrTG y ATD de BH

Este efecto puede atribuirse a la pérdida de agua de absorción y/o interlaminar, de acuerdo con *Tsukada et al.* [179], que describe la deshidratación de la boehmita, en este intervalo de temperatura, en dos etapas, según las ecuaciones (33) y (34):

- a) Eliminación de agua absorbida

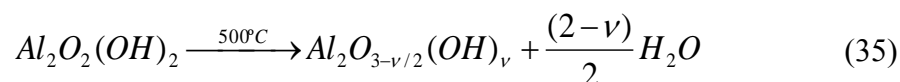


- b) Pérdida de agua interlaminar



El pico endotérmico no es simétrico debido a la contribución de estos dos procesos, además se encuentra parcialmente solapado con el segundo efecto endotérmico, entre 264-491°C, atribuido a pérdida de los grupos hidroxilos. Esto indica que en las condiciones en las que se ha realizado el análisis hay una superposición de los procesos de deshidratación y deshidroxilación. La pérdida de masa, en este segundo estadio, es de 14,22%, y representa el mayor porcentaje de pérdida. Es la transformación de boehmita en alúmina de transición.

La deshidroxilación de la boehmita no se produce de forma completa en un único paso según la ecuación (35) propuesta por *Tsukada et al.* [179], si no que quedan grupos hidroxilo residuales que se pierden a temperaturas más altas [178,180-183].



Con $0 < \nu < 2$

A temperaturas entre 491 y 1033°C tiene lugar una pequeña pérdida de masa adicional de 2,2 %, que corresponde a una zona no bien definida en la curva de ATD, y que puede ser atribuida a la pérdida de los hidroxilos residuales según la ecuación (36) [179]. A partir de esta temperatura y hasta el final del calentamiento, la masa se mantiene constante.



Tomando como base la fórmula de la boehmita propuesta por *Burtin et al.* [183] $[Al_2\Box][O_{3-\nu/2}(OH)_{\nu\Box_{1-\nu/2}}]$ donde \Box representa un catión vacante en la estructura de la espinela. Para $\nu=0$, la fórmula anterior no contiene grupos OH y corresponde a Al_2O_3 y para $\nu=2$, no existe defecto de oxígeno y la fórmula corresponde a la boehmita, que puede entonces expresarse mediante la expresión $Al_2O_2(OH)_2 \cdot mH_2O$.

Teniendo en cuenta la pérdida de masa experimental, se ha calculado un valor de $m=0.76$ para B_H . Este valor está en consonancia con el obtenido por FRX. El

contenido de agua en la boehmita es variable y depende de las condiciones experimentales en las que se realiza la síntesis y el precursor utilizado [116-118,169].

En la curva ATD se observa un pico exotérmico bien definido, centrado a 1145°C, y con una energía asociada de 24,7(μV/mg), que se atribuye a la transformación polimórfica entre alúminas, siendo el producto final α- alúmina.

En la Tabla III.2.6 se recogen los resultados obtenidos a partir de las curvas TG/ATD de la B_H, comparándolos con los correspondientes a boehmitas obtenidas a partir de residuos similares [36,184]. Se observan algunas pequeñas diferencias en las variaciones de masa, y en las temperaturas de las diferentes etapas, que aunque pueden ser atribuidas, como se comentado anteriormente, a las diferentes condiciones de síntesis y/o a las diferentes características superficiales y estructurales de la boehmita, hay que tener en cuenta las diferentes condiciones en las que se ha realizado el tratamiento térmico (atmósfera, velocidad de calentamiento). Así, en el trabajo de *Gonzalo-Delgado et al.* [36] el calentamiento se realizó en atmósfera de helio, y en el de *López-Delgado et al.* [184], en atmósfera de aire.

Tabla III.2.6.- Análisis TG/ATD de B_H

<i>Efecto</i>	<i>ATD</i>			<i>TG</i>		<i>Ref.</i>
	<i>Intervalo Temperatura (°C)</i>	<i>Temperatura Pico (°C)</i>	<i>Integración Pico (μV·s/mg)</i>	<i>Intervalo Temperatura (°C)</i>	<i>Variación Masa (%)</i>	
1 endo	80-264	144	75,9	50-264	12,6	B _H
	64-246	123	64,1	50-244	12,7	[184]
	45-280	129	-	-	15,3	[36]
2 endo	284-480	374	61,9	264-491	14,2	B _H
	296-485	404	44,7	244-500	15,1	[184]
	281-548	400	-	-	14,0	[36]
3	-	-	-	491-1033	2,2	B _H
	-	-	-	500-1028	2,6	[184]
4 exo	-	-	-	-	2,1	[36]
	1090-1181	1145	24,7	-	-	B _H
	1062-1204	1152	16,6	-	-	[184]
		1073		-	-	[36]

Según diferentes autores [178-179,181], el perfil de la curva ATD está estrechamente relacionado con el tamaño de cristalito de la boehmita. Así, el primer pico no se observa en boehmitas con tamaño de cristalito superiores a 50nm y el segundo se hace más agudo y se desplaza a temperaturas más altas a medida que aumenta el tamaño de cristalito. El perfil de la curva ATD obtenido indica que se trata de una boehmita con un pequeño tamaño de cristalito, lo que concuerda con los resultados de DRX y MEB.

La caracterización de la boehmita mediante análisis térmico, es fundamental para establecer las condiciones de síntesis de alúminas metaestables y estable (temperatura, atmósfera, velocidad de calentamiento, etc.) que es el objetivo principal del trabajo presentado en esta Memoria.

III.3. Caracterización de alúminas de transición

Dentro de los polimorfos metaestables de la alúmina, las denominadas fases γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 y θ - Al_2O_3 , se forman a partir de la boehmita mediante un tratamiento de calcinación a temperaturas inferiores a 1000°C [173,179]. A partir de los resultados del estudio térmico del precursor boehmita obtenido por método sol-gel utilizando el residuo de aluminio como materia prima (Capítulo III.2.5), se han definido las temperaturas para obtener las diferentes fases de alúminas.

Considerando las características de las curvas TG/ATD y las secuencias de transformación de la boehmita que aparecen en la literatura, se han definido las temperaturas de calcinación necesarias para obtener los diferentes tipos de alúminas de transición. Se han realizado tratamientos térmicos de 7 horas de duración a 250, 500, 600, 850 y 1000°C en atmósfera de aire. Todas las muestras obtenidas han sido caracterizadas mediante análisis químico (FRX), estructural (DRX, FTIR) morfológico (MEB, MET) y textural (S_{BET} , DRL).

III.3.1. Caracterización mineralógica y estructural

En la Figura III.3.1 se muestran los diagramas de DRX de la boehmita calcinada a diferentes temperaturas junto con el correspondiente a la muestra inicial (B_{H}). Al igual que ocurre para el material de partida, la muestra calcinada a 250°C produce un patrón de difracción con un fondo difuso y picos de difracción muy anchos, que corresponden a los planos (120), (031) y (002) de la boehmita (JCPDS 01-088-2112). En la Tabla III.3.1 se recogen los valores del ángulo 2θ , la distancia interplanar d_{hkl} , y la anchura a mitad de pico (FWHM) de estas reflexiones. De acuerdo con las curvas ATD y TG, a esta temperatura ya se han eliminado las moléculas de agua de absorción y/o interlaminar, formándose AlOOH (Ecuaciones 33 y 34), que como consecuencia de la deshidratación presenta un cierto grado de amorfización.

Si se comparan los diagramas de difracción de la boehmita de partida con los de la muestra calcinada a 250°C , se observa como los picos de difracción se ensanchan y

disminuyen de intensidad sin que aparezca un nuevo compuesto, lo cual indicaría que el aumento de la superficie específica que acompaña a esta deshidratación da lugar a un aumento del grado de amorfización del material. Por otro lado, también se observa un ligero desplazamiento de los máximos de los picos de difracción hacia ángulos más bajos, que se asocia a un ligero aumento de los valores de los parámetros de red.

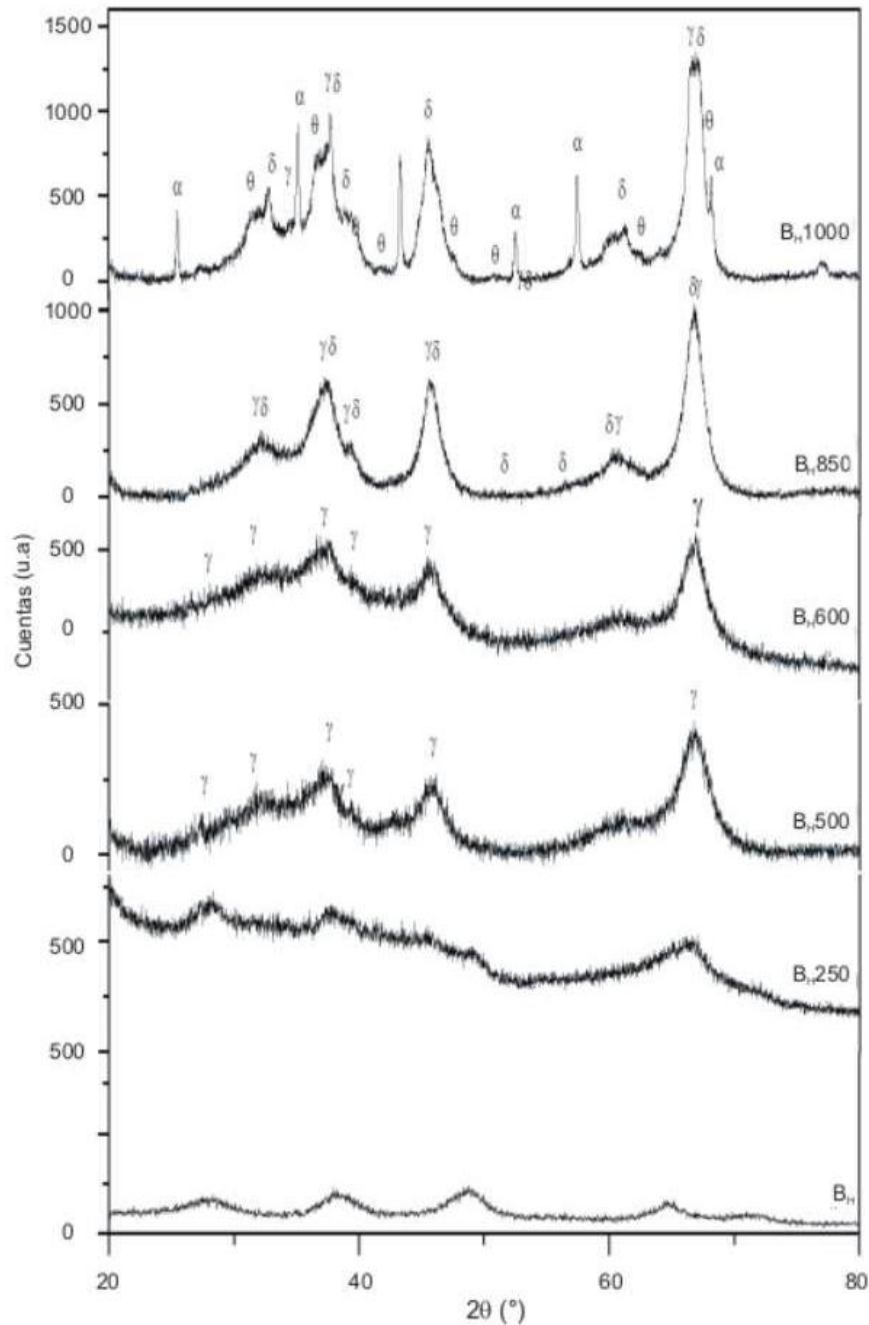


Figura III.3.1.- DRX de B_H inicial y calcinada a 250, 500, 600, 850 y 1000°C

Tabla III.3.1.- Angulo de Bragg (2θ), distancia interplanar $d(\text{Å})$ y FWHM de B_H calcinada a 250°C

hkl	2θ	$d_{hkl}(\text{Å})$	$FWHM$
120	27,31	3,14	--
031	37,88	2,37	--
002	66,62	1,40	3,68

En el difractograma de la muestra calcinada a 500°C (Fig. III.3.2), no se observan los máximos de difracción de la boehmita. Para esta temperatura de tratamiento, se identifican las reflexiones (120), (311), (222), (400) y (440) de una alúmina de transición con una estructura cristalina tipo espinela, que comparando con la ficha cristalográfica JCPDS 29-0063 fue identificada como alúmina γ .

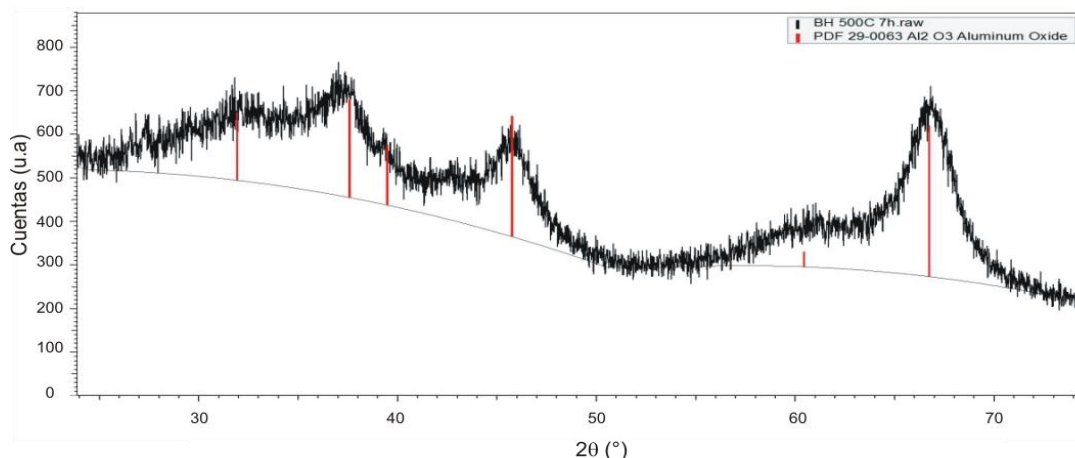


Figura III.3.2.- Comparación del diagrama de DRX de la muestra calcinada a 500°C con la ficha cristalográfica de la alúmina γ (JCPDS 29-0063)

Un diagrama similar se obtiene para la muestra calcinada a 600°C , aunque la intensidad de los máximos de difracción es, en este caso mayor, indicando un grado de cristalinidad mayor o un mayor tamaño del cristalito. Se observa un ligero desplazamiento hacia valores 2θ más altos respecto a la muestra obtenida a 500°C . No se observan en ninguna de las dos temperaturas la presencia de otras fases cristalinas. Comparando estas dos muestras con la muestra B_H250 se observa que hay

un ligero desplazamiento hacia ángulos más altos, acompañado de una disminución de FWHM. Estos resultados son similares a los obtenidos por diferentes procedimientos de síntesis partiendo de materias primas convencionales [73,185-187].

En la Tabla III.3.2 se recogen los valores del ángulo 2θ , d_{hkl} , y la anchura a mitad de pico (FWHM) para las distintas reflexiones.

Tabla III.3.2.- Angulo de Bragg (2θ), espaciado reticular $d(\text{Å})$ y FWHM de B_H calcinada a 500 y 600°C

<i>hkl</i>	2θ		$d_{hkl}(\text{Å})$		<i>FWHM</i>	
	B_H500	B_H600	B_H500	B_H600	B_H500	B_H600
220	27,37	27,44	3,26	3,27	--	--
311	37,04	37,22	2,42	2,45	--	--
222	39,29	39,36	2,29	2,28	--	--
400	46,16	45,52	1,97	1,99	1,84	1,21
440	66,82	66,93	1,40	1,40	1,95	1,39

En el difractograma correspondiente a la muestra calcinada a 850°C, se observa que los máximos correspondientes a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se estrechan y se hacen más intensos, indicando un mayor tamaño de cristalito de esta fase. De acuerdo con estudios anteriores, la calcinación de la boehmita a temperaturas superiores a 700°C debería dar lugar a la transformación progresiva de la alúmina γ en δ [188]. Sin embargo, no se puede garantizar la presencia de esta fase sola, o en combinación con alúmina γ , únicamente comparando las fichas cristalográficas de ambas alúminas γ (JCPDS 29-0063) y δ (JCPDS 01-088-1609)- con el patrón de difracción, como se muestra en la Figura III.3.3.

El diagrama de la muestra calcinada a 850°C es similar al obtenido por Azar *et al.* [180] para una alúmina de transición comercial (NanoTek®, Nanophase Technologies Corporation, Romeoville IL, USA), que utilizan como precursor de

corindón con alto grado de sinterización. Estos autores a partir de los datos de difracción calculan una relación de polimorfos δ : γ en proporción 70:30.

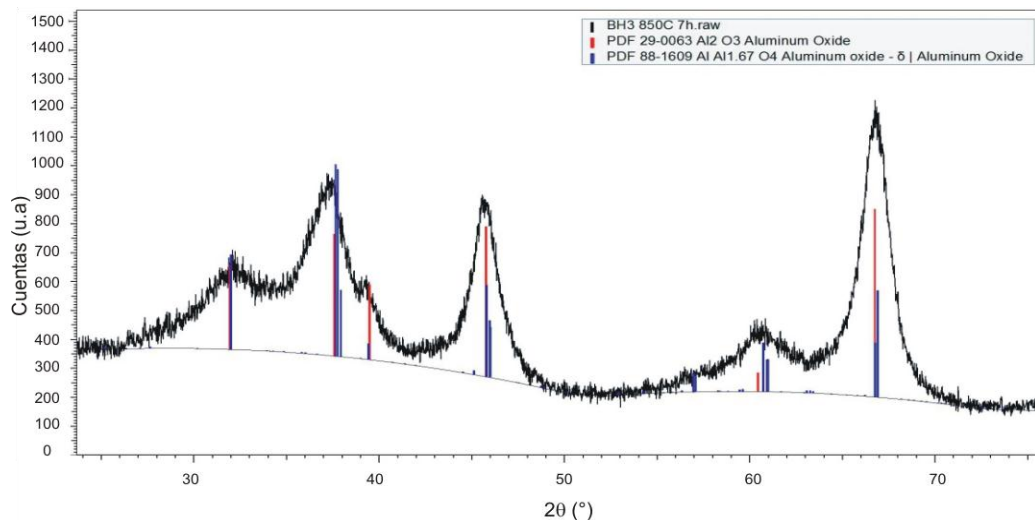


Figura III.3.3.- Comparación del diagrama de DRX de la muestra calcinada a 850°C con las fichas cristalográficas de las alúminas γ (JCPDS 29-0063) y δ (JCPDS 01-088-1609)

Como se ha indicado en el capítulo I (Introducción), la fase δ se obtiene a partir de la γ reordenando únicamente las posiciones de los cationes de Al dentro de las unidades de espinela. Al ser ambas estructuras similares, los correspondientes patrones de difracción son parecidos, de manera que para demostrar la presencia simultánea de ambas fases por DRX es necesario recurrir al ajuste del difractograma mediante el método Rietveld, que ha sido ampliamente reconocido en la literatura como la técnica más apropiada para la identificación y cuantificación de fases cristalinas en sistemas multifásicos a partir de los espectros de DRX [145,159].

El diagrama de DRX de B_H1000 muestra la presencia de la fase estable de la alúmina, α -Al₂O₃, y otros picos de difracción, que pueden atribuirse a una o varias de las alúminas metaestables que se forman a partir de boehmita: γ , δ y θ . La aparición de la fase alfa en esta muestra está de acuerdo con los datos obtenidos mediante ATD de B_H que muestran la transformación de alúminas metaestables en corindón como un pico exotérmico a temperatura entre 1090 y 1181°C.

Boumaza et al. [173] indica que es imposible identificar de manera inequívoca el número y tipos de alúminas metaestable presentes en una muestra calcinada dentro de este rango de temperatura, mediante la comparación directa del perfil de difracción de rayos X con las fichas cristalográficas del JCPDS de las distintas alúminas metaestables, debido al solapamiento sistemático de sus picos de difracción. En la Figura III.3.4 se ha superpuesto el difractograma de la muestra calcinada a 1000°C con las fichas cristalográficas de las alúminas γ (JCPDS 29-0063), δ (JCPDS 01-088-1609), θ (JCPDS 23-1009), y α (JCPDS 46-1212).

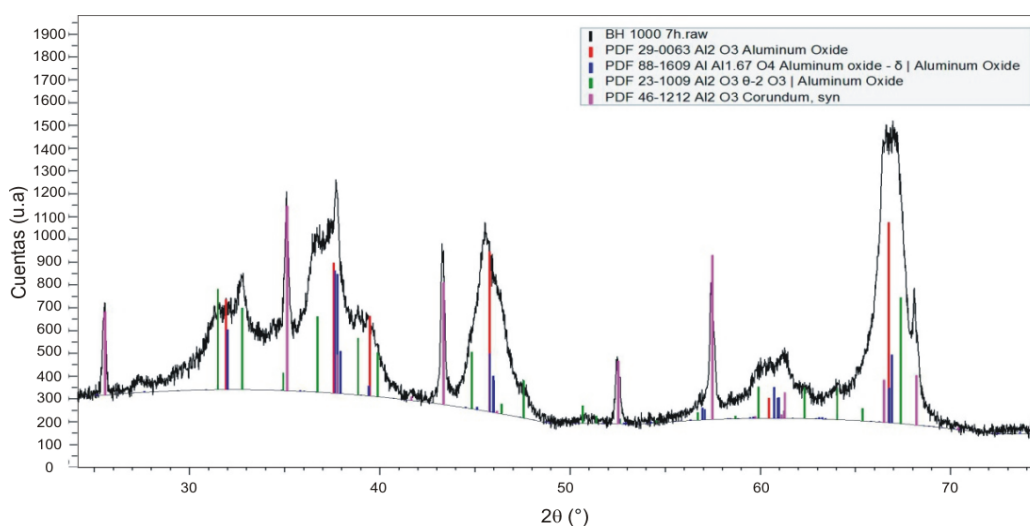
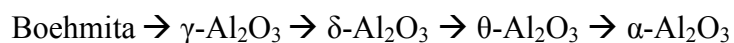


Figura III.3.4.- Comparación del diagrama de DRX de BH1000 con las fichas cristalográficas de las alúminas γ (JCPDS 29-0063), δ (JCPDS 01-088-1609), θ (JCPDS 23-1009), y α (JCPDS 46-1212)

Por el estudio convencional de los perfiles de difracción, no pueden llegar a identificarse de manera inequívoca las diferentes fases metaestables de alúmina como se ha mencionado anteriormente, requiriéndose completar el estudio mediante otras técnicas y/o métodos de ajuste.

Existe un amplio consenso en la literatura que la transformación de la boehmita en alúmina procede de acuerdo con la siguiente secuencia [66,73,189-192]:



En esa secuencia se produce una coexistencia de fases a ciertas temperaturas.

Durante la deshidratación de la boehmita, la estructura tipo espinela de γ -alúmina se desarrolla en primer lugar: la estructura rómbica de la boehmita inicial evoluciona con una disminución del parámetro c [190], manteniéndose la estructura centrada en las caras de la subred aniónica [75]. Los iones Al^{3+} en posición octaédrica están ordenados, mientras que los que ocupan posición tetraédrica están desordenados originando una distorsión de los tetraedros [66,73,191,193]. En el proceso de transformación polimórfica los átomos de aluminio pasan de ocupar solo posiciones tetraédricas, como en la estructura de γ -alúmina, a posiciones sólo octaédricas como en la estructura de la α -alúmina. En el caso de los polimorfos intermedios δ y θ , los átomos de aluminio ocupan tanto posiciones tetraédricas como octaédricas. La progresiva migración de cationes Al de las posiciones tetraédricas a las octaédricas, precisa de una cantidad de energía pequeña, y como además se produce de forma gradual, su detección mediante ATD es difícil.

La cuantificación de las diferentes fases obtenidas en el tratamiento térmico de B_H , así como la caracterización cristalográfica de las mismas se ha llevado a cabo estudiando los perfiles de difracción mediante el método Rietveld, como se describe en el capítulo III.5.

En la Figura III.3.5 se muestran los espectros FTIR de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita a 250, 500, 600, 850 y 1000°C en el intervalo de 1300-250 cm^{-1} , ya que en esta región del espectro aparecen los modos vibracionales Al-O que permiten identificar las transformaciones polimórficas de las alúminas [194,195]. A modo de comparación en la misma figura se ha incluido el espectro FTIR de la boehmita inicial.

Como se observa en la figura, con la temperatura se produce una pérdida de resolución de las bandas, que es característico de materiales con estructuras poco ordenadas como son las alúminas de transición. Estos resultados corroboran los obtenidos mediante DRX en el mismo intervalo de temperatura.

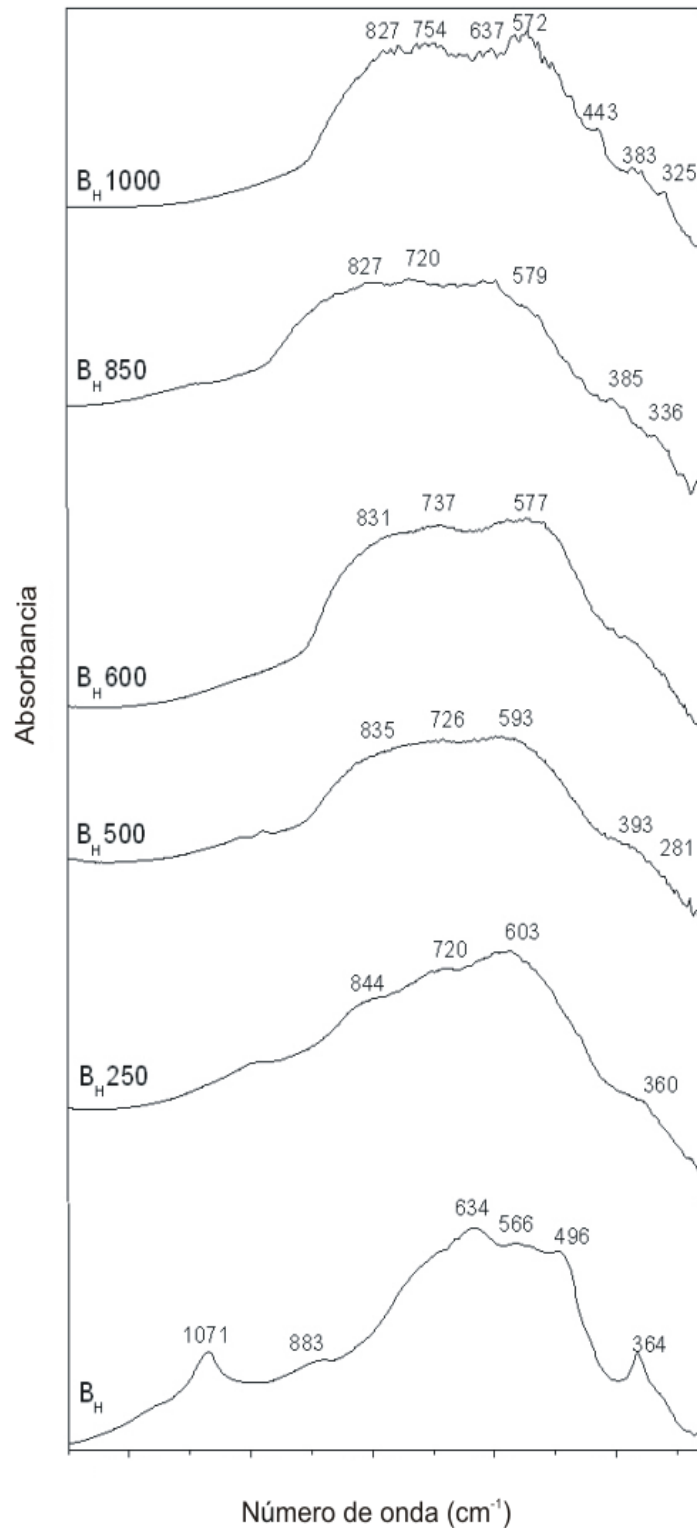


Figura III.3.5.- Espectros FTIR de alúminas de transición obtenidas por calcinación de boehmita B_H a las diferentes temperaturas estudiadas

En la Tabla III.3.3 se recogen el número de onda de las bandas FTIR de las muestras obtenidas a las diferentes temperaturas y la asignación más probable de acuerdo con *Boumaza et al.* [173].

Tabla III.3.3.- Asignación de bandas de los espectros FTIR de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita entre 250-1000°C

<i>Posiciones de bandas (cm⁻¹)</i>							
B_H250	B_H500	B_H600	[173] 600°C	B_H850	B_H1000	[173] 1000°C	Asignación
844	835	827	800	831	827	820	Tensión AlO ₄
720	726	720		737	754	760	
-	-	-		625	637	620	Tensión AlO ₆
603	593	579	600	577	572	560	
-	-	-		422	443		Flexión AlO ₆
360	393	385	380	396	383	370	
-	-	336		328	325	330	Flexión AlO ₄
-	281	288		-	-		

En el espectro de la muestra obtenida a 250°C, se observa la desaparición de la definición de las bandas que estaban presentes en el espectro de la boehmita, lo que indica un desmoronamiento de la estructura.

Respecto a las muestras B_H500 y B_H600 se observa unos espectros FTIR poco resueltos entre 300 y 900cm⁻¹ que es típico de estructuras complejas y poco ordenadas [173]. A pesar de la mala definición es posible distinguir 4 máximos en entorno a 830, 720, 580 y 380cm⁻¹. Las bandas de más baja frecuencia, se asignan a los modos de deformación del enlace Al-O de los grupos AlO₄ y AlO₆ y los de más alta frecuencia se asignan a las vibraciones de tensión Al-O de estos grupos. Por debajo de 300cm⁻¹ se observan unos hombros que según *Saniger* [196] y *Colomban* [197] corresponden a las vibraciones de flexión de los octaedros AlO₆. Aunque las muestras obtenidas a 500 y 600°C se corresponden con γ -Al₂O₃ y a estas temperaturas se ha producido tanto la deshidratación como la deshidroxilación de la boehmita, existe una cierta cantidad de OH residuales que producen una pequeña

banda en la zona de 1000cm^{-1} y que se asigna a las vibraciones de O–H o Al–OH [173,198,199].

El espectro correspondiente a la muestra B_H850, presenta varios hombros en la región de bajos número de onda, atribuibles a los modos de flexión Al–O del grupo AlO_6 , mientras que se observa la desaparición de algunas bandas correspondientes a la flexión de los grupos tetraédricos AlO_4 . Esto parece indicar la transformación de aluminio de coordinación tetraédrica a octaédrica.

En la muestra B_H1000, se observa una mejor definición de bandas en la zona de bajas frecuencias, así se destacan las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión (637 y 572cm^{-1}) y de flexión (443 y 325cm^{-1}) de los octaedros, AlO_6 , que son característicos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [200,201].

A partir de los datos obtenidos mediante DRX y FTIR, se puede concluir que se obtiene $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como fase cristalina única, a partir de la boehmita y en las condiciones experimentales indicadas a 500°C , manteniéndose también como fase única a 600°C . Entre 850 y 1000°C , otras fases como $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, se forman como consecuencia de la transformación de la fase γ , siendo a partir de 1000°C , cuando estos polimorfos empiezan a transformarse a la fase más estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

III.3.2. Caracterización química

El análisis químico mediante FRX de las muestras obtenidas por el tratamiento térmico de boehmita, se recoge en la Tabla III.3.4, dónde la composición se expresa en % en óxidos de los elementos mayores y menores.

Se observa que con el aumento de la temperatura aumenta el porcentaje de óxido de aluminio, de un 56% en B_H250 a un 88% en B_H500. Esta tendencia se manifiesta para todas las temperaturas debido a la pérdida de agua estructural y de deshidroxilación. A partir de 850°C el contenido en óxido de aluminio de la muestra es superior al 90%, por lo que el porcentaje total de impurezas es inferior al 10%.

Tabla III.3.4.- FRX de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita entre 250-1000°C

<i>Composición química (%)</i>					
<i>Elementos (% óxidos)</i>	<i>B_H250</i>	<i>B_H500</i>	<i>B_H600</i>	<i>B_H850</i>	<i>B_H1000</i>
Al ₂ O ₃	56,44	88,19	88,64	90,42	90,64
Fe ₂ O ₃	1,68	3,34	3,62	3,71	3,70
SiO ₂	1,48	3,11	1,95	2,29	1,67
ZnO	0,48	1,04	0,87	0,99	0,92
P ₂ O ₅	0,11	0,09	0,15	0,09	0,17
Cr ₂ O ₃	0,10	-	0,15	0,07	0,08
Cl	3,10	1,20	0,77	0,14	-
MgO	0,26	0,38	0,47	0,43	0,39
CaO	0,58	1,20	1,28	1,09	0,97
MnO	0,11	0,38	0,30	0,44	0,54
Na ₂ O	0,45	0,57	1,11	-	0,76
H ₂ O	35,00	-	-	-	-

En las aplicaciones de γ -alúmina como soporte de catalizadores se requiere su estabilización térmica mediante adiciones de diferentes elementos como P, lantánidos, alcalinotérreos (Ca, Ba), Si, etc. [202]. La fase γ -alúmina obtenida a partir de B_H se mantiene, según los resultados de DRX, estable en el amplio rango de temperaturas que va desde 500-1000°C. Podría atribuirse este hecho a la presencia de impurezas procedentes del residuo utilizado como materia prima (rAl), entre las que se pueden destacar Si (0,8%), Ca (0,7%) y P (0,4%).

III.3.3. Caracterización morfológica

La caracterización morfológica de las muestras obtenidas por calcinación de B_H a diferentes temperaturas se realizó mediante MEB y MET/EDAX. En la Fig. III.3.6 se muestra el aspecto general a 1000 aumentos de las muestras depositadas sobre cinta de grafito y metalizadas con grafito. A modo de comparación se incluye también la

micrografía de la muestra inicial, B_H, a los mismos aumentos. Se observa una distribución de tamaños de grano con tendencia a la bimodalidad, similar a la existente en B_H. No se observan diferencias sustanciales, respecto a la forma lo que es característico de las transformaciones que se realizan mediante topotaxia [64,86,203].

En la Tabla III.3.5 se recogen los valores medios de los tamaños de grano máximos y mínimos de las muestras estudiadas mediante MEB (Fig. III.3.6) observándose un aumento de su valor con la temperatura.

Tabla III.3.5.- Tamaño de grano (μm) de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita entre 250-1000°C

<i>Muestras</i>	<i>Tamaño (μm)</i>	
	<i>máximo</i>	<i>mínimo</i>
B _H	15	5
B _H 250	17	6
B _H 500	19	7
B _H 600	23	8
B _H 850	25	9
B _H 1000	45	11

En la Figura III.3.7, se muestran en detalle, a magnificaciones comprendidas entre 4000 y 5000 aumentos, un individuo de la población de mayor tamaño de cada una de las muestras. La morfología de todos los individuos es similar hasta 850°C, observándose las capas de crecimiento y bordes de partícula redondeados. La muestra obtenida a 850°C, presenta contornos poliédricos, lo que indica un mayor grado de cristalinidad, pudiendo corresponder tanto al polimorfo γ (cúbico) como al δ (tetragonal). Estos resultados están de acuerdo con los resultados de DRX. En la literatura se recogen diferentes morfologías para las alúminas de transición, que vienen condicionadas por la morfología del correspondiente precursor, y la de éste es muy dependiente del método de síntesis. Así se describen morfologías tabulares, aciculares, equidimensionales, etc. [86,202,203].

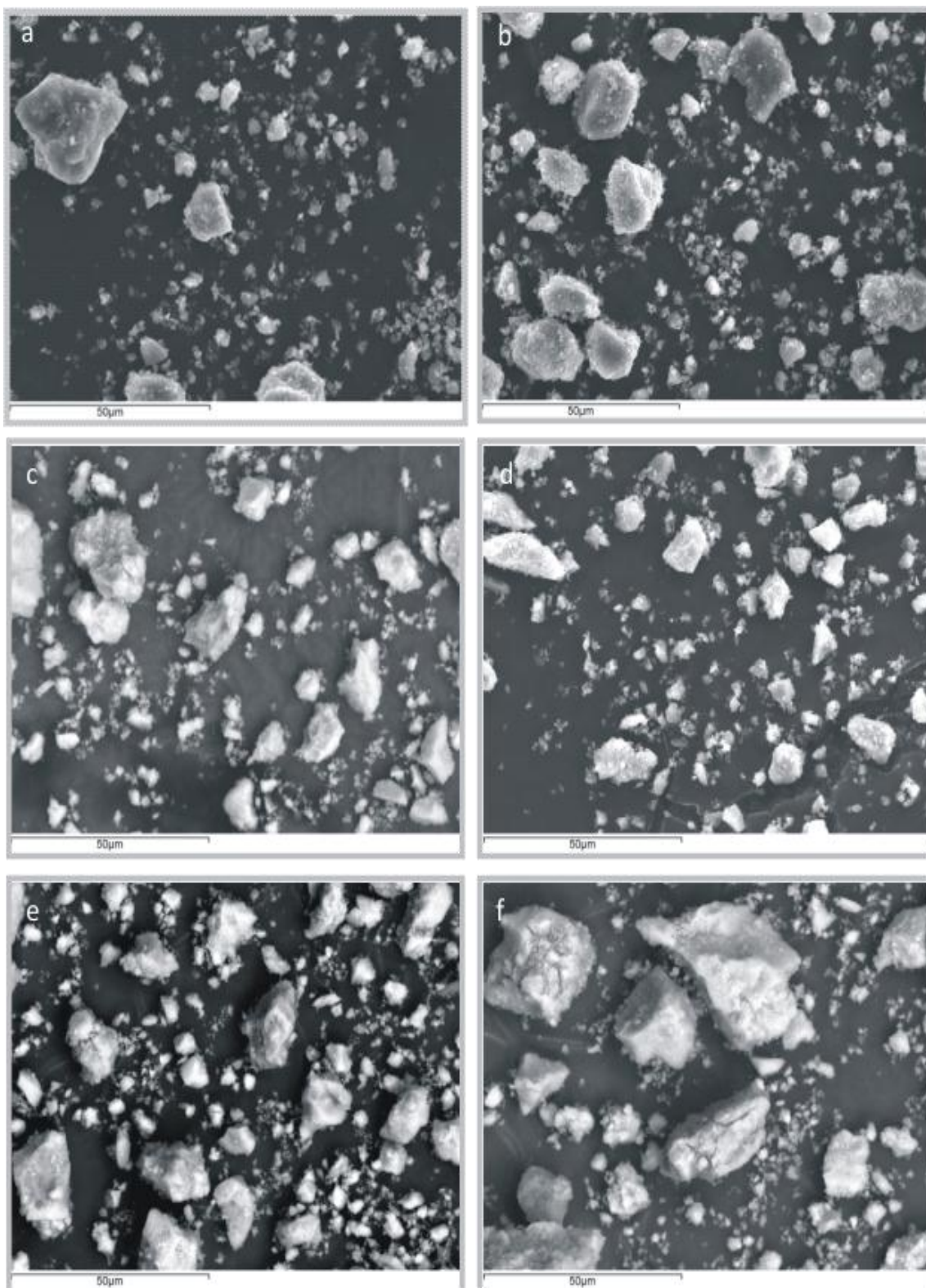


Figura III.3.6.- Micrografías MEB (x1000) de B_H inicial (a), B_H250 (b), B_H500 (c), B_H600 (d), B_H850 (e) y B_H1000 (f)

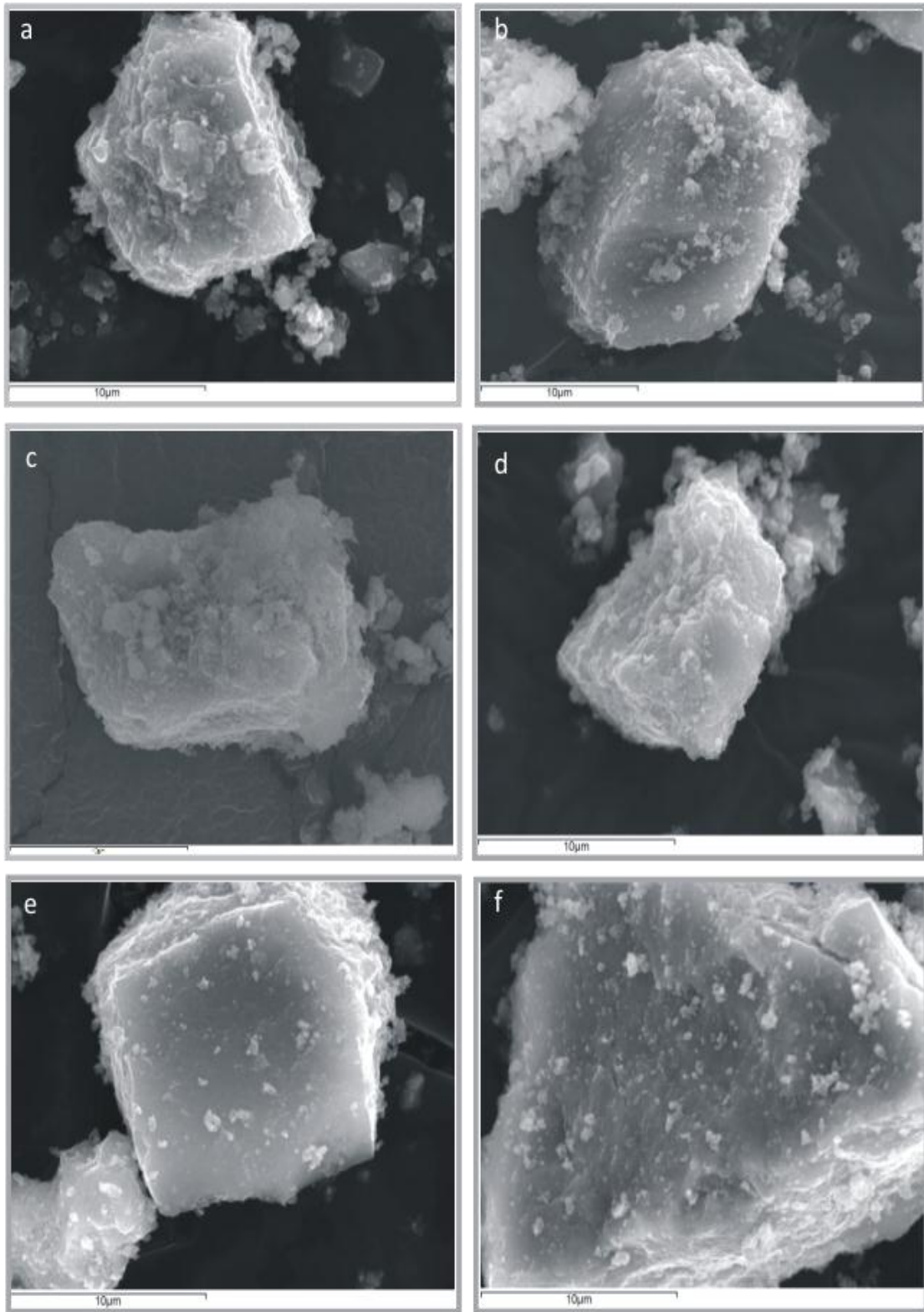


Figura III.3.7.- Micrografías MEB (x5000) de detalles de granos de las muestras B_H Inicial (a), B_H250 (b), B_H500 (c), B_H600 (d), B_H850 (e) y B_H1000 (f)

En el estudio mediante MET de todas las muestras se han realizados observaciones generales entre $2 \cdot 10^4$ - 10^5 y en detalle entre $3 \cdot 10^5$ - $5 \cdot 10^5$. Además se ha realizado difracción de electrones y microanálisis EDAX en las micrografías de mayor aumento.

La Figura III.3.8 muestra las imágenes correspondientes a B_H250 , que se presenta como un agregado de partículas de muy pequeño tamaño (a y b), cuya DE (c) indica que se trata de un material de muy baja cristalinidad. El espectro EDAX (d) muestra la presencia de Al como elemento mayoritario y de otros elementos como Fe, Mg, Cl y Ca en porcentajes inferiores a 1%.

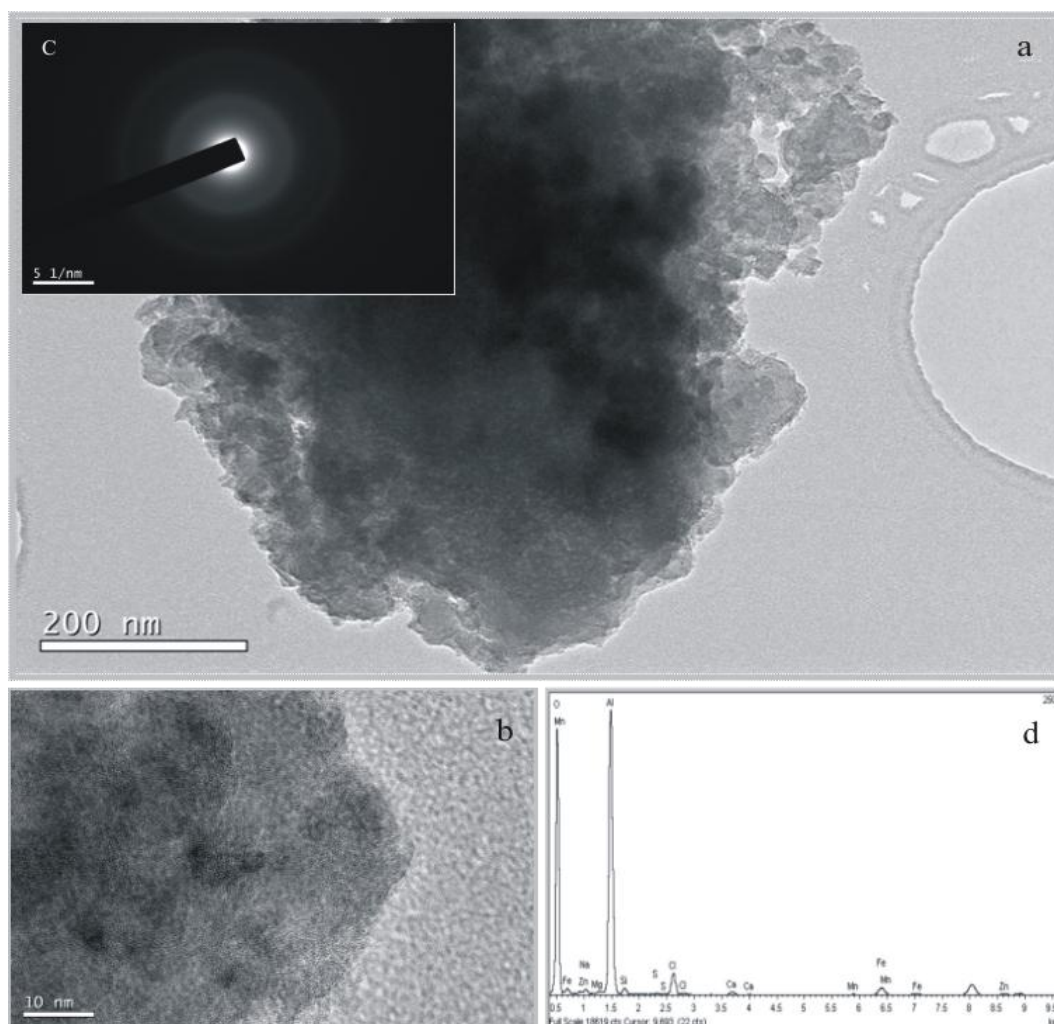


Figura III.3.8.- Micrografías MET de la muestra B_H250 a diferentes magnificaciones: (a) $\times 10^5$ y (b) $\times 5 \cdot 10^5$. (c) DE y (d) EDAX

La muestra $B_H 500$ se estructura en agregados de partículas extremadamente delgadas con un tamaño de partícula superior al de $B_H 250$ (Figura III.3.9 a, b y c). En la imagen obtenida a mayores aumentos (b) se visualizan ligeramente algunos planos cristalográficos, pero no ha sido posible medir el espaciado interplanar por dificultades en el enfoque de la muestra a estos aumentos. Los datos de análisis químico obtenido por EDAX (d) indican una composición similar a la de $B_H 250$ con una presencia mayoritaria de aluminio.

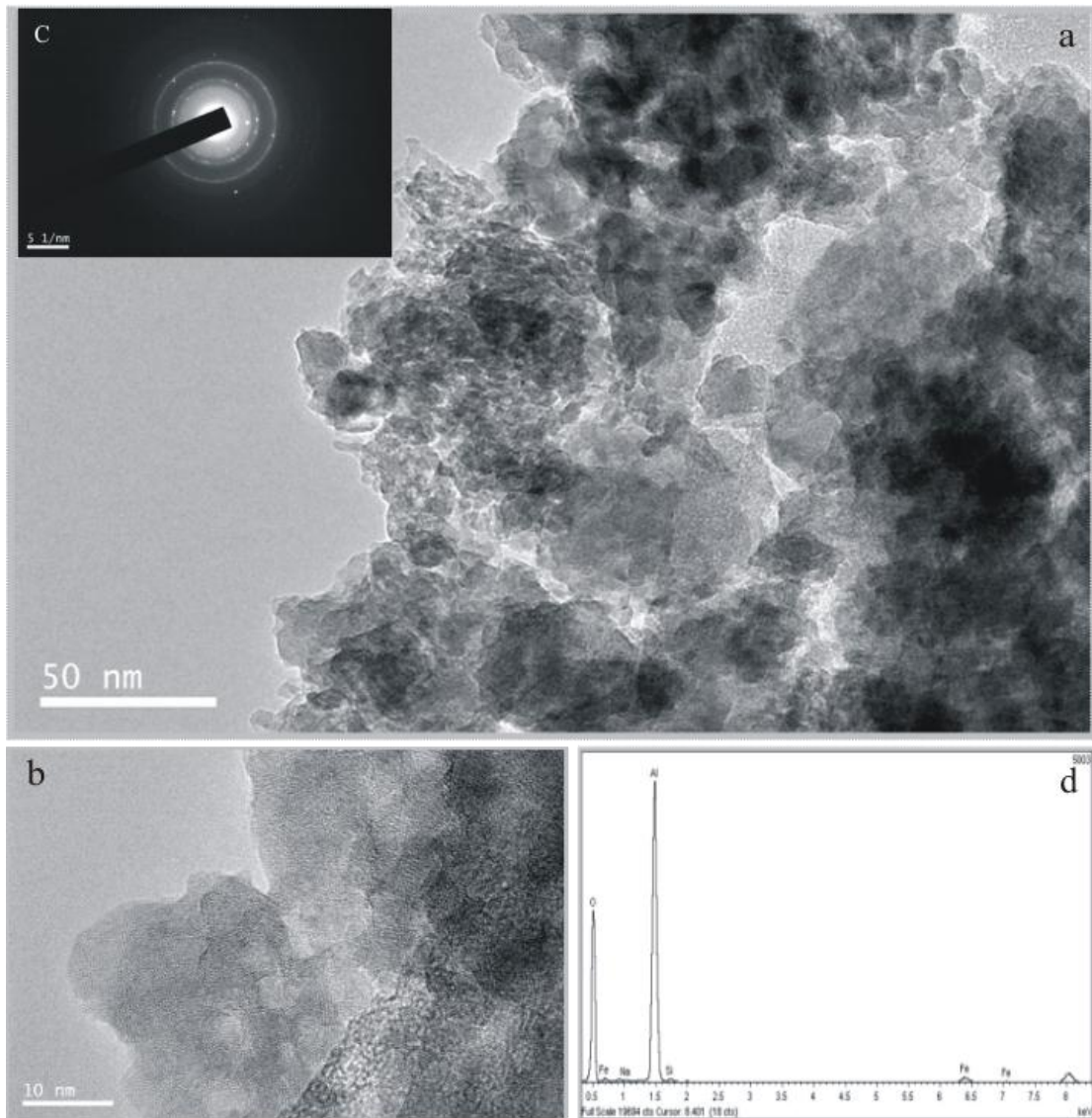


Figura III.3.9.- Micrografías MET de la muestra $B_H 500$ a diferentes magnificaciones: (a) $\times 10^5$ y (b) $\times 5 \cdot 10^5$; (c) DE y (d) EDAX

En la Figura III.3.10 se presentan las observaciones realizadas sobre la muestra B_H600 . Se aprecia una morfología similar a la anterior (a y b), no obstante el diagrama DE (c) indica la menor cristalinidad de esta muestra respecto a la obtenida a 500°C . Este hecho no es puntual, si no que se reproduce en diferentes zonas exploradas en la muestra. En este caso, tampoco fue posible determinar el espaciado interplanar por aglomeración de cristales. La menor cristalinidad de B_H600 puede ser atribuida a un inicio de transformación a otras alúminas de transición.

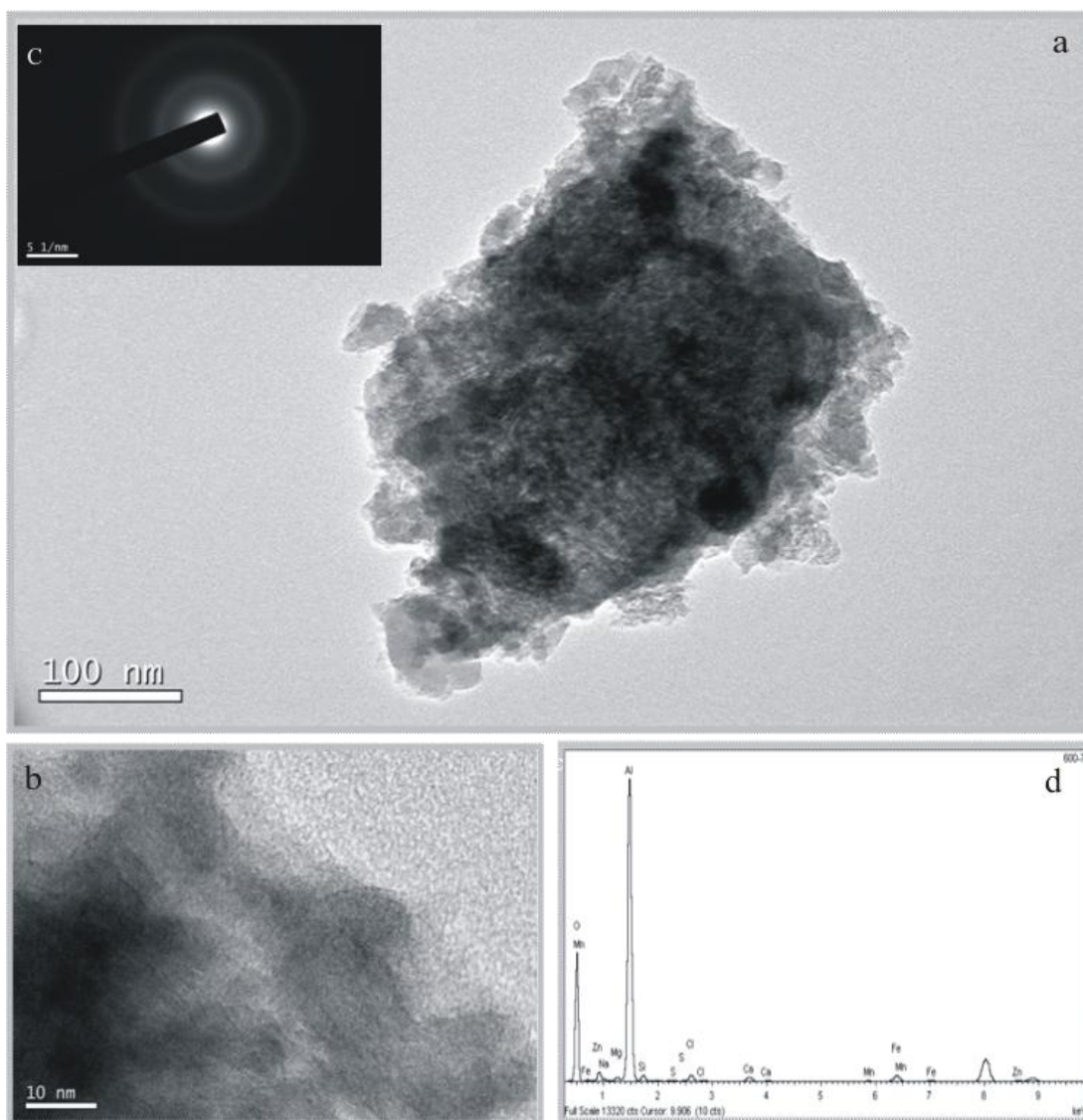


Figura III.3.10.- Micrografías MET de la muestra B_H600 a diferentes magnificaciones: (a) $\times 4 \cdot 10^4$ y (b) $\times 4 \cdot 10^5$; (c) DE y (d) EDAX

Los resultados obtenidos por MET de la muestra B_H850 se presentan en la Figura III.3.11. El diagrama DE (c) es el correspondiente a materiales policristalinos. No se aprecian cambios morfológicos destacables (a y b), distinguiéndose los planos cristalográficos en la imagen de mayor magnificación ($\times 5 \cdot 10^5$), aunque no se ha podido determinar el espaciado interplanar por inestabilidad de la muestra. Los resultados de microanálisis (d) indican, que, como en los casos anteriores, la muestra está compuesta principalmente por aluminio y oxígeno aunque presenta otros elementos minoritarios como Ca, Fe, Mn y Si.

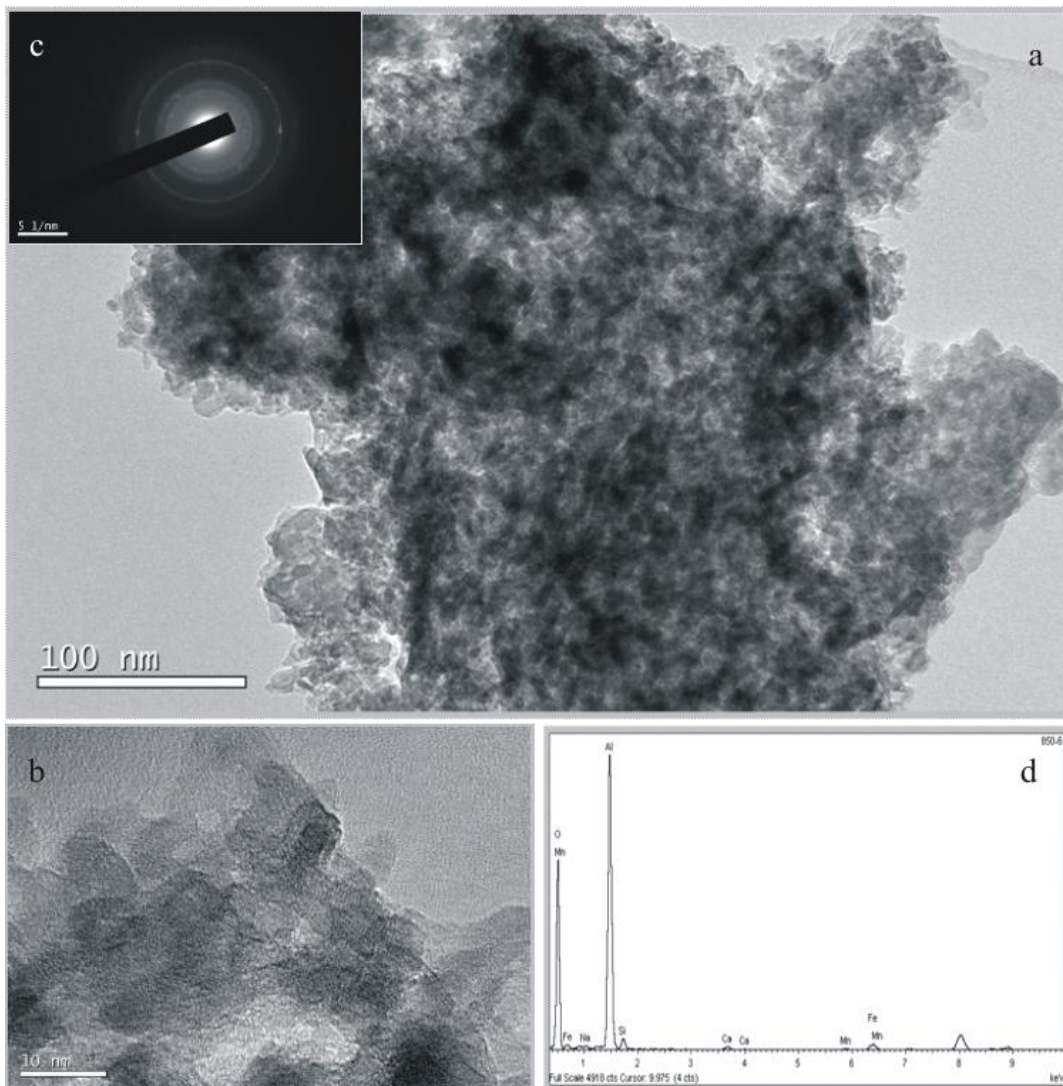


Figura III.3.11.- Micrografías MET de la muestra B_H850 a diferentes magnificaciones: (a) $\times 6 \cdot 10^4$ y (b) $\times 5 \cdot 10^5$; (c) DE y (d) EDAX

Las observaciones realizadas sobre la muestra B_H1000 (Fig. III.3.12) corroboran los resultados obtenidos mediante DRX. Así, el diagrama de DE (b) indica que se trata de una muestra de mayor grado de cristalinidad. Morfológicamente, parecen apreciarse granos diferentes que indicarían una mezcla de fases de alúmina. Este hecho se confirma en las imágenes recogidas en la Fig. III.3.13, dónde se observa un grano de gran tamaño (~75nm) con morfología pseudo-hexagonal. Además, el diagrama DE (b) muestra una simetría hexagonal, característica de α -alúmina. Los microanálisis realizados en ambas zonas (Fig. III.3.12c y Fig. III.3.13c) muestran que aluminio y oxígeno son los elementos más importantes aunque en ambos casos se observan impurezas de Fe, Ca y Si.

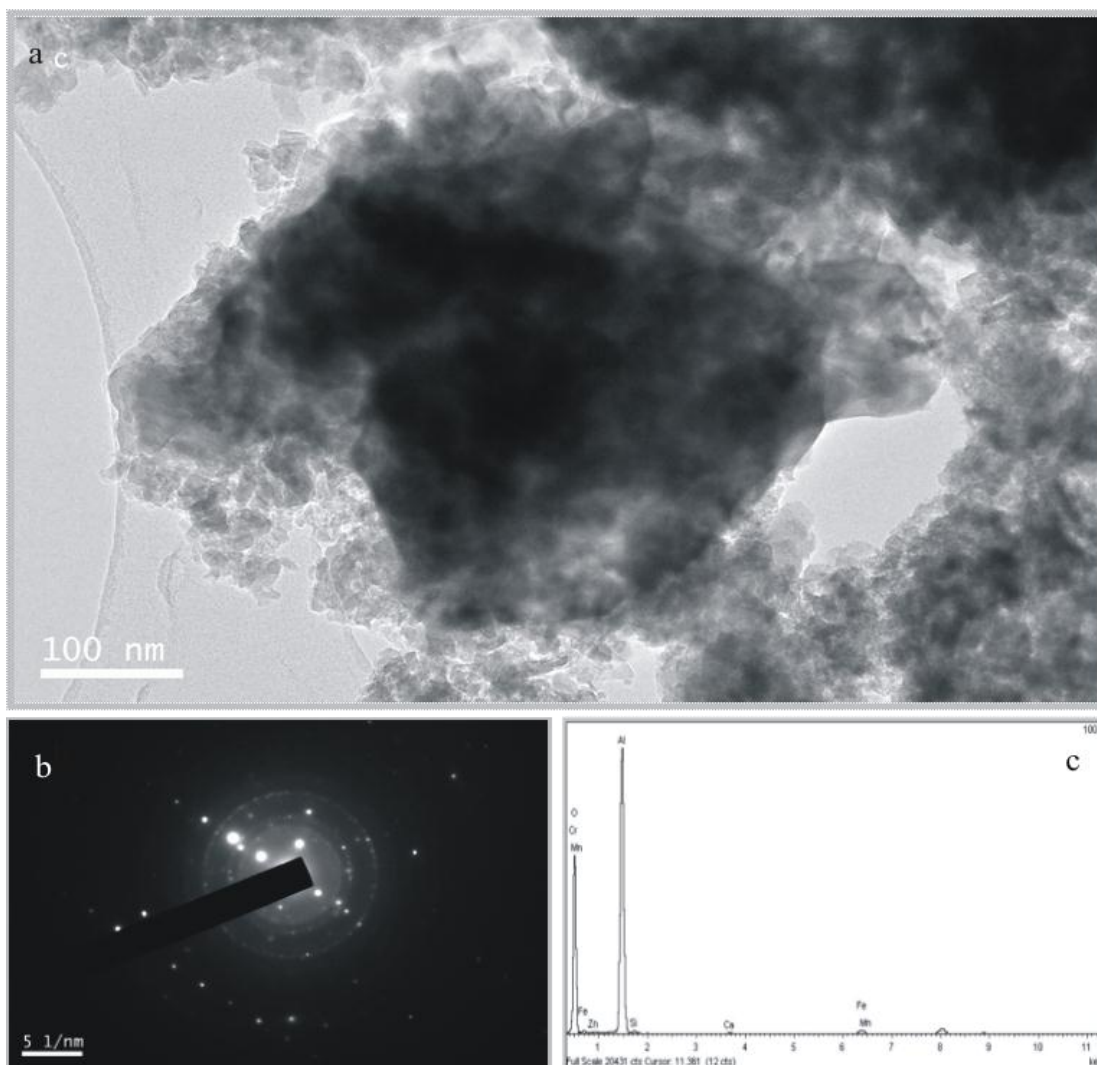


Figura III.3.12.- (a) Micrografías MET de la muestra B_H1000 $\times 2 \cdot 10^4$ aumentos.
(b) DE y (d) EDAX

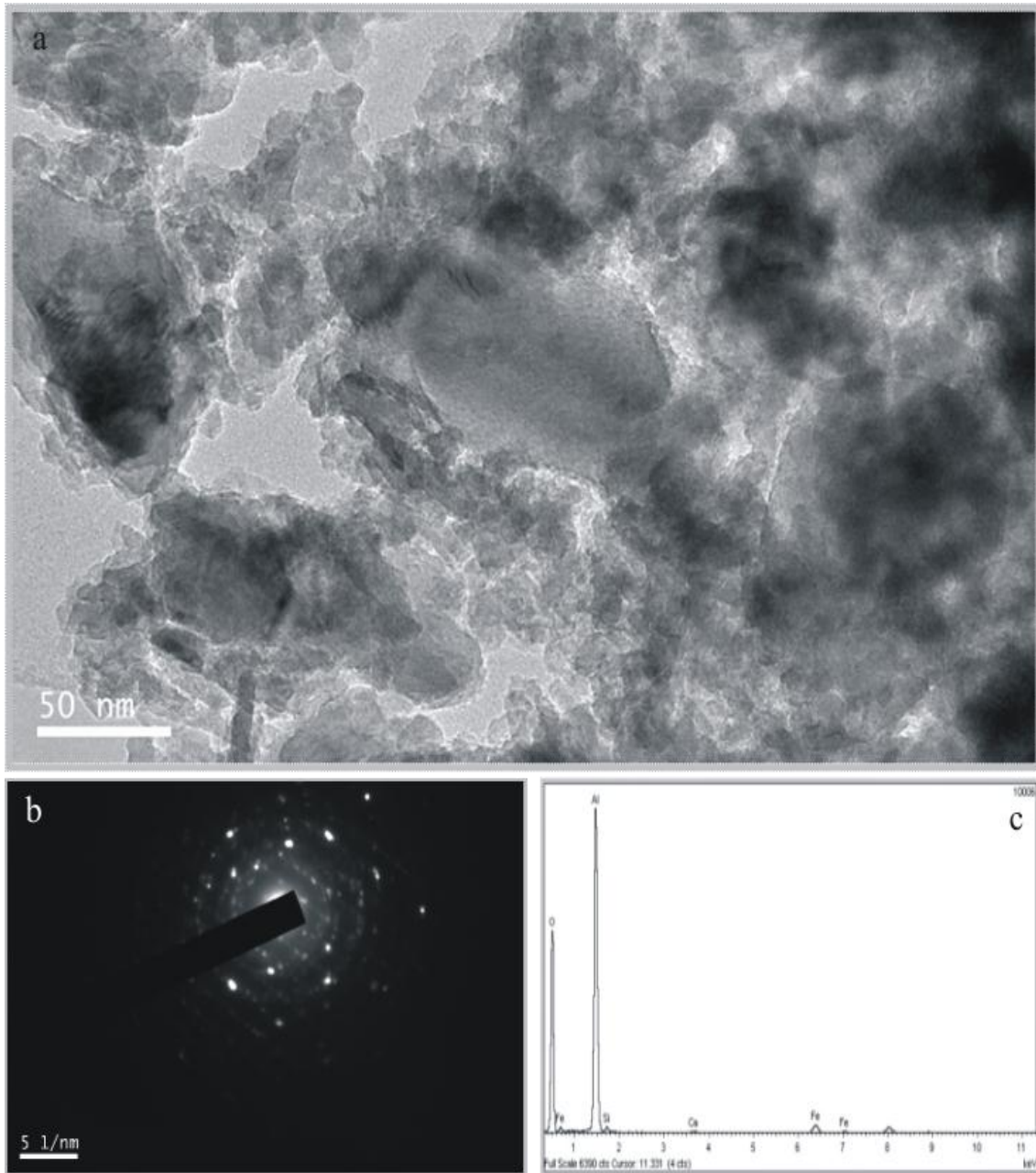


Figura III.3.13.- (a) Micrografías MET de otra zona de la muestra B_H1000 $\times 8 \cdot 10^5$ aumentos. (b) DE y (d) EDAX

Los resultados obtenidos por esta técnica son coincidentes con los aportados por DRX y FTIR, en los que se detecta la presencia de corindón en las muestras obtenidas a 1000°C .

III.3.4. Caracterización física

La caracterización física se ha realizado en las muestras obtenidas por el tratamiento térmico de boehmita a 500 y 600°C, debido a que a estas temperaturas se obtienen como fase única γ -alúmina, de acuerdo con los resultados de caracterización previamente descritos. En este sentido, se ha determinado la superficie específica a partir de las isothermas de adsorción-desorción en N_2 , el volumen, tamaño y distribución de los poros, realizándose también el análisis granulométrico.

En la Figura III.3.14 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K, para B_H500 y B_H600 , comparándolas con las correspondientes al precursor boehmita.

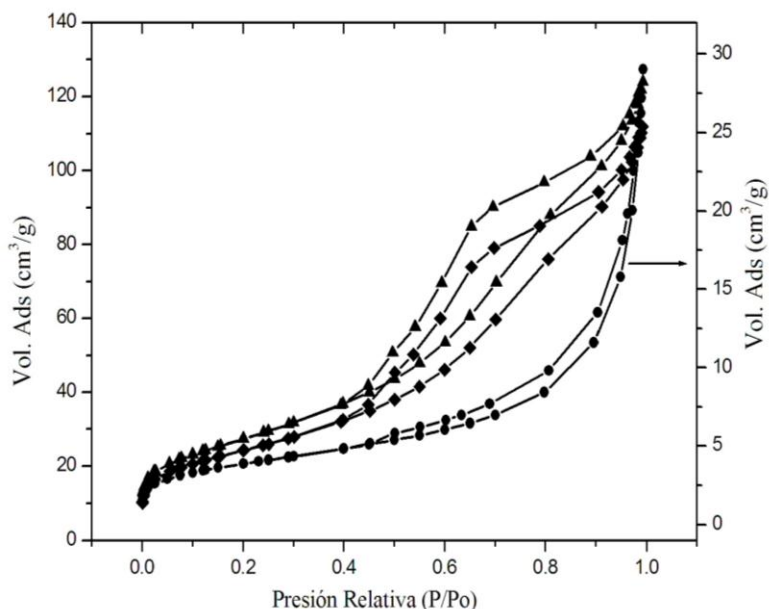


Figura III.3.14.- Isothermas de adsorción-desorción de las muestras B_H500 (\blacktriangle), B_H600 (\blacklozenge) y B_H (\bullet)

Las isothermas correspondientes a la γ -alúmina obtenida a 500 y 600°C presentan un perfil tipo IV según la clasificación de IUPAC, característico de sólidos mesoporosos [204]. Asimismo, el ciclo de histéresis que se observa en las dos muestras es del tipo H2, típico de materiales mesoporosos que exhiben condensación capilar. Estos resultados son similares a los descritos por *Wilson et al.* [205] para γ -alúmina

obtenida a partir de la deshidratación de un monocristal boehmita a 450°C en aire durante 24 horas. La Figura III.3.15 recoge las curvas de distribución de tamaño de poro. Se observa que el máximo de la población corresponde a un tamaño medio representativo de 6nm para ambas muestras, B_H500 y B_H600.

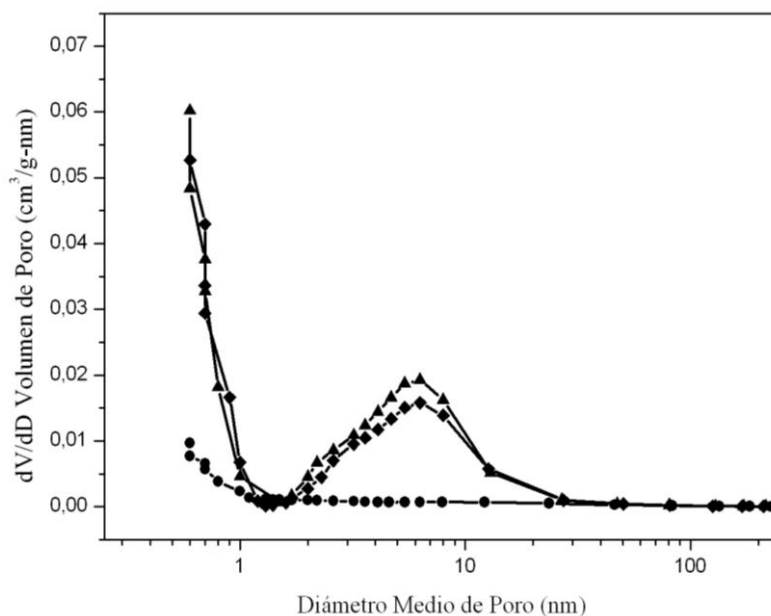


Figura III.3.15.- Curvas de distribución de volumen de poro de B_H500 (◄), B_H600 (◆) y B_H (●)

En la Tabla III.3.6 se recogen los valores de superficie específica BET, volumen y diámetro medio de poro de las muestras de γ -alúminas estudiadas, comparadas con la boehmita inicial.

Tabla III.3.6 - Superficie específica S_{BET} , volumen y diámetro de poro de B_H, B_H500 y B_H600

<i>Muestra</i>	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{poro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_{poro} (<i>nm</i>)
B _H	13,45	0,00072	10
B _H 600	85,51	0,015	6,3
B _H 500	97,09	0,019	6,3

Las dos muestras de γ -alúmina presentan un comportamiento similar en cuanto a sus propiedades físicas. Se observa una disminución ligera en el valor de la superficie específica con el aumento de temperatura, avalada por la disminución del volumen de poro. No se observan diferencias en cuanto al diámetro de poro capilar. Estos resultados son similares a los descritos por *Seyyed et al.* [206] para una gamma alúmina comercial obtenida por Nano Pars Lima Company. Tanto la γ -alúmina a 500°C como la obtenida a 600°C presenta un valor de S_{BET} muy superior al obtenido por *Azar et al.* [180] para una alúmina de transición comercial que es de $35\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. *Wilson et al.* [205], obtiene valores de superficie específica para esta fase, obtenida a partir de una boehmita comercial, comprendidos entre 69 y $107\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, en función de las condiciones de síntesis (temperatura de 450-500°C, tiempo de 1-24h y presión de 1-15atm). Para ensayos realizados a vacío, la superficie específica obtenida por estos autores es de $7\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. *Sayyed et al.* [206] da un valor de S_{BET} de $119\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, un volumen total de poros de $0,196\text{cm}^3$ y un diámetro de poros de 3,6nm.

En relación con la S_{BET} de la boehmita, utilizada como precursor, se ha multiplicado prácticamente por 10, debido al aumento considerable del volumen de poro y a la disminución del tamaño del mismo. Según diferentes autores [66,205], la transformación topotáctica de boehmita a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ produce una estructura de poros bien desarrollados, que da como resultados una superficie más alta que la del precursor. En general, las estructuras de alúminas de transición se hacen más ordenadas con el aumento de temperatura de calcinación, esta tendencia coincide con la reducción del área superficial.

La distribución granulométrica de las γ -alúminas y de la boehmita se presenta en la Figura III.3.16. Todas las muestras exhiben una distribución trimodal. Sin embargo, en el caso de la boehmita, el mayor porcentaje de partículas corresponde a las de menor tamaño, encontrándose los máximos centrados en torno a 2,5-3, 16-18 y $30\mu\text{m}$, siendo las partículas de tamaño más pequeño las más abundantes. Las curvas de distribución granulométrica de las muestras obtenidas a 500 y 600°C presenta el mismo perfil, lo que es coincidente con los resultados obtenidos por otras técnicas, indicando que se trata de dos muestras con características físicas muy similares. Para

las γ -alúminas, los máximos se encuentran centrados a 3-3,5; 18-20 y 35 μm , siendo en estas muestras los más abundantes los de mayor tamaño.

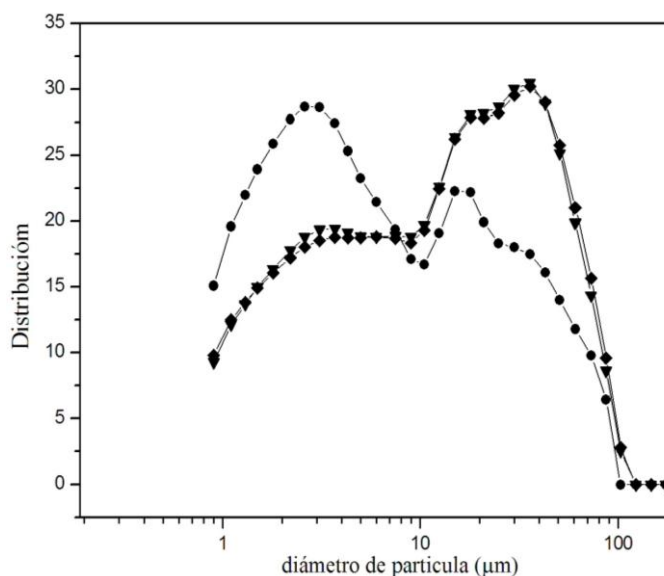


Figura III.3.16- Curvas granulométricas de la distribución de tamaño de partícula de las muestras: B_H500 (\blacktriangleleft), B_H600 (\blacklozenge) y B_H (\bullet)

Los valores singulares d_{50} y d_{90} , así como los tamaños de partícula se recogen en la Tabla III.3.7. Los resultados obtenidos por estas técnicas, corroboran los obtenidos por MEB. Estos resultados junto con los obtenidos por las diferentes técnicas utilizadas, muestran que la secuencia de transformación de boehmita -obtenida a partir de rAl- en alúminas de transición, es coincidente con la propuesta por diferentes autores para boehmitas sintetizadas a partir de reactivos puros y/o de boehmitas comerciales. Esta secuencia se puede esquematizar como sigue:

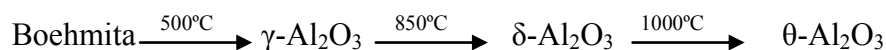


Tabla III.3.7- Valores singulares d_{50} y d_{90} de la distribución granulométrica de la boehmita y las dos muestras calcinadas a 500 y 600 $^\circ\text{C}$

Muestra	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	Distribución Granulométrica, Máximos (μm)
B_H	4,64	36,53	2,5-3, 16-18, 30
B_H500	11,32	47,37	3-3,5, 18-20, 35
B_H600	11,53	48,64	3-3,5, 18-20, 35

Aunque en nuestras condiciones experimentales el desmoronamiento de la red de boehmita se observa a 250°C, es a 500°C cuando se obtiene por primera vez gamma alúmina por transformación topotáctica. Esta fase, se muestra como aglomerados de partículas delgadas de baja cristalinidad, con un superficie específica de $97,07\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, mucho más elevada que la del precursor boehmita. Esto se interpreta debido a que la destrucción de las capas de hidróxidos durante el tratamiento térmico produce una textura “esponjosa” debido a la formación de microporos paralelos al plano de exfoliación [62]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se mantiene como fase única hasta 600°C, presentando una gran estabilidad ya que se sigue observando a 1000°C. A 850°C, se identifica la fase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, que coexiste con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, manteniéndose la morfología, pero se produce un aumento del tamaño de grano. A 1000°C, se obtiene $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ con la coexistencia de todas las fases anteriores (γ y δ), manteniéndose las morfologías previas. También se identifica a esta temperatura la presencia de la fase estable α . Es decir, en las condiciones experimentales llevadas a cabo en este estudio, se identifica una región en la que coexisten cuatro fases (γ , δ , θ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

III.4. Caracterización de α -alúmina

A partir de los datos obtenidos en el estudio térmico de la boehmita (capítulo III.2), la transformación de las alúminas metaestables en corindón se produce mediante reacción exotérmica -según la curva ATD de la Figura III.2.9-, en un rango de temperaturas de 1062 a 1204°C cuando el tratamiento se realiza en atmósfera de aire y entre 1090-1181°C cuando se utiliza atmósfera inerte (N_2) [184,207].

Según la mayoría de los trabajos publicados, para que se produzca la conversión completa de un hidróxido de aluminio en corindón es necesario aplicar un tratamiento térmico prolongado (más de una hora) a una temperatura superior a los 1250°C [86]. Sin embargo, algunos autores han indicado que tanto la temperatura como la cinética de conversión pueden verse afectadas de manera considerable por la presencia de impurezas además de por la atmósfera bajo la que se realiza la calcinación [208].

Debido a las impurezas presentes en la boehmita sintetizada en este trabajo, se han realizado tratamientos térmicos a alta temperatura, entre 1300 y 1500°C, durante un intervalo de tiempo comprendido entre 2 y 12h en atmósfera de aire o nitrógeno, para establecer las condiciones óptimas para la conversión completa del precursor boehmita en α -alúmina. En la Tabla III.4.1 se recogen las condiciones experimentales estudiadas.

Las muestras resultantes de los distintos ensayos de calcinación han sido caracterizadas mediante análisis estructural (DRX, FTIR) morfológico (MEB, MET) y textural (S_{BET} , DRL), determinándose también las características superficiales y granulométricas. Además se utilizó la FRX para determinar la composición química de algunas muestras singulares.

Tabla III.4.1.- Condiciones experimentales del tratamiento térmico de boehmita para la obtención de corindón

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>1300</i>	<i>1400</i>				<i>1500</i>
<i>Denominación Muestras</i>	B _H 1300	B _H 1400 ₂	B _H 1400	B _H 1400 _N	B _H 1400 ₁₂	B _H 1500
<i>Tiempo (h)</i>	7	2	7	7	12	7
<i>Atmósfera</i>	aire	aire	aire	nitrógeno	aire	aire

III.4.1. Caracterización mineralógica y estructural

En la Figura III.4.1 se presentan los difractogramas de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita a las diferentes temperaturas estudiadas, durante 7h en aire. Los diagramas presentan máximos de difracción muy bien definidos que se corresponden con un material de elevada cristalinidad y pequeño tamaño de cristalito. Las reflexiones (hkl) más importantes se pueden asignar a la fase α -Al₂O₃ (JCPDS 46-1212). La comparación entre los difractogramas permite observar que con el aumento de la temperatura, la intensidad de los picos (medida como área) aumenta y la anchura disminuye [184,209]. A alta temperatura aumenta la movilidad atómica, lo que origina el crecimiento de los granos, y como resultado una mayor cristalinidad. A 1300°C, se pueden ver algunas reflexiones anchas y con intensidad débil que pueden ser atribuidas a alúminas metaestables (γ y/o θ -Al₂O₃) o fases de muy baja cristalinidad. Estas fases podrían estar presentes en la muestra obtenida a 1400°C, pero no son perceptibles en el difractograma de la muestra a 1500°C.

En la Tabla III.4.2 se recogen los valores del espaciado reticular $d(\text{Å})$ para las muestras calcinadas entre 1300-1500°C durante 7h en atmósfera de aire.

A una mayor resolución, Fig. III.4.2, se observa además que para la temperatura de calcinación más alta, 1500°C, aparecen junto con la reflexiones del corindón, los picos de difracción de la espinela, MgAl₂O₄ (JCPDS-82-2424).

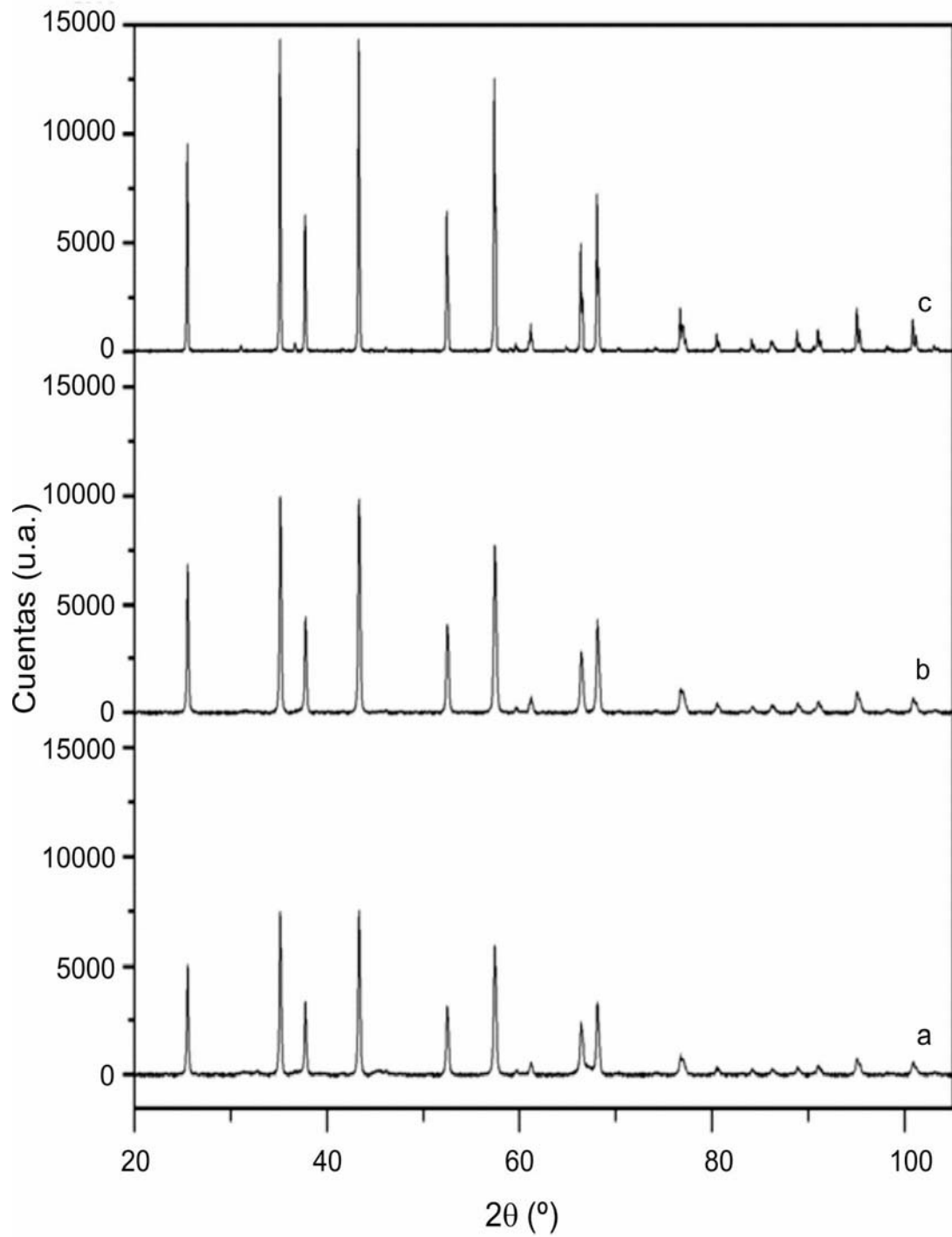


Figura III.4.1.- Difractogramas del precursor calcinado durante 7h
a: a) 1300 (B_H1300), b) 1400 (B_H1400) y c) 1500°C (B_H1500)

Tabla III.4.2.- Espaciado reticular $d(\text{Å})$ y índices hkl de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida en aire durante 7 horas a 1300, 1400 y 1500°C

<i>hkl</i>	<i>2θ</i>			<i>d(Å)</i>		
	B _H 1300	B _H 1400	B _H 1500	B _H 1300	B _H 1400	B _H 1500
012	25,52	25,50	25,52	3,47	3,47	3,47
104	35,23	35,21	35,08	2,55	2,55	2,55
110	37,75	37,73	37,75	2,38	2,37	2,37
006			41,54			2,16
113	43,39	43,37	43,24	2,08	2,08	2,08
202	45,49	46,18	46,05	1,98	1,96	1,96
024	52,52	52,50	53,38	1,74	1,74	1,74
116	57,44	57,42	57,44	1,60	1,60	1,60
211	59,83	59,67	59,68	1,55	1,55	1,55
018	61,24	61,22	61,24	1,52	1,51	1,51
214	66,44	66,57	66,44	1,40	1,40	1,40
300	68,13	68,12	68,11	1,37	1,37	1,37
125		70,36	70,23		1,33	1,33
208		74,30	74,32		1,27	1,27
1010	76,84	76,82	76,84	1,24	1,24	1,24
220	80,78	80,62	80,64	1,19	1,19	1,19
223	84,30	84,29	84,30	1,15	1,15	1,15
312	86,26	86,24	86,26	1,12	1,12	1,12
0210	89,08	88,92	88,94	1,10	1,10	1,10

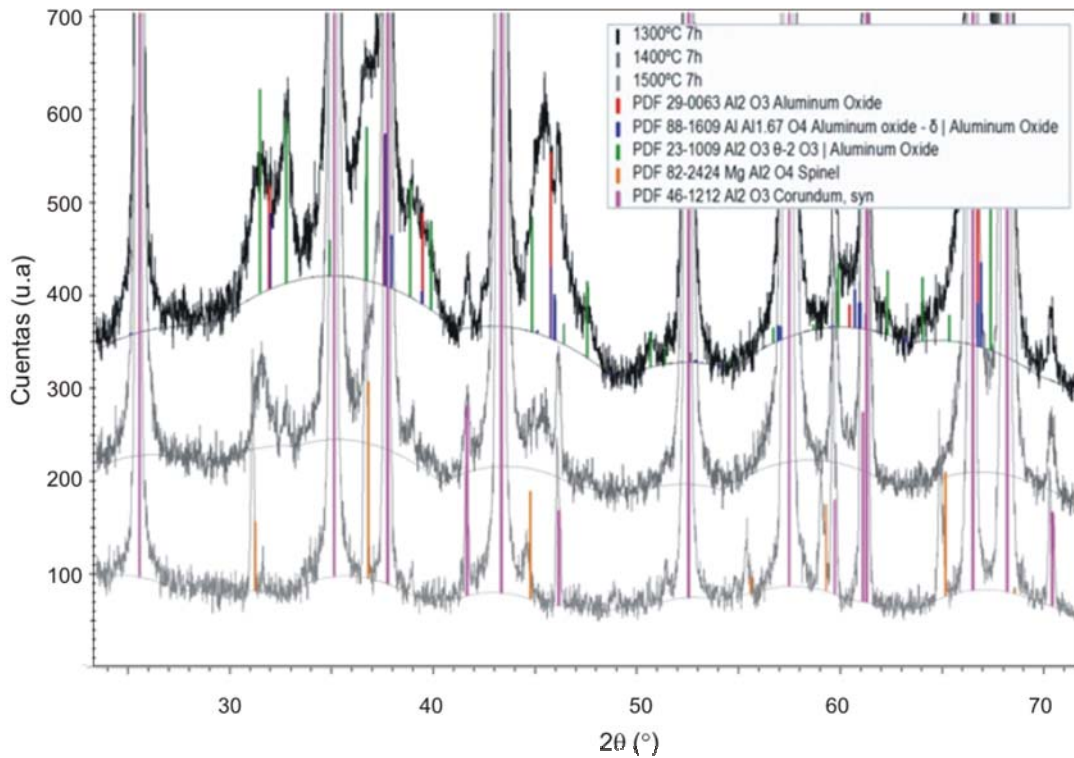


Figura III.4.2.- Comparación de los diagramas de DRX de las muestras calcinadas durante 7h a 1300, 1400 y 1500°C con las fichas cristalográficas de las alúminas y (*JCPDS 29-0063*), δ (*JCPDS 01-088-1609*), θ (*JCPDS 23-1009*), y α (*JCPDS 46-1212*), y espinela (*JCPDS 82-2424*)

Como la cinética de conversión de la boehmita en corindón se ve afectada no sólo por la composición y morfología del precursor, sino también por la atmósfera en la que se realiza la calcinación [210,211], se efectuaron tratamientos térmicos a 1400°C bajo atmósfera de nitrógeno y de aire. En la Figura III.4.3 se observa que la muestra obtenida en N_2 presenta máximos de menor intensidad que los correspondientes a la muestra obtenida en aire, lo que indica un menor grado de cristalinidad. Además, también se observa la presencia de otros picos, mal definidos y de baja intensidad, que pueden ser atribuidos a las fases metaestables (Figura III.4.4).

Estos resultados muestran la influencia de la atmósfera en el proceso de transformación boehmita-corindón, así, cuando el proceso de descomposición se lleva a cabo en atmósfera con deficiencia de oxígeno, la temperatura a la que se produce la transformación aumenta. Además se produce un aumento de la fracción de alúminas metaestables.

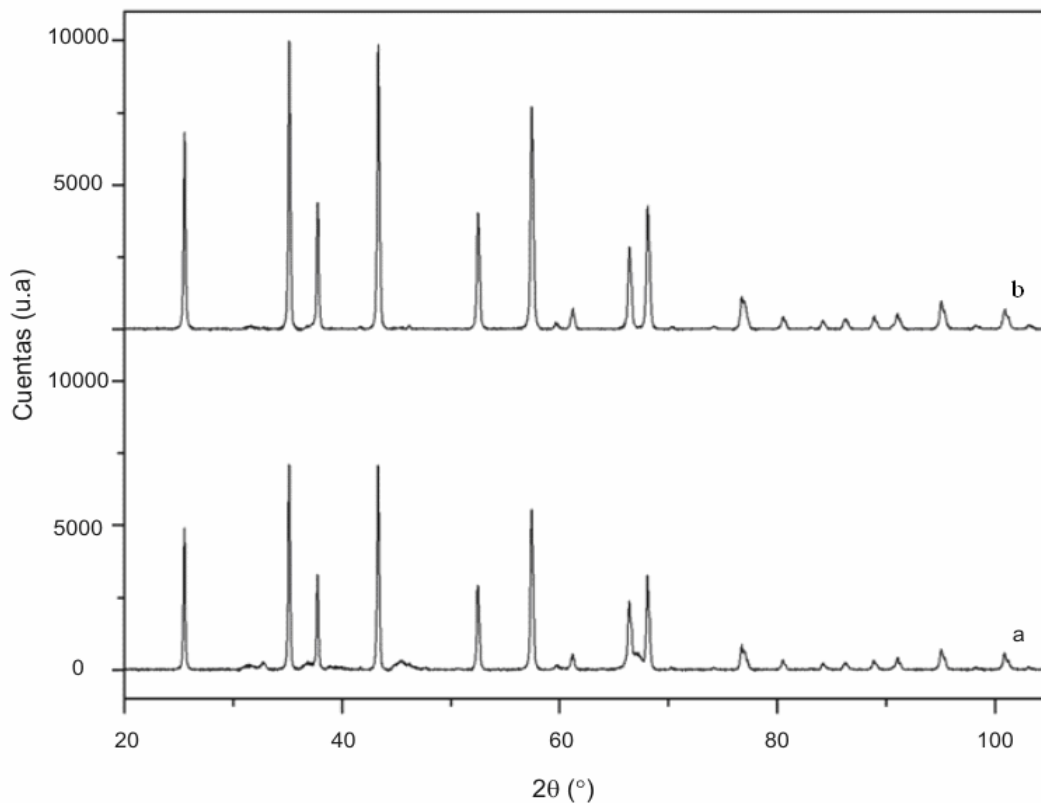


Figura III.4.3- DRX del precursor calcinado durante 7h a 1400°C, en: a) nitrógeno, b) aire

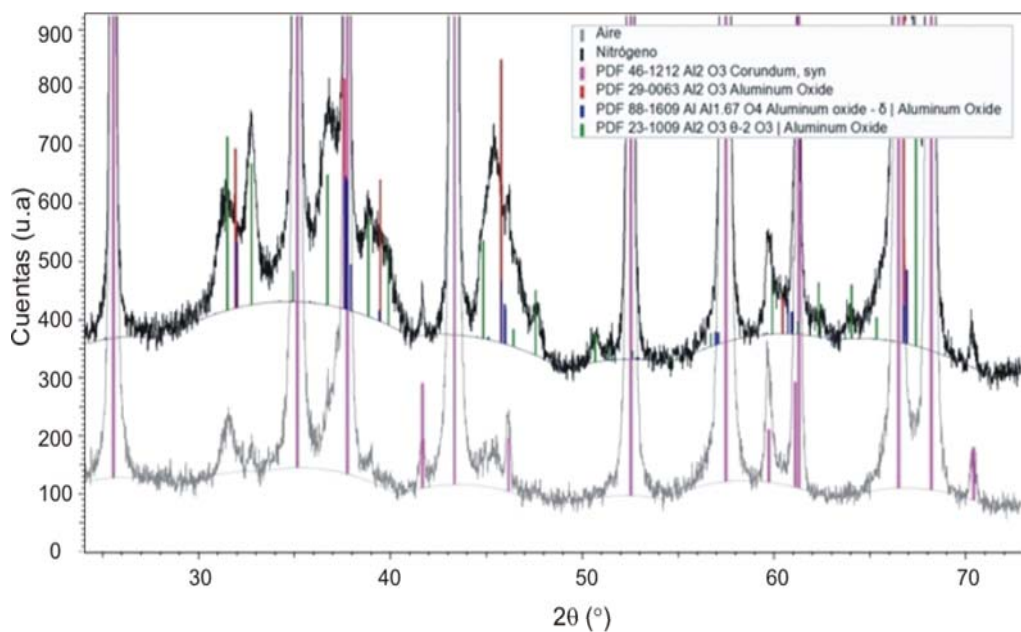


Figura III.4.4.- Comparación del diagrama de DRX de las muestras calcinadas durante 7h a 1400 en aire y bajo atmósfera de nitrógeno, con las fichas cristalográficas de las alúminas γ (JCPDS 29-0063), δ (JCPDS 01-088-1609), θ (JCPDS 23-1009), y α (JCPDS 46-1212)

Para estudiar la influencia del tiempo de calcinación en la formación del corindón, los ensayos se realizaron durante 2, 7 y 12h, manteniendo la temperatura a 1400°C y en atmósfera de aire. Los difractogramas correspondientes se muestran en la Figura III.4.5 con la misma escala de intensidades. Se observa que el incremento del tiempo de calcinación aumenta la intensidad de los máximos de difracción correspondientes a la fase α y la disminución y/o desaparición de los máximos correspondientes a fases metaestables. Así para 12h de tratamiento, solo se identifica corindón como fase única de alúmina (Fig. III.4.6). También puede verse que en estas condiciones, existe una pequeña fracción de espinela ($MgAl_2O_4$) y mullita ($Al_6Si_2O_{13}$), que puede justificarse por la presencia de impurezas de Fe, Si, y Mg en el material precursor.

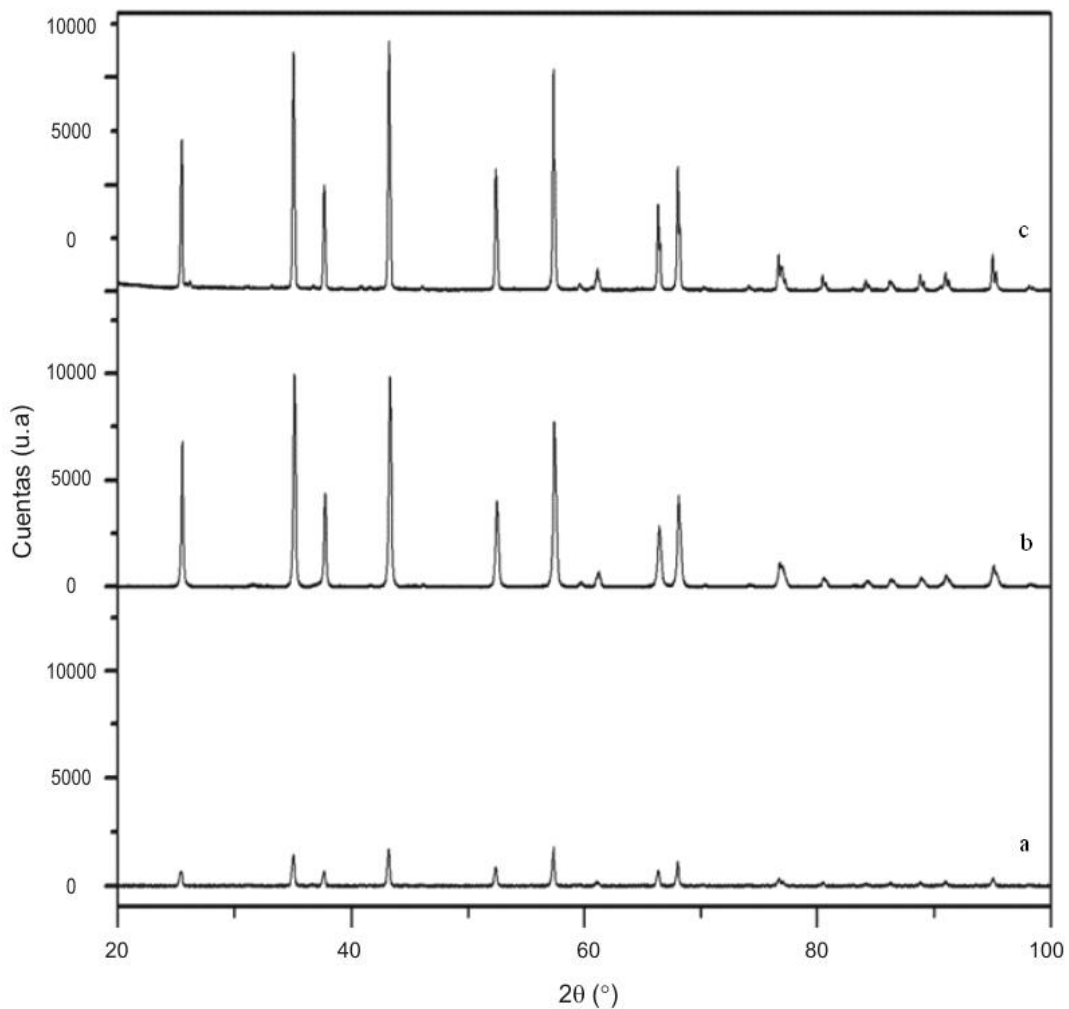


Figura III.4.5.- DRX del precursor calcinado durante 7h a 1400°C, en: a) 2h, b) 7h y c) 12h

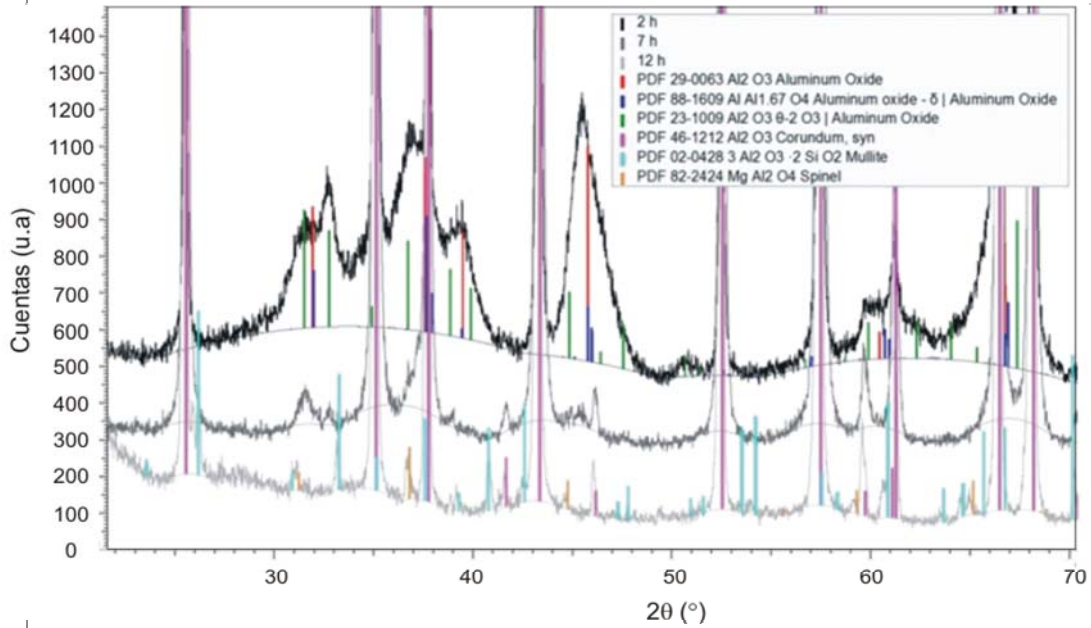


Figura III.4.6.- Comparación del diagrama de DRX de las muestras calcinadas a 1400°C durante 2, 7 y 12h con las fichas cristalográficas de las alúminas γ (JCPDS 29-0063), δ (JCPDS 01-088-1609), θ (JCPDS 23-1009), y α (JCPDS 46-1212), mullita (JCPDS-02-0428) y espinela (JCPDS 82-2424)

La Figura III.4.7 muestran los espectros FTIR de las muestras obtenidas a 1300, 1400 y 1500°C durante 7h en atmósfera de aire, en el intervalo de 1500-250 cm^{-1} , que corresponde a la región del espectro en la que aparecen los modos vibracionales Al-O [198].

La muestra B_H1300 presenta cuatro bandas centradas en entorno a 380, 445, 585 y 640 cm^{-1} que se atribuyen a los modos de flexión (los de baja frecuencia) y de tensión (los de alta frecuencia) del enlace Al-O en coordinación octaédrica. Esta es la coordinación que presenta el Al en la estructura del corindón. No obstante las bandas presentan una cierta amplitud que puede explicarse por la participación de los modos de vibración de aluminio en coordinación tetraédrica, indicando la presencia de alúminas de transición. Las bandas a 328 y 760 cm^{-1} pueden ser asignadas respectivamente a los modos de flexión y tensión del grupo AlO_4 , que puede atribuirse a la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [173,184]. Estas dos bandas son difícilmente perceptibles en la muestra B_H1400, lo que indicaría una menor participación de alúminas de transición a esta temperatura. También se observa que a esta temperatura los modos

vibracionales correspondientes a los grupos AlO_6 son más intensos y están mejor definidos. En el espectro correspondiente a $\text{B}_\text{H}1500$, sólo se observan los bandas características del Al-O en posición octaédrica, centradas a 637, 601, 453 y 380cm^{-1} .

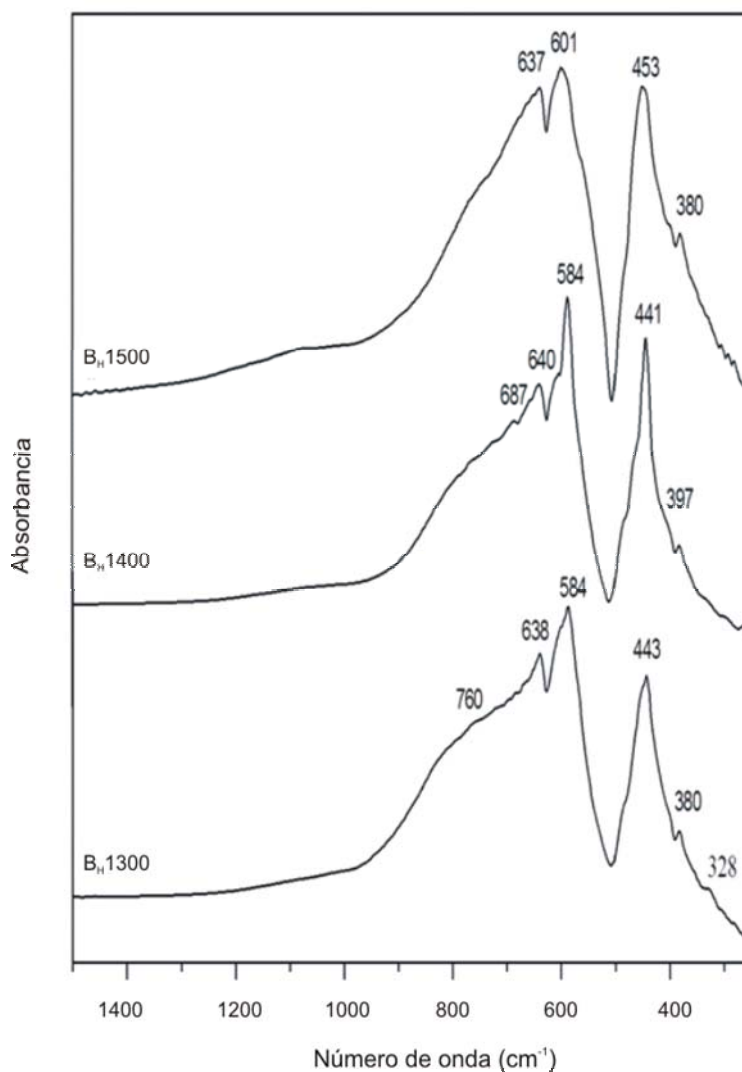


Figura III.4.7.- FTIR del precursor calcinado durante 7h a 1300, 1400 y 1500°C

En la Figura III.4.8 se recoge el espectro FTIR de la muestra obtenida a 1400°C durante 7h en atmósfera de nitrógeno. Se ha incluido, por comparación, la muestra obtenida en las mismas condiciones de tiempo y temperatura y en atmósfera de aire. Se observa en $\text{B}_\text{H}1400_\text{N}$, la participación de modos correspondientes a grupos Al-O tetraédricos y octaédricos, que indican la presencia de corindón junto con alúminas

de transición. Este comportamiento es similar al observado en la muestra obtenida a 1300°C, durante 7 horas en atmósfera de aire. La transformación de las alúminas de transición en la fase estable se retrasa en presencia de atmósferas deficientes en oxígeno.

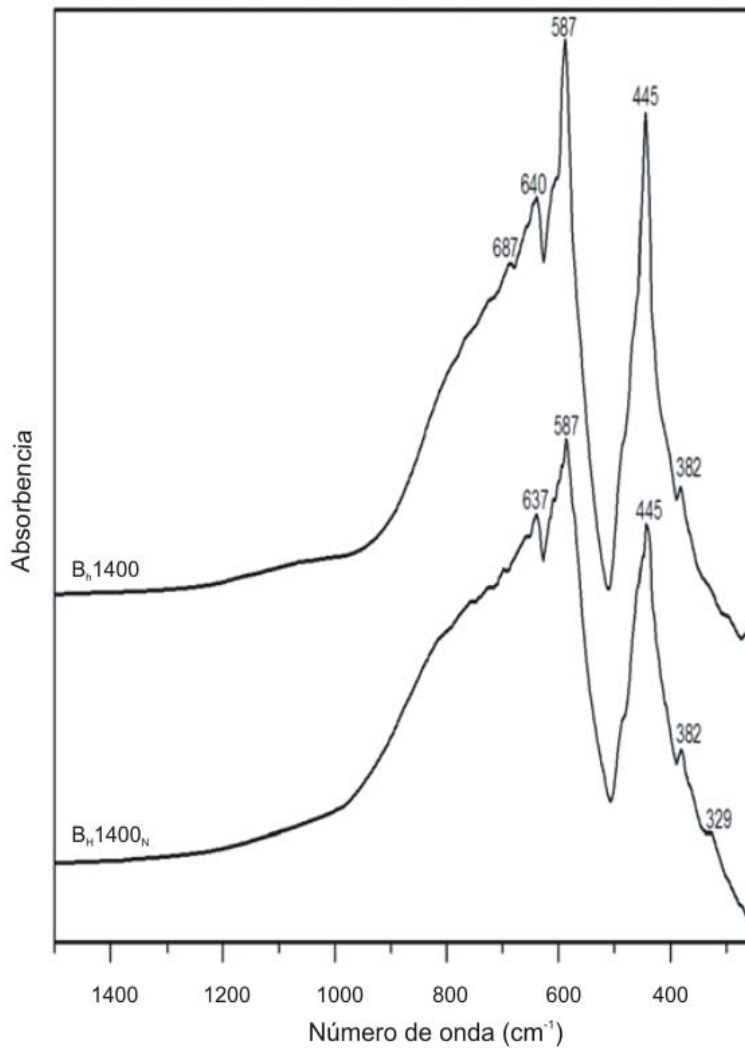


Figura III.4.8.- FTIR del precursor calcinado durante 7h a 1400°C, en nitrógeno y aire

Los espectros FTIR de las muestras obtenidas a 1400°C, en aire durante 2, 7 y 12h, se recogen en la Figura III.4.9. La muestra B_H1400₂ presenta un espectro de baja definición con bandas anchas y poco estructuradas, en el que se aprecian los modos vibracionales de Al-O en posiciones tetraédricas y octaédricas. El espectro se va

definiendo con el tiempo de tratamiento y a 12h se observan fundamentalmente los modos de vibración de aluminio en posición octaédrica.

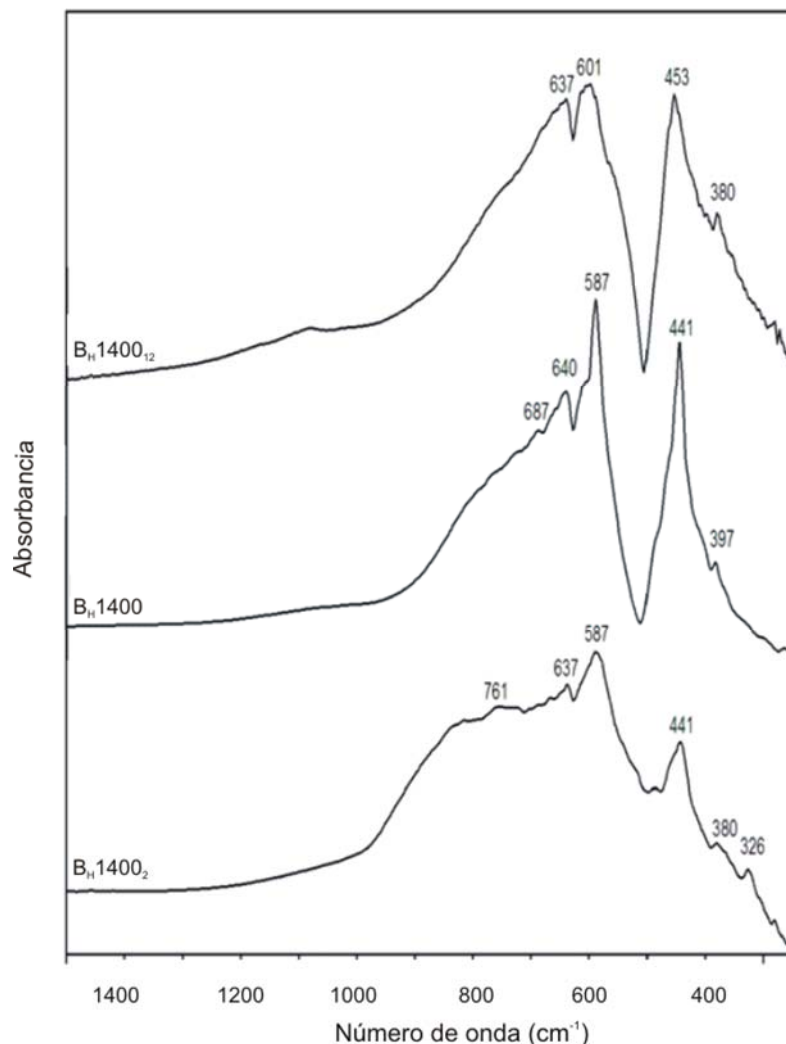


Figura III.4.9.- FTIR del precursor calcinado en aire a 1400°C durante 2, 7 y 12 horas

En la Tabla III.4.3 se recogen la posición de las bandas FTIR de todas las muestras obtenidas por el calentamiento de boehmita en las condiciones experimentales estudiadas, su asignación y una comparación con datos bibliográficos de *Boumaza et al.* [173] y *Favaro et al.* [40]. Según estos autores, es frecuente observar en los espectros experimentales algunas bandas que no se predicen desde modelos teóricos. Así, las cuatro bandas predecibles para flexión y tensión de los grupos AlO_6 , pueden verse acompañadas de otras bandas de baja definición en la zona de

650-800 cm^{-1} , atribuidas a modos superficiales o a modos correspondientes a alúminas de transición remanentes que no se observan por otras técnicas como DRX.

Tabla III.4.3.- Asignación de bandas de los espectros FTIR de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita entre 1300 y 1500°C, comparados con datos bibliográficos [40,173]

<i>Condiciones experimentales</i>	<i>Muestras</i>	<i>Posiciones de bandas (cm^{-1})</i>					
<i>Tiempo (h)</i>	B _H 1400 ₂	761	637	601	453	380	326
	B _H 1400	687	640	587	441	394	
	B _H 1400 ₁₂	637	601	453	380		
<i>Temperatura (°C)</i>	B _H 1300	760	640	584	443	380	328
	B _H 1400	687	640	587	441	394	
	B _H 1500	631	596	448	380		
<i>Atmósfera</i>	B _H 1400	687	640	587	441	394	
	B _H 1400 _N	760	637	587	445	397	329
<i>Referencias</i>	[173]	645	608	457	386		
	[40]	640	594	449	386		
<i>Asignación</i>		Tensión AlO ₄	Tensión AlO ₆	Flexión AlO ₆	Flexión AlO ₄		

III.4.2. Caracterización química

La composición química, determinada por FRX, de elementos mayores y menores de las muestras obtenidas a 1300, 1400 y 1500°C en aire durante 7 horas se muestra en la Tabla III.4.4, expresando los resultados en % en peso de óxidos y en la Tabla II.4.5, los elementos traza, expresados en ppm (no se recogen los elementos con una concentración inferior a 10ppm).

Las tres muestras analizadas presentan composiciones químicas similares, con contenidos en óxido de aluminio, que aumentan ligeramente con la temperatura,

obteniéndose un valor próximo al 95% para la muestra obtenida a 1500°C. Éste es el único elemento mayoritario en las muestras, lo que indica el grado de pureza de las alúminas obtenidas. Alúminas con este contenido en Al_2O_3 son utilizadas en la fabricación de refractarios y de cementos [212]. *Matori et al.* [213] obtienen corindón de características similares a partir del tratamiento de latas de aluminio en medio fuertemente ácido (8M H_2SO_4), precipitando en primer lugar el aluminio como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ y calcinando posteriormente a 1400°C.

En cuanto al contenido en elementos menores, los porcentajes son muy similares para las tres temperaturas, disminuyendo ligeramente con la misma. Así para el óxido de hierro los contenidos varían del 3,5 al 3,3%.

Tabla III.4.4.- Resultados de FRX de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita entre 1300 y 1500°C durante 7h en atmósfera de aire

Óxido (%)	Temperatura de calcinación (°C)		
	1300	1400	1500
Al_2O_3	94,11	94,91	94,99
Fe_2O_3	3,47	3,31	3,27
SiO_2	1,03	0,94	0,84
ZnO	0,54	0,44	0,38
PbO	0,20	0,14	0,07
CuO	0,17	0,09	-
P_2O_5	0,07	0,11	0,07
Cr_2O_3	0,11	0,07	0,13

A partir de los datos de FRX y teniendo en cuenta el contenido en aluminio en el residuo inicial se ha podido calcular el rendimiento del proceso de obtención de

alúmina, que es de 1 tonelada de alúmina por 4 toneladas de residuo. Utilizando el precursor convencional de alúmina, la bauxita, el rendimiento es de 1 tonelada de alúmina por 2 de bauxita [209].

Tabla III.4.5.- Resultados de FRX de elementos traza de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita entre 1300 y 1500°C durante 7h en atmósfera de aire

<i>Elementos trazas (como elementos)</i>	<i>B_H1300 (ppm)</i>	<i>B_H1400 (ppm)</i>	<i>B_H1500 (ppm)</i>
V	13	16	12
Cr	146	166	156
Mn	79	92	78
Ni	37	44	37
Cu	172	189	16
Zn	598	669	548
Ga	8	10	10
Pb	171	166	37

III.4.3.- Caracterización morfológica

La caracterización morfológica de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita a las temperaturas estudiadas se realizó mediante MEB y MET/EDAX. En la Figura III.4.10, se presenta el aspecto general de las muestras obtenidas por calcinación a 1300, 1400 y 1500°C durante 7h en atmósfera de aire y en la Figura III.4.11, las imágenes correspondientes a las muestras obtenidas a 1400°C a diferentes tiempos de calcinación (2, 7 y 12h). Se observa en general una distribución bimodal de tamaños de partículas cuyos valores promedios (tamaño máximo y mínimo) se recogen en la Tabla III.4.6.

Para las muestras obtenidas con el mismo tiempo de tratamiento, al aumentar la temperatura las partículas de menor tamaño no experimentan variación del mismo, mientras que el tamaño de las mayores disminuye. Este comportamiento puede

atribuirse a la disgregación de granos de corindón durante la transformación [214,215].

Tabla III.4.6.- Tamaño máximo y mínimo de partícula (μm)

<i>Muestras</i>		<i>Tamaño máximo</i> (μm)	<i>Tamaño mínimo</i> (μm)
<i>Según temperatura</i>	B _H 1300	40	8,2
	B _H 1400	30,7	8,8
	B _H 1500	20,1	8,5
<i>Según tiempo</i>	B _H 1400 ₂	27	6,8
	B _H 1400	30,7	8,8
	B _H 1400 ₁₂	36,1	9,3

Observaciones a una mayor magnificación ($\times 10^4$) se presentan en la Figura III.4.12, en función de la temperatura y en la Figura III.4.13, en función del tiempo. En ellas se aprecian detalles de la superficie de los granos y el desarrollo de morfologías hexagonales características del corindón [216,217]. Esto se observa especialmente en las muestras obtenidas a 1400°C después de 12 horas de tratamiento térmico y en la muestra calcinada a 1500°C durante 7 horas, que presentan una microestructura uniforme de aglomerados bien cohesionados, formados por placas hexagonales características del corindón. La buena cohesión entre los cristales se atribuye al tamaño nanométrico de las alúminas metaestables de las que procede en primera aproximación, que a su vez depende del tamaño del precursor, boehmita. Esta situación podría favorecer una alta densificación en procesos de sinterización empleados en la obtención de alúminas con aplicaciones específicas en las que se exige unas buenas propiedades mecánicas. Una evolución microestructural similar es descrita por *Deng et al.* [218] en α -alúmina obtenida a partir de bayerita.

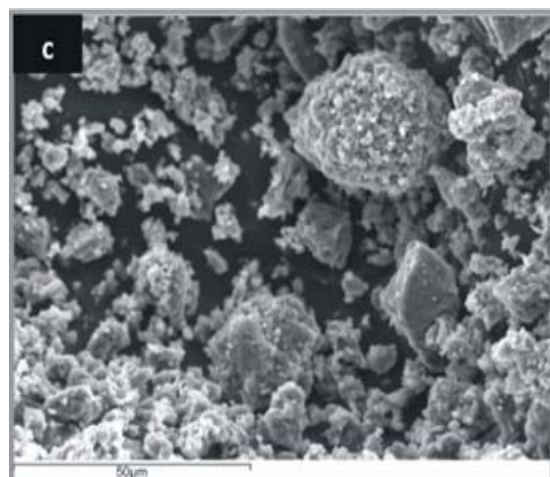
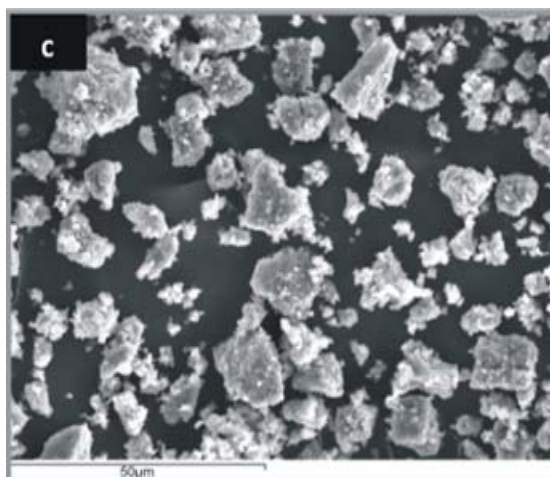
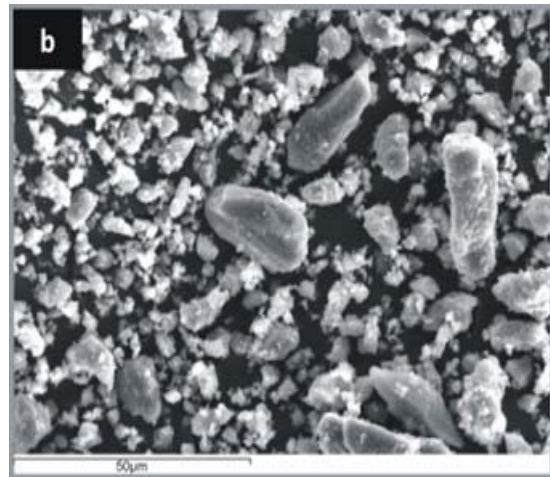
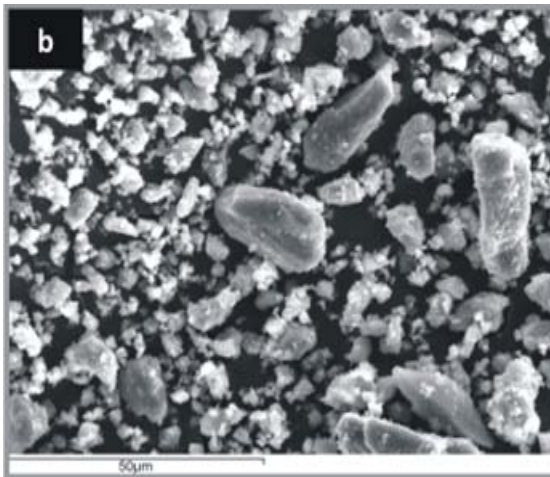
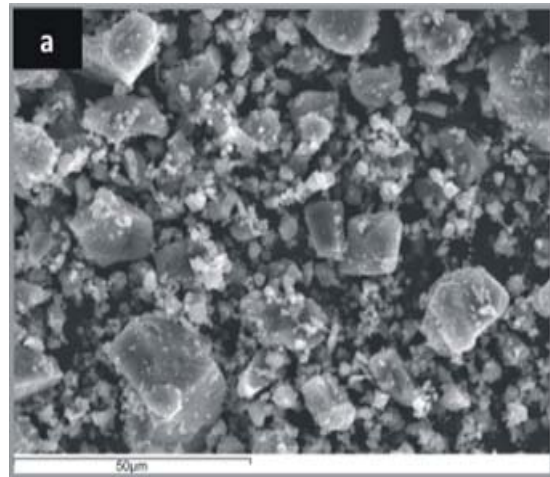
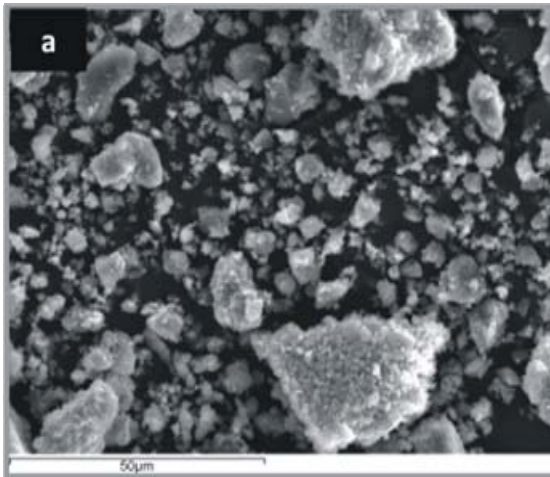


Figura III.4.10.- Micrografías MEB de las muestras de boehmita calcinadas durante 7h (x1000): a) 1300°C, b) 1400°C y c) 1500°C

Figura III.4.11.- Micrografías MEB de las muestras de boehmita calcinadas a 1400°C (x1000): (a) 2h, b) 7h y c) 12h

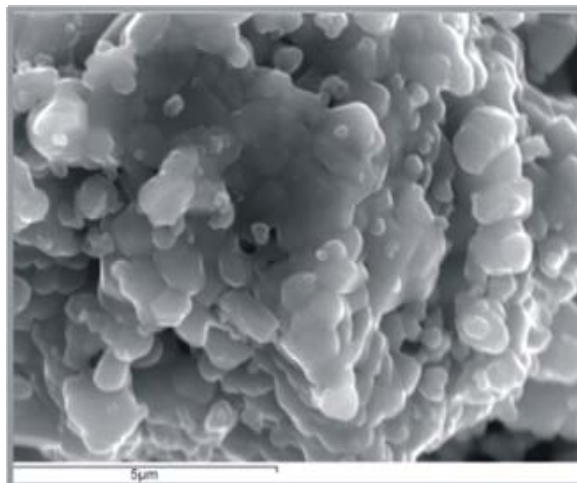
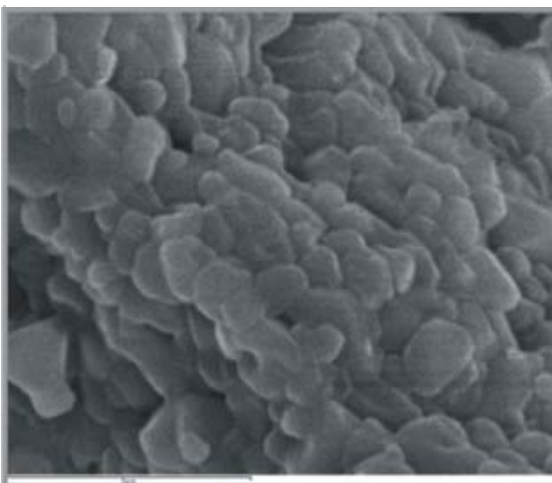
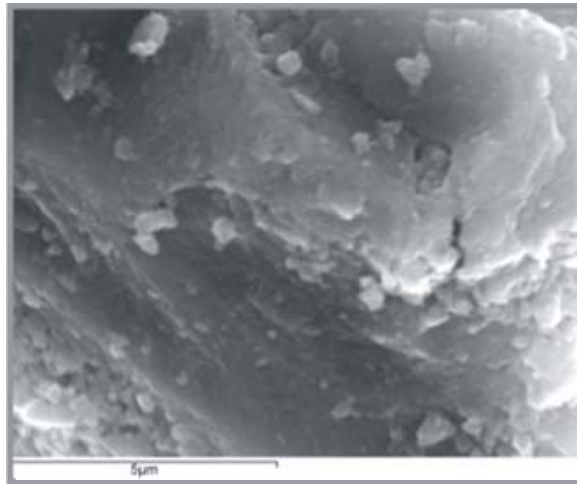
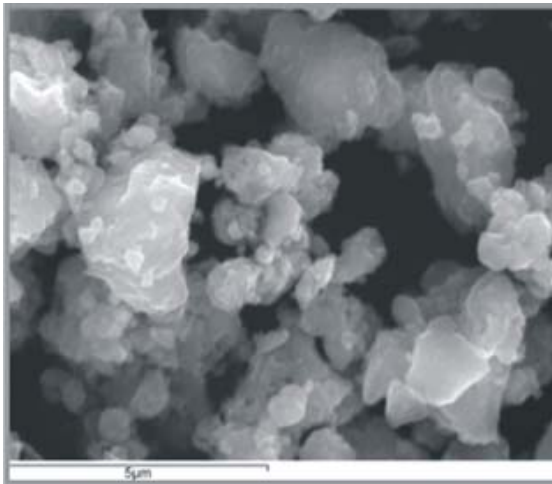
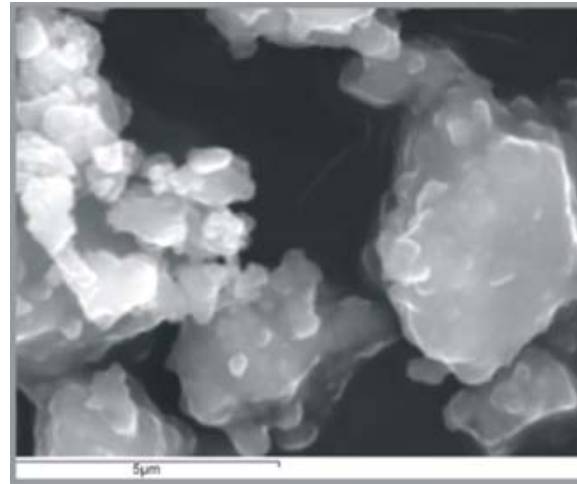
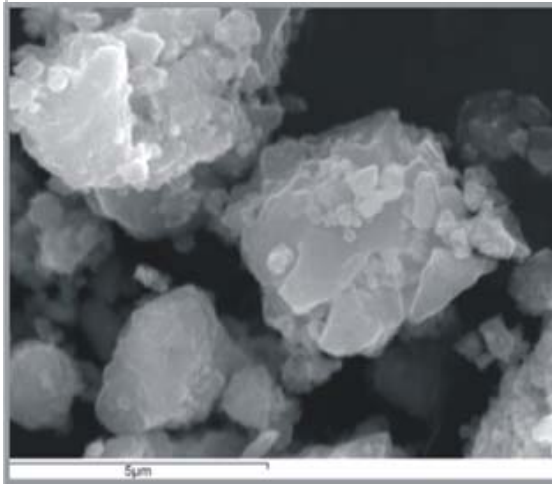


Figura III.4.12.- Micrografías MEB de las muestras de boehmita calcinadas durante 7h ($\times 10^4$): a) 1300°C b) 1400°C y c) 1500°C

Figura III.4.13.- Micrografías MEB de las muestras de boehmita calcinadas a 1400°C ($\times 10^4$): (a) 2h, b) 7h y c) 12h

En cuanto a las observaciones realizadas mediante MET, en la Figura III.4.14 se presenta la micrografía de B_H1300 , en la que pueden verse aglomerados de partículas delgadas y de tamaño inferior a 100nm. En la misma figura se incluyen la DE de dos zonas diferentes con características estructurales también diferentes; así aunque la mayoría de la partículas exhiben un elevado grado de cristalinidad (imagen superior derecha), que se asigna a corindón, también existen otras con DE característico de materiales amorfos (imagen superior izquierda) que correspondería a fases metaestables y/o amorfas en transformación.

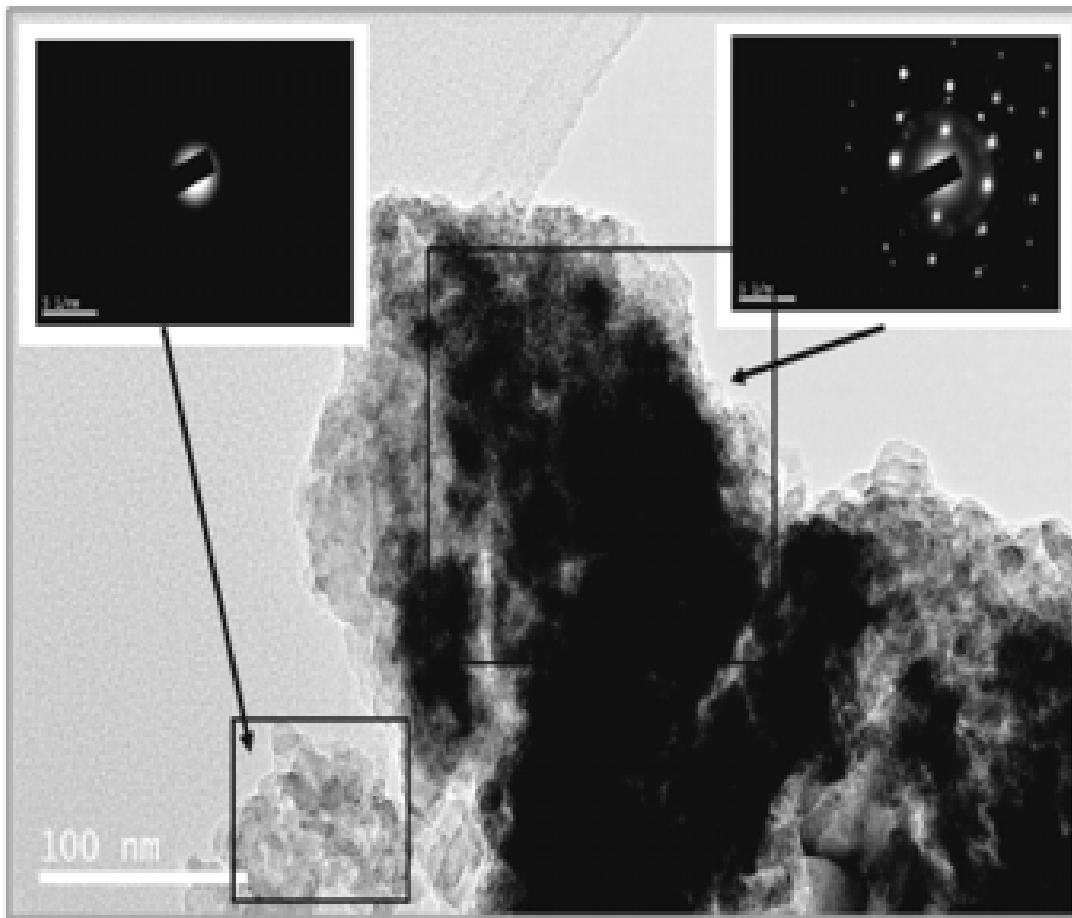


Figura. III.4.14.- Micrografía MET de B_H1300 ($\times 6 \cdot 10^4$) y DE de las zonas señaladas

La Figura III.4.15a presenta la micrografía MET de la B_H1400_2 . Los aglomerados en este caso están formados por partículas de menor tamaño que las descritas para las muestras obtenidas a menor temperatura y mayor tiempo de tratamiento, lo que indica que el factor que más favorece el desarrollo de cristalitos de mayor tamaño es la temperatura. La difracción de electrones indica que los aglomerados están

formados por partículas policristalinas como se destaca en la imagen superior izquierda. En la Figura III.4.15b se muestra una imagen de alta resolución de la zona señalada en la que pueden apreciarse planos cristalográficos. No se ha podido determinar la distancia interplanar, por inestabilidad de la muestra.

En la Figura III.4.16a se presenta la micrografía de la muestra B_H1400. Se observa un aglomerado de pequeñas partículas delgadas y redondeadas, con una cierta tendencia hexagonal, con un tamaño aproximado de 420nm. *Wen et al* [216] describen corindón con morfologías similares, obtenido por calcinación de boehmita pura preparada a partir de nitrato de aluminio (RA). La difracción de electrones en diferentes puntos de la muestra indicó que todas las partículas son cristalinas. A modo de ejemplo, en la misma figura, se presenta un DE de la zona señalada.

En la Figura III.4.16b se muestra una imagen de alta resolución, en la que pueden observarse planos cristalográficos. Se han hecho varias mediciones de espaciados obteniéndose un valor promedio del espaciado interplanar de 3,59Å, que se puede asignar al índice (012) del corindón. Los cristales son pseudomorfo del precursor boehmita, lo que indica la fuerte relación con la naturaleza del precursor característica de las transformaciones topotácticas [203,219,220].

La Figura III.4.17 muestra la imagen MET de B_H1400₁₂ donde se observa un cristal de aristas definidas con morfología pseudo hexagonal con un tamaño entorno a 1,4µm. El diagrama de DE muestra la distribución de los máximos de difracción en la dirección (001) característica del corindón.

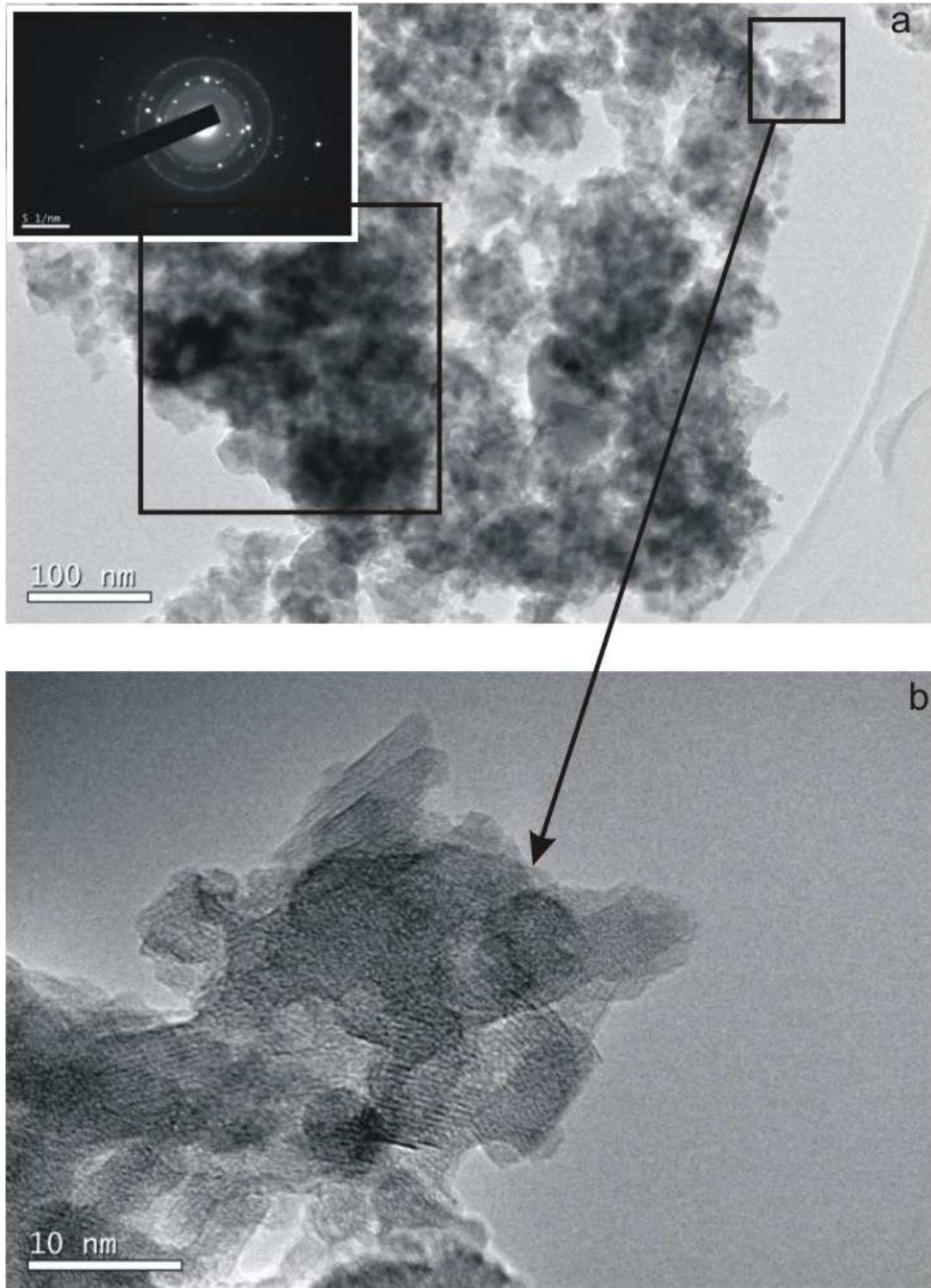


Figura III.4.15.- Micrografía MET de la muestra B_H1400_2 . a) ($\times 4 \cdot 10^4$) y DE de la zona señalada y b) ($\times 5 \cdot 10^5$)

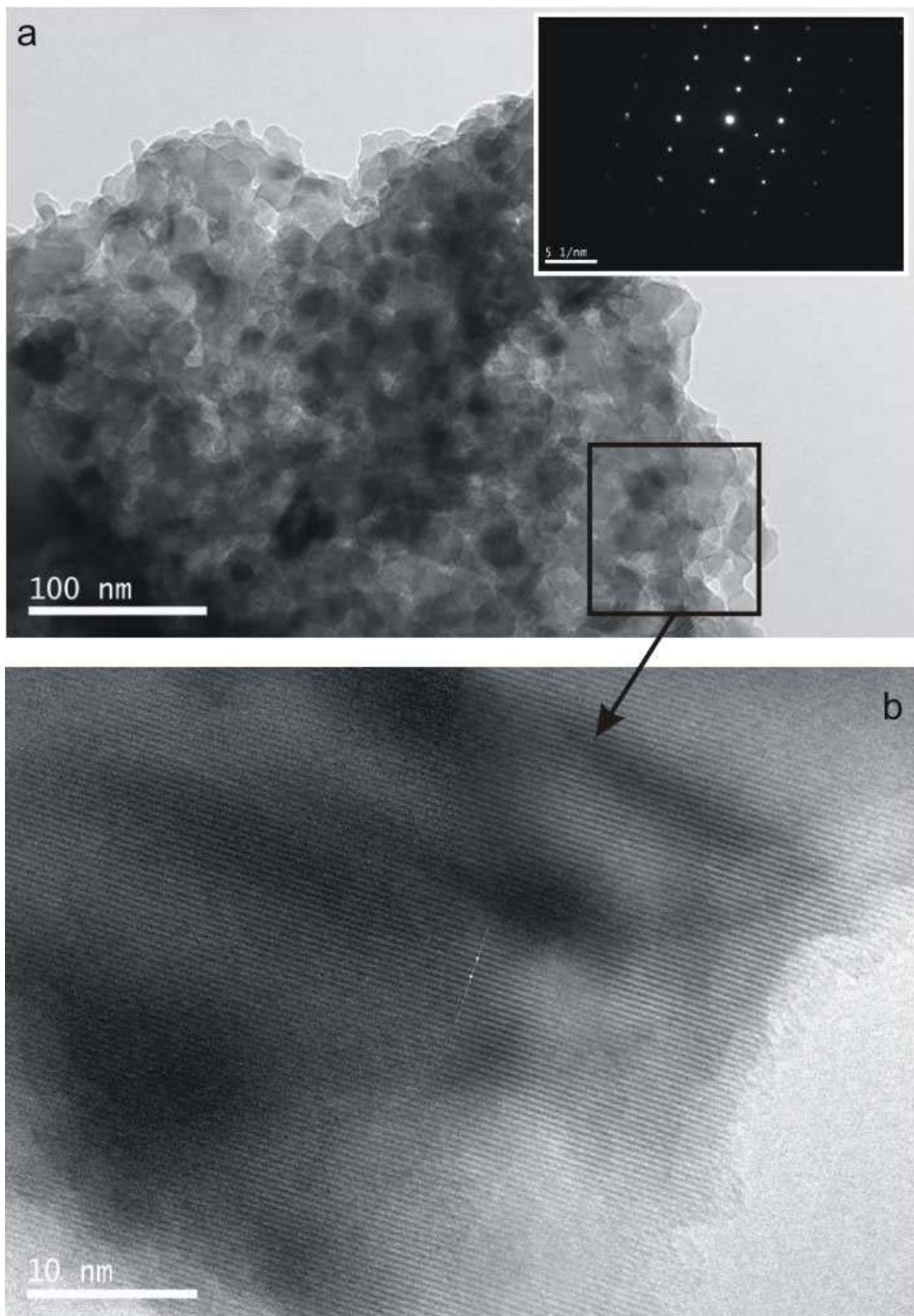


Figura III.4.16.- Micrografía MET de BH1400 a) ($\times 6 \cdot 10^4$) y DE de la zona señalada, b) ($\times 5 \cdot 10^5$)

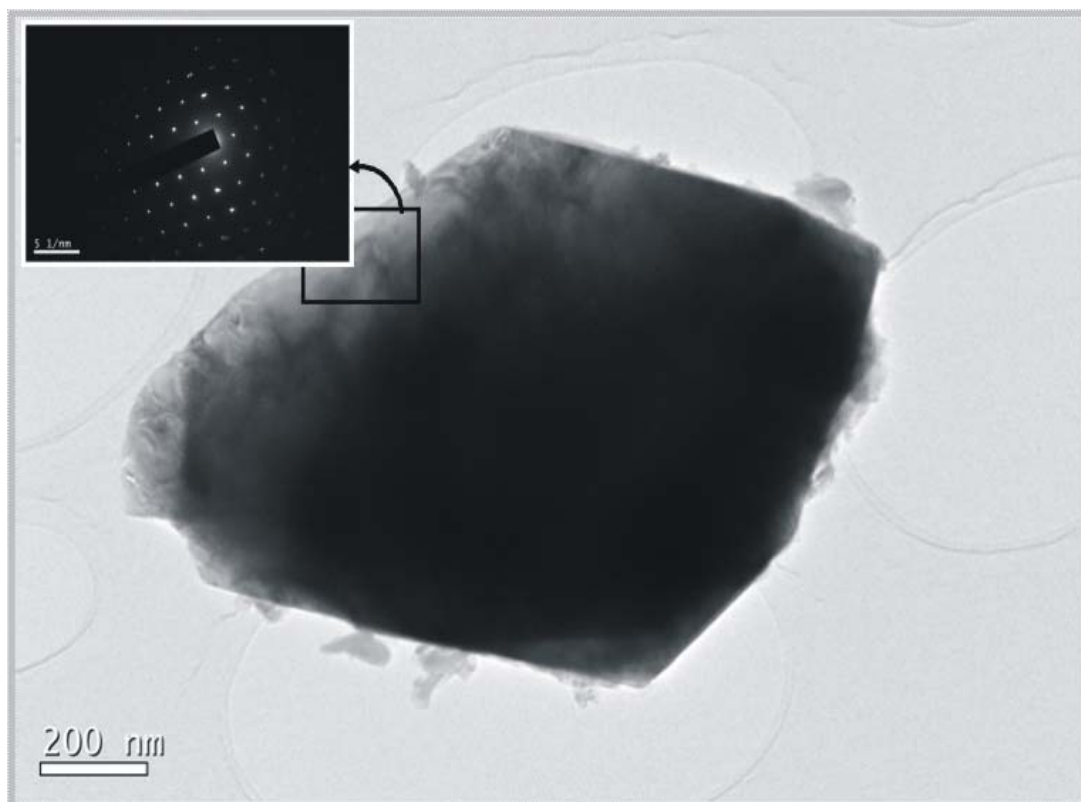


Figura III.4.17.- Micrografía MET de la muestra $B_{H140012}$ ($\times 1,5 \cdot 10^3$) y DE

La Figura III.4.18, presenta la micrografía de la muestra B_H1500 obtenida por calcinación de boehmita a 1500°C durante 7h en aire, a una magnificación de $1,5 \cdot 10^3$. Se observa una partícula de gran tamaño ($1,3\mu\text{m}$) formada por láminas con morfología hexagonal. El diagrama de difracción de electrones es característico de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la imagen de alta resolución ($\times 3 \cdot 10^5$) se observa la interfase entre dos cristales de corindón en los que los planos cristalográficos tienen diferente orientación.

Las observaciones realizadas mediante MET ponen de manifiesto un aumento de tamaño de partícula y de cristalinidad con la temperatura y el tiempo de tratamiento, que está de acuerdo con los resultados de las diferentes técnicas de caracterización empleadas.

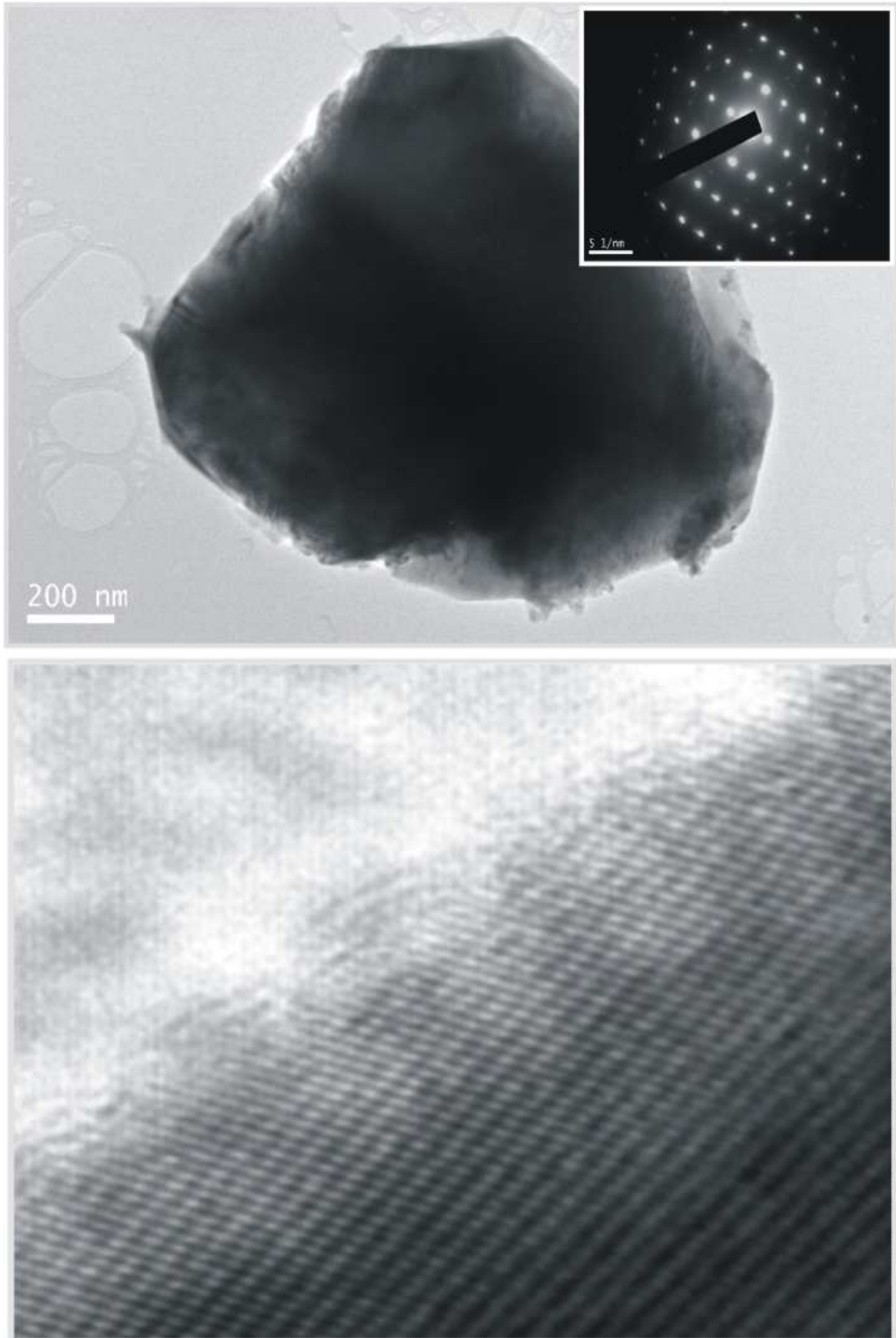


Figura III.4.18.- Micrografía MET de B_{H1500} ($\times 1,5 \cdot 10^3$), y DE de la zona señalada. Imagen de alta resolución ($\times 3 \cdot 10^5$)

La transformación de las alúminas metaestables a corindón tiene lugar de forma gradual, y con diferencias en la evolución de los distintos granos, dependiendo de su tamaño inicial, de la fase metaestable de la que provengan (γ , θ , δ) y de las primeras partículas de α - Al_2O_3 , formadas a baja temperatura. *Legros et al.* [221,222], en estudios sobre sinterización de alúminas, explican la transformación de la fase γ a la fase α como una reorganización estructural muy dependiente de la proximidad de las partículas entre sí. De esta forma, cuando una partícula γ se transforma a α - Al_2O_3 , si las partículas vecinas no están en contacto (o dispuestas de una manera simétrica), la reducción de volumen cristalográfico puede inducir las fuerzas ínter-partícula haciendo que éstas se desplacen, como se observa en el esquema representado en la Figura III.4.19.

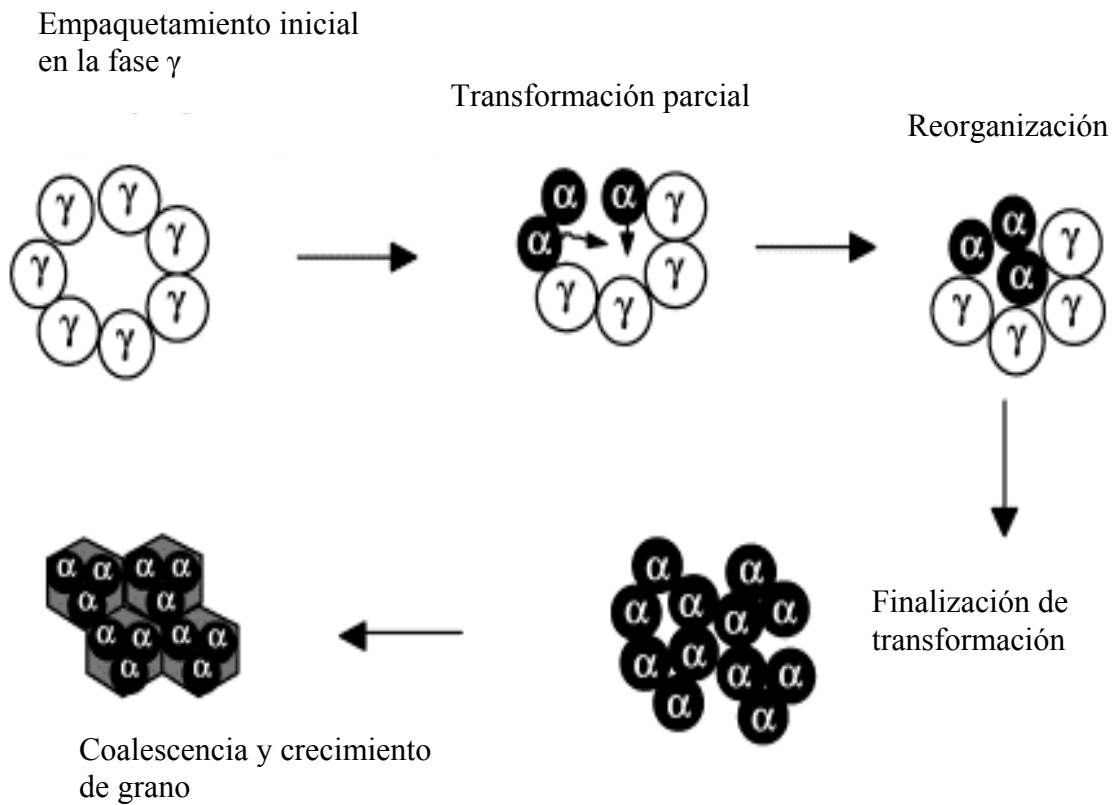


Fig.III.4.19.- Mecanismo de reorganización de partículas propuesto por Legros et al. [224], durante la transformación de fase entre γ a α - Al_2O_3

Esto hecho ha sido mencionado por otros autores en el estudio de la transformación de otras alúminas metaestables en corindón [223,224]. *Yen et al.* [225] en la transformación de θ en α -Al₂O₃, destacan la importancia de la reorganización de las partículas de θ , que necesitan alcanzar un diámetro crítico, para poder interrelacionarse con otras partículas θ y transformarse a α -Al₂O₃.

III.4.4. Caracterización física

Para realizar la caracterización física se han seleccionado las muestras obtenidas por tratamiento térmico de boehmita en función de la temperatura durante 7h en atmósfera de aire (B_H1300, B_H1400 y B_H1500). Se ha determinado la superficie específica a partir de las isothermas de adsorción-desorción en N₂, el volumen, tamaño y distribución de los poros, realizándose también el análisis granulométrico. Los resultados permiten describir las características superficiales de las muestras estudiadas.

En la Figura III.4.20 se muestran las isothermas de adsorción-desorción en N₂ a 77K para todas las muestras. Las isothermas de B_H1300 y B_H1400 presentan un perfil que podría asociarse con isothermas tipo III que es característico de interacciones débiles adsorbato-adsorbente [204,226], mientras que B_H1500 presenta una isoterma diferente que puede ser definida como de tipo IV con histéresis de tipo H1, característica de materiales mesoporos [177].

La Figura III.4.21 presenta las curvas de distribución de tamaño de poro para las tres muestras. Se observa que el tamaño medio de poro varía en función de la temperatura de tratamiento; así para la muestra B_H1300 se obtiene un valor de diámetro de poro próximo a los 25nm, doblándose prácticamente para la muestra B_H1400. En la muestra B_H1500 se ha producido una disminución drástica del tamaño de poro obteniéndose valores medios entre 2-3nm, lo que podría atribuirse al inicio de un proceso de sinterización.

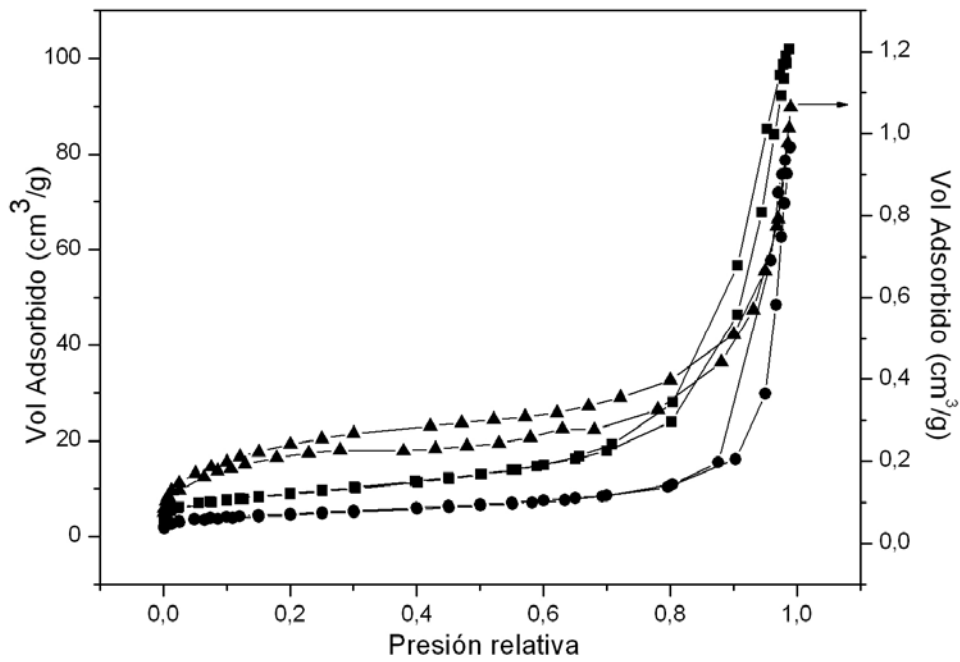


Figura III.4.20.- *Isotermas de adsorción-desorción de BH1300(■), BH1400(●) y BH1500(▲)*

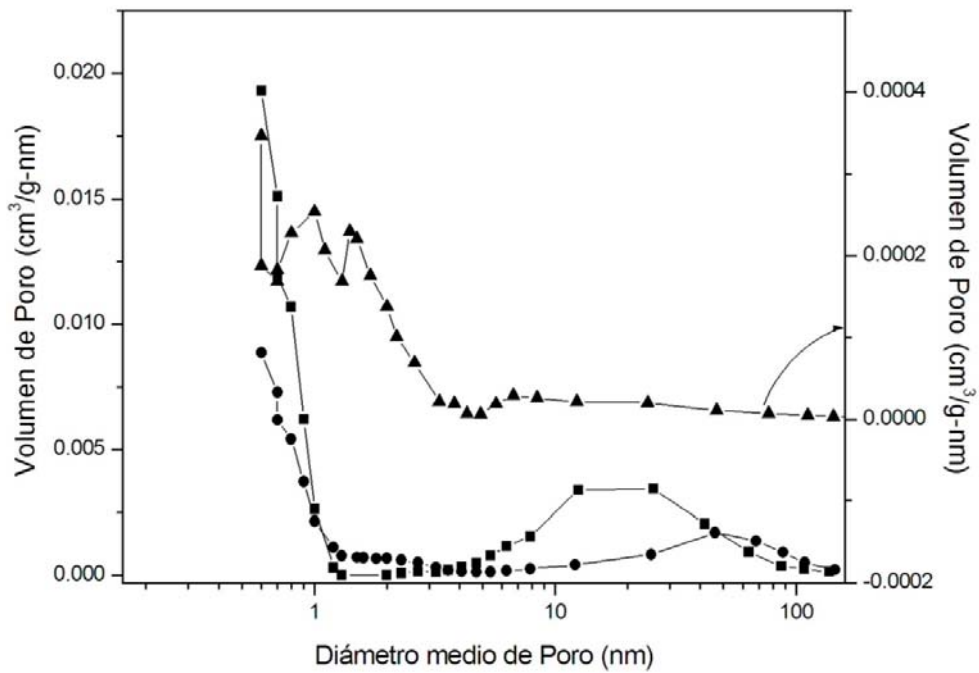


Figura III.4.21.- *Curvas de distribución de volumen de poro frente al diámetro medio de poro de las muestras BH1300 (■), BH1400 (●) y BH1500 (▲)*

En la Tabla III.4.7 se recogen los valores de superficie específica BET, volumen y diámetro medio de poro de las muestras anteriormente citadas. La fuerte disminución del valor de la superficie específica con la temperatura desde 31,64 a 0,84m²·g⁻¹ es coherente con la drástica disminución del volumen de poro y con el proceso de sinterización anteriormente comentado.

Ismagilov et al. [227] describen corindones obtenidos por calcinación de γ -alúmina a 1200 y 1300°C que han sufrido una fuerte sinterización con la temperatura produciendo S_{BET} de 7 y 6m²·g⁻¹, respectivamente.

Tabla III.4.7.- Superficie específica BET, Volumen y Diámetro de poro de B_H1300, B_H1400 y B_H1500

<i>Muestra</i>	<i>Área BET (m²·g⁻¹)</i>	<i>Volumen poro (cm³·g⁻¹)</i>	<i>Diámetro poro (nm)</i>
B_H1300	31,64	0,0034	25,5
B_H1400	16,68	0,0017	46,4
B_H1500	0,84	0,0002	2,3

La distribución granulométrica para las muestras obtenidas a 1300, 1400 y 1500°C se presenta en la Figura III.4.22. La distribución es claramente trimodal para las muestras obtenidas a las temperaturas más bajas y con una tendencia menos marcada para la muestra obtenida a 1500°C. Este comportamiento trimodal es similar al presentado por la γ -alúmina de procedencia. Los máximos se encuentran centrados entre 6-7, 19 y 36-38 μ m, para las alúminas obtenidas a 1300 y 1400°C y entre 4-7, 20 y 35 μ m para la muestra obtenida a 1500°C. En todos los casos, la distribución granulométrica está desviada hacia los mayores tamaños, correspondiendo no obstante a materiales de grano fino.

Los valores singulares d_{50} y d_{90} , así como los tamaños de partículas se recogen en la Tabla III.4.8. Los valores son similares para las tres muestras estudiadas. El tamaño de grano obtenido está de acuerdo con los determinados mediante microscopía electrónica de barrido.

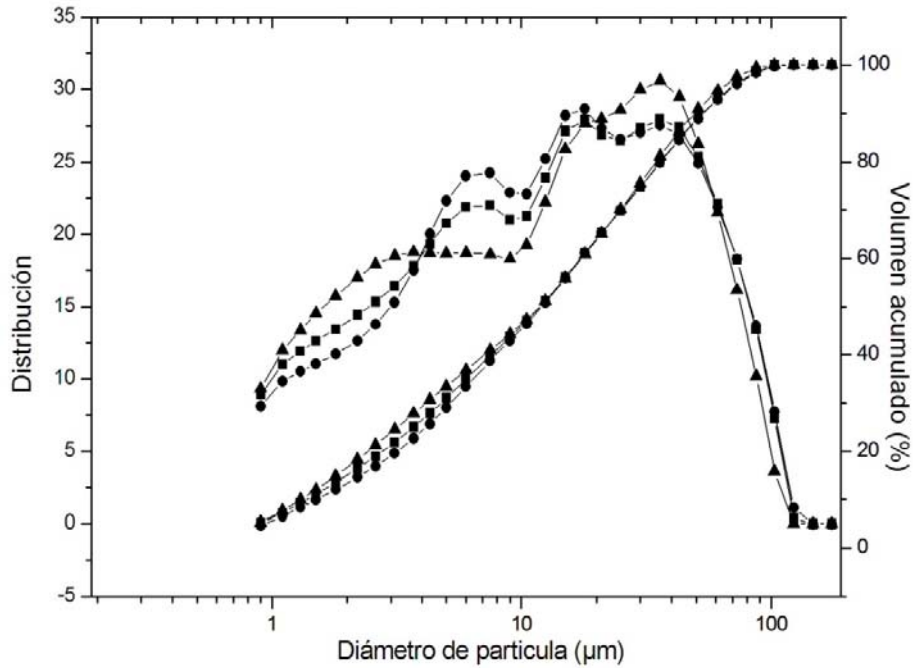


Figura III.4.22.- Curvas granulométricas de distribución de tamaño de partícula de las muestras B_H1300 , B_H1400 y B_H1500

Tabla III.4.8.- Valores singulares d_{50} y d_{90} de la distribución granulométrica de B_H1300 , B_H1400 y B_H1500

<i>Muestra</i>	<i>d_{50} (μm)</i>	<i>d_{90} (μm)</i>
B_H1300	11,94	53,21
B_H1400	12,11	43,74
B_H1500	11,89	49,43

A la vista de los resultados obtenidos en este capítulo, para sintetizar corindón como fase cristalina única a partir de boehmita, utilizando como precursor un residuo de aluminio, se requieren temperaturas superiores a 1400°C debido a la elevada estabilidad de las alúminas de transición como se comentó en el capítulo III.3. Para definir con mayor precisión las fases cristalinas y/o amorfas es necesario utilizar herramientas de cuantificación adicionales como se ha indicado anteriormente y que son abordadas en el siguiente capítulo de esta memoria.

En cuanto al rendimiento del proceso de obtención de alúmina a partir del residuo peligroso de aluminio, comentado en el subcapítulo de análisis químico (95%), aunque es inferior al rendimiento de obtención de alúmina a partir de bauxita hay que tener en cuenta algunas consideraciones adicionales. Así, en el caso de la obtención de alúmina a partir de bauxita, son necesarias unas etapas de minería, transporte y molienda (Fig. I.3.4) previas a la etapa de digestión con NaOH; para la obtención de alúmina a partir del residuo, la etapa previa a la alcalinización es exclusivamente una digestión en medio ácido clorhídrico, que es un reactivo barato y comúnmente utilizado. Además, cuando se utiliza bauxita, el proceso produce un residuo tóxico, el denominado “lodo rojo” con un elevado impacto medioambiental (ver capítulo I.1), mientras que cuando se utiliza como materia prima el residuo de aluminio estudiado en esta Memoria se genera un sólido inerte que podría ser incorporado como materia prima en otros procesos ya que su composición fundamental es: espinela, corindón y sílice; es decir el impacto medioambiental del proceso descrito en esta Memoria es cuantitativamente inferior al proceso tradicional de obtención alúmina. Además se utiliza un residuo peligroso, cuyo destino habitual es un vertedero de seguridad, lo que lleva asociado un coste extra de tratamiento, como materia prima, es decir se contribuye al ahorro de recursos naturales mediante el aprovechamiento de materiales secundarios, que podrían ser catalogados como “Fin de condición de residuo” de acuerdo con las últimas directivas europeas [37].

III.5. Refinamiento estructural mediante el método Rietveld de los materiales obtenidos por calcinación de boehmita

Tradicionalmente, se ha recurrido al uso simultáneo de diferentes técnicas como difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, etc., para la caracterización de alúminas metaestables obtenidas a partir de precursores tipo boehmita [173]. Para aplicaciones industriales específicas, es necesario conocer con precisión las diferentes fases existentes en una muestra, tanto cristalinas como amorfas. No obstante, no es posible realizar un análisis cuantitativo de fases sin el apoyo de métodos que permitan el ajuste de los diagramas de difracción. Entre ellos, el método Rietveld permite obtener información acerca de las proporciones relativas de las fases presentes en una muestra a partir del factor de escala [159].

Como se ha comentado anteriormente, la transformación de boehmita en alúmina se produce según la siguiente secuencia [66,73,191-194]:



El cambio estructural que acompaña a esta reacción se corresponde con la progresiva migración de átomos de Al de posiciones octaédricas a tetraédricas dentro de las unidades de espinela de la fase de transición $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como las estructuras de las alúminas metaestables están relacionadas entre sí, se produce un solapamiento severo de las reflexiones correspondientes a las diferentes fases, de manera que para demostrar la presencia simultánea de alguna de ellas a partir del diagrama DRX es necesario recurrir al método Rietveld, el cual permite el ajuste simultáneo de todas las reflexiones, independientemente de que solapen o no, al utilizarse todo el perfil de difracción.

Por ello, se ha utilizado esta metodología para caracterizar la evolución de la microestructura de las muestras obtenidas por calcinación del precursor boehmita en las diferentes condiciones estudiadas en esta Memoria: temperatura (250, 500, 600,

850, 1000, 1300, 1400 y 1500°C), tiempo (2, 7 y 12 horas) y atmósfera (aire y nitrógeno), incluyendo también el estudio del precursor boehmita.

En el refinamiento del diagrama de difracción mediante Rietveld, se utiliza el método de mínimos cuadrados para construir un modelo teórico que se ajuste al patrón de difracción experimental, a partir de aspectos estructurales tales como estructura cristalina, grupo espacial y posiciones atómicas en la celda unidad, para cada una de las fases presentes.

El modelo estructural inicial que se ha utilizado para la cuantificación de fases, contempla la presencia de una mezcla de alúminas (γ , δ , θ y α), restringiéndose los valores que podían alcanzar durante el ajuste sus correspondientes parámetros estructurales, a los valores típicos que aparecen en la literatura, con objeto de evitar resultados inconsistentes.

Además de la cuantificación de las fases cristalinas presentes, el método Rietveld permite extraer información simultánea de parámetros microestructurales (tamaño de cristalito y microdeformaciones) a partir de la anchura de los picos de difracción y detectar la presencia de fases no contempladas en el modelo inicial a partir de las curvas diferencia.

En el proceso de calcinación de boehmita pueden existir fases amorfas además de alúminas metaestables y/o corindón, por lo que se ha evaluado la presencia de amorfos mediante la comparación de los difractogramas con el correspondiente a un patrón puro de α -Al₂O₃ medido en las mismas condiciones.

III.5.1. Boehmita inicial

A partir de los datos cristalográficos de boehmita [106] que se muestran en el Anexo I se ha realizado el ajuste del difractograma de boehmita inicial (B_H, Fig. III.2.1) mediante el método Rietveld como se recoge en la Figura III.5.1. En esta figura, se muestra mediante círculos azules abiertos el perfil experimental y con una línea roja

el calculado a partir del refinamiento. Dado que los valores residuales son inferiores al 10% ($R_{\text{exp}}=5,20$, $R_{\text{wp}}=9,05$, $R_p=6,82$ y $\text{GoF}=1,74$) y que la diferencia entre los datos experimentales y los calculados se desvían muy poco de la línea recta (línea verde situada debajo de ambos en la figura), puede decirse que boehmita es la única fase cristalina presente en la muestra. Los parámetros de red calculados son: $a=2,8581\text{\AA}$, $b=12,3710\text{\AA}$ y $c=3,7220\text{\AA}$, calculándose un tamaño de cristalito de 2,5nm.

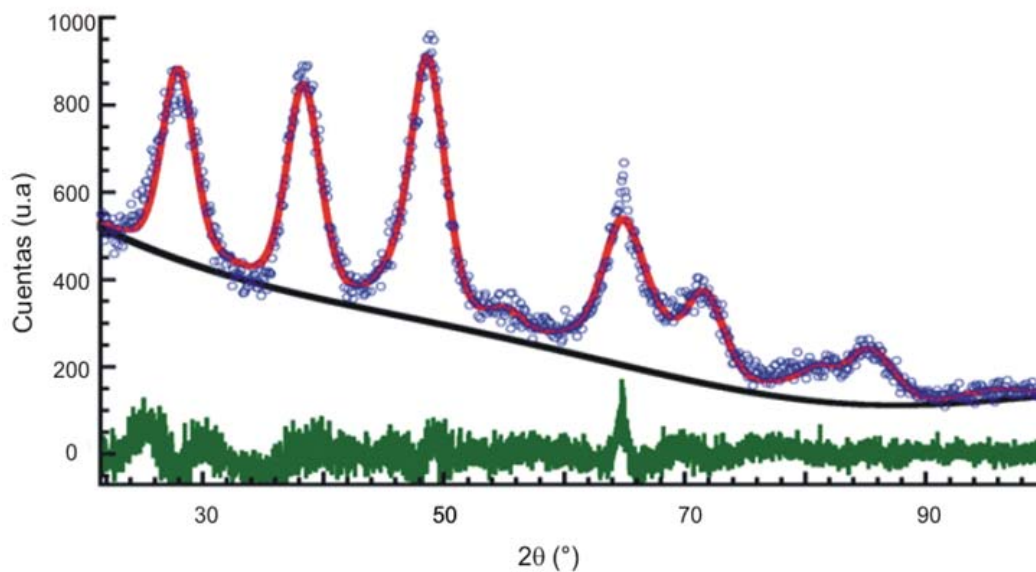


Figura III.5.1.- Perfil de difracción experimental (oooo) de B_H , calculado a partir del método Rietveld (----) y diferencia entre ambos perfiles(----)

III.5.2. Calcinación a 500 y 600°C

El ajuste del difractograma de la muestra calcinada a 500°C utilizando los datos cristalográficos correspondientes a la fase γ -alúmina [70] del Anexo I condujo a unos valores residuales bajos ($R_{\text{exp}}=5,31$, $R_{\text{wp}}=6,26$, $R_p=4,87$ y $\text{GoF}=1,18$), corroborándose de este modo que ésta es la única fase presente en el material. En la Figura III.5.2a se compara el perfil de difracción experimental, el calculado a partir del método Rietveld, así como la diferencia entre ambos perfiles. En esta figura se

puede apreciar la presencia de picos de difracción anchos y difusos, que indicarían tanto un tamaño de cristalito pequeño, como las fluctuaciones de composición típicas de una estructura cristalina compleja y desordenada. Este hecho se asocia a un reparto heterogéneo dentro de la red de los átomos de aluminio entre las posiciones tetraédricas y octaédricas, como indican otros autores [190].

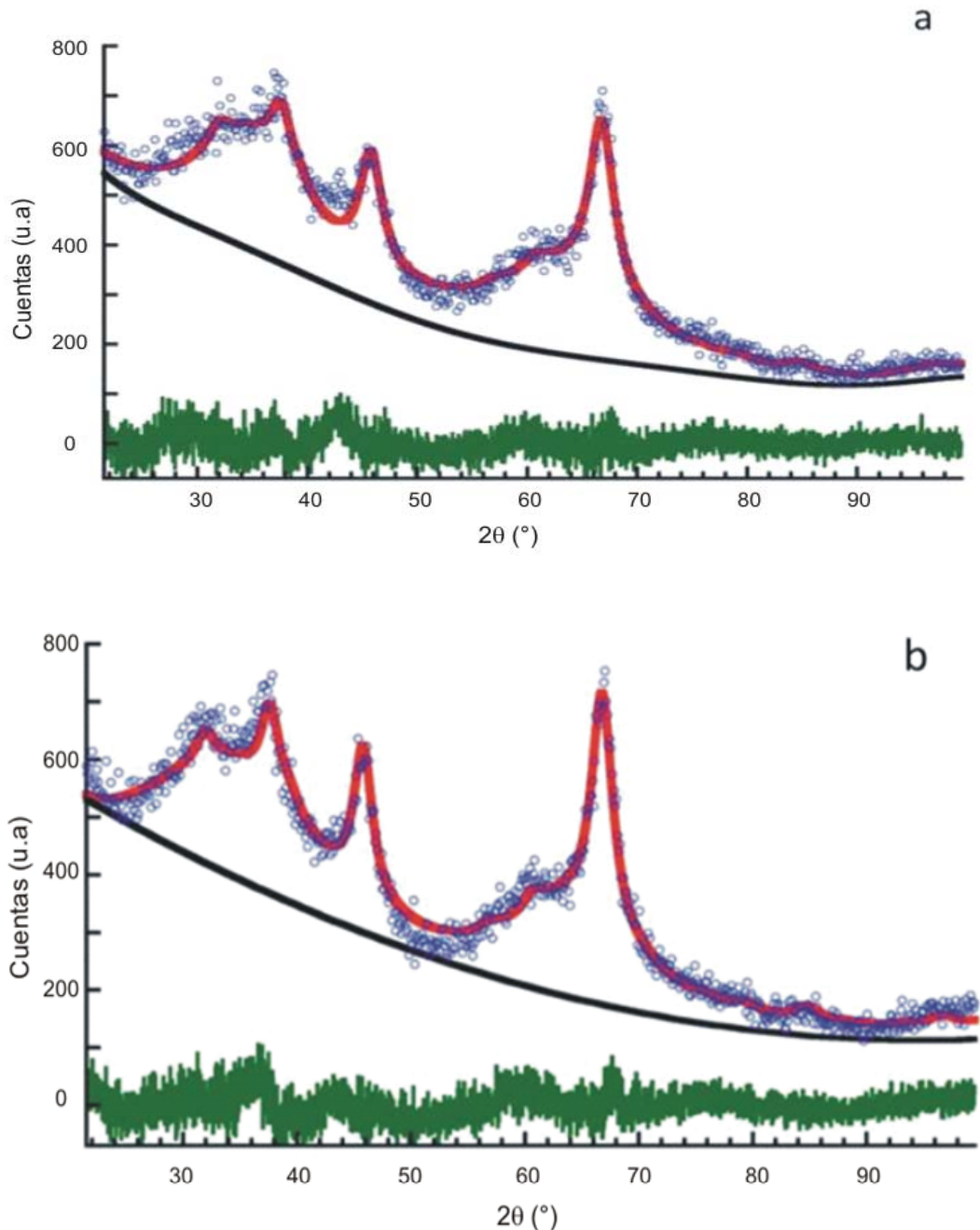


Figura III.5.2.- Perfil de difracción experimental (oooo), calculado a partir del método Rietveld (----) y diferencia entre ambos perfiles (----) de B_H calcinada durante 7h a: a) 500°C y b) 600°C

En la Figura III.5.2b (B_H calcinada a 600°C) se observa un diagrama de DRX muy similar al correspondiente a la muestra tratada a 500°C (Figura III.5.2a). No obstante en este caso, la intensidad de los máximos de difracción es algo mayor y la FWHM ligeramente inferior, atribuyéndose estas diferencias a un ligero aumento tanto del grado de cristalinidad como del tamaño de cristalito.

III.5.3. Calcinación a 850°C

En la literatura [66,73] se establece que a temperaturas superiores a 800°C se produce la transformación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en δ . Sin embargo, cuando se realizó el ajuste del difractograma de la muestra calcinada a 850°C mediante el método Rietveld utilizando los datos cristalográficos de esta fase [50] no se obtuvo un buen ajuste, como se deduce de los elevados valores residuales obtenidos ($R_{\text{exp}}=5,54$, $R_{\text{wp}}=19,78$, $R_p=14,73$, y $\text{GoF}=3,57$).

Como se muestra en la Figura III.5.3b, el ajuste mejora de forma considerable cuando se utilizan además los datos cristalográficos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [70], obteniéndose una reducción significativa de los valores residuales ($R_{\text{exp}}=5,54$, $R_{\text{wp}}=8,73$, $R_p=6,93$, $\text{GoF}=1,58$). Sin embargo, la curva diferencia de Figura III.5.3b muestra la presencia de una serie de picos que pueden estar relacionados con la presencia de otra fase adicional. Por este motivo, se realiza el ajuste del difractograma considerando como modelo estructural de partida una mezcla de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la Figura III.5.3c se presenta el resultado obtenido mediante este ajuste, observándose como la curva diferencia se desvía en este caso muy poco de la línea recta. Además, la reducción de los valores residuales respecto del ajuste de la Figura III.5.3b ($R_{\text{exp}}=5,55$, $R_{\text{wp}}=7,52$, $R_p=5,82$, $\text{GoF}=1,36$), avalan la presencia de las dos fases, γ y δ , en el material calcinado a 850°C .

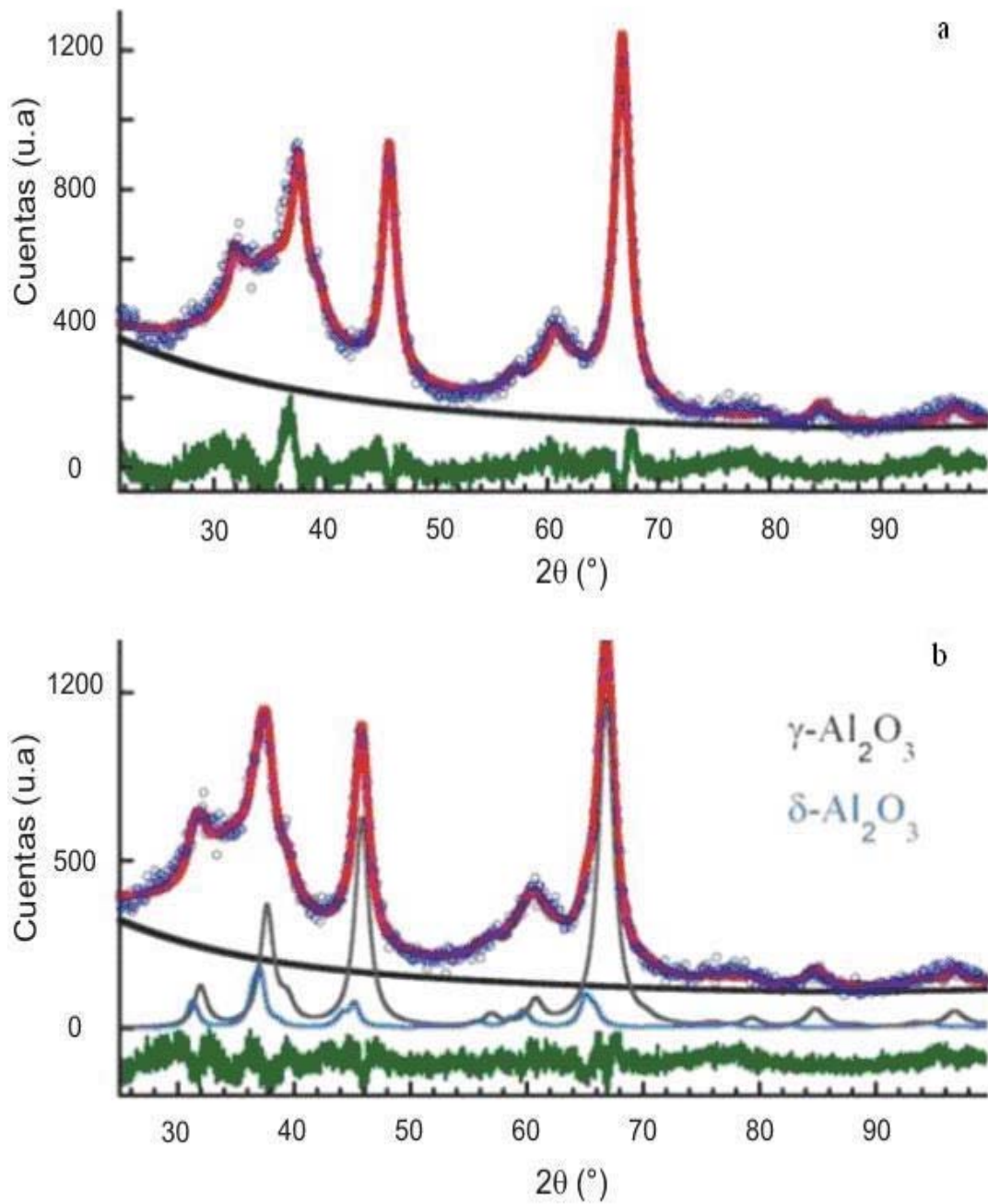


Figura III.5.3.- Perfil de difracción experimental (oooo), calculado a partir del método Rietveld (----) y diferencia entre ambos perfiles (----) de B_H calcinada durante 7h a 850°C. a) Ajuste con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y b) Ajuste con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$

III.5.4. Calcinación a 1000 y 1300°C

En el difractograma DRX de la muestra obtenida a 1000°C se observa la presencia de los máximos correspondientes a la fase estable α . Por ello, para llevar a cabo el ajuste mediante el método de Rietveld se ha considerado un patrón estructural formado por la combinación de las fases: γ , δ y α , además teniendo en cuenta que en la bibliografía se describe la formación de la fase θ por calcinación de boehmita a temperaturas similares, también se han incluido los parámetros cristalográficos de esta fase [62].

En la Figura III.5.4a se muestran los resultados de este ajuste, resaltándose la contribución de cada una de las fases al difractograma. La participación en el perfil de difracción de los cuatro polimorfos de alúmina (γ , δ , θ y α) queda avalada tanto por las correspondientes curvas diferencia como por los bajos valores residuales obtenidos ($R_{\text{exp}}=5,42$, $R_{\text{wp}}=8,54$, $R_p=6,65$, $\text{GoF}=1,58$).

En el caso de la muestra calcinada a 1300°C, para realizar el ajuste del diagrama de difracción (capítulo III.4.1) se utilizó el mismo patrón comentado anteriormente para la muestra obtenida a 1000°C. En este caso, también se obtuvieron bajos valores residuales ($R_{\text{exp}}=5,43$, $R_{\text{wp}}=9,00$, $R_p=6,76$, $\text{GoF}=1,66$) lo que indica la adecuación del modelo estructural utilizado. Los resultados de este ajuste se muestran en la Figura III.5.4b.

Aunque, en ambas temperaturas, los diagramas de difracción se han podido ajustar con un modelo estructural de 4 fases, se observa que con el aumento de la temperatura la proporción de la fase estable va aumentando fundamentalmente por transformación de la fase transicional $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

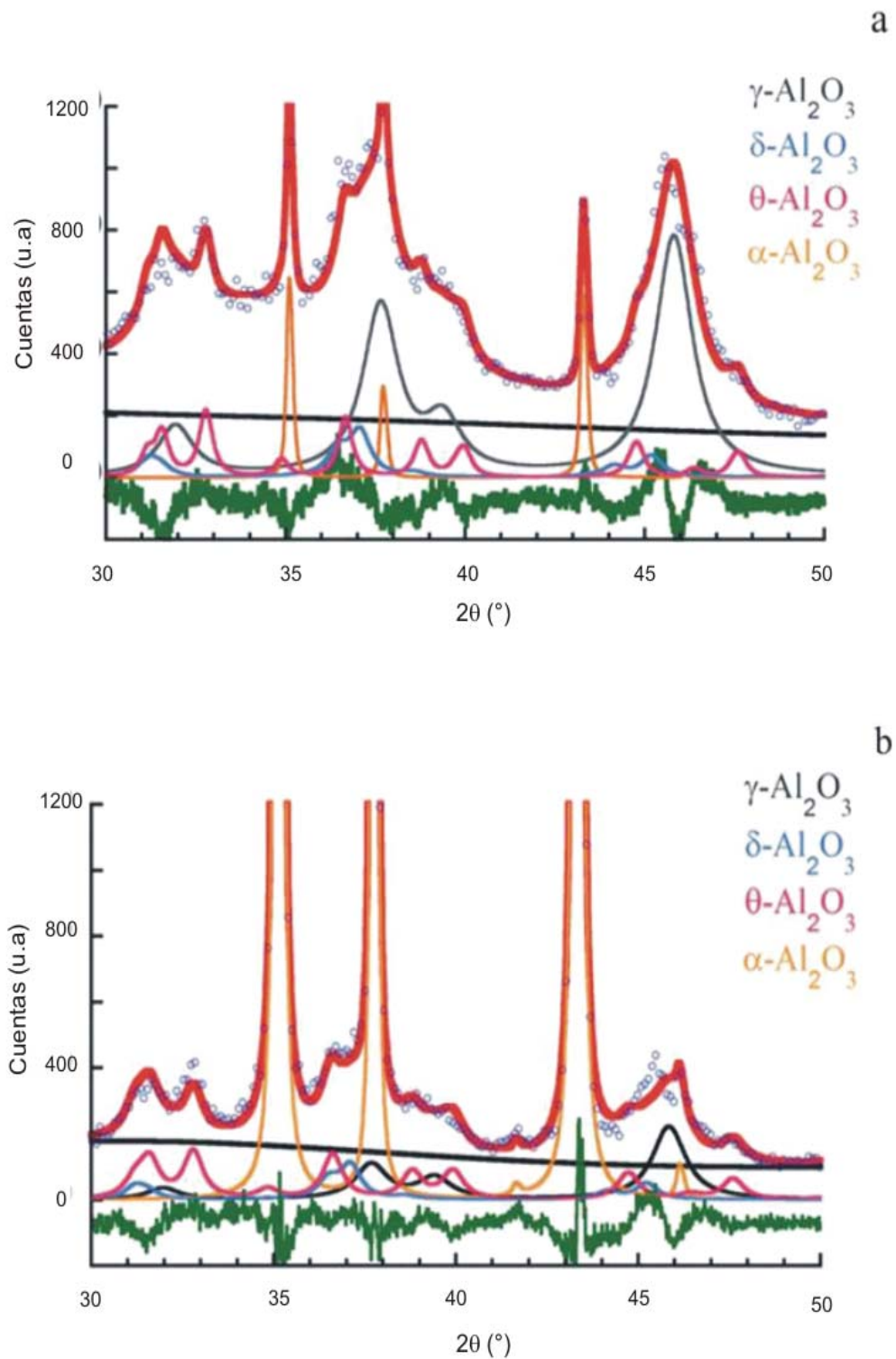


Figura III.5.4.- Perfil de difracción experimental (oooo), calculado a partir del método Rietveld (----) y diferencia entre ambos perfiles (----) de B_H calcinada durante 7 h a: a) 1000°C y b) 1300°C

III.5.5. Calcinación a 1400°C

De acuerdo con el análisis térmico de la muestra de boehmita sintetizada en esta memoria a partir del residuo de aluminio (capítulo III.2), la transformación de las alúminas metaestables en corindón, se produce en un rango de temperaturas de 1062 a 1204°C cuando el tratamiento se realiza en atmósfera de aire. No obstante, como se ha comentado en el capítulo III.4 se requieren temperaturas mucho más elevadas y/o periodos de tratamiento térmico prolongados para conseguir la conversión completa de un hidróxido de aluminio en corindón [86], ya que la presencia de impurezas puede ralentizar la cinética del proceso [210]. El ajuste mediante el método Rietveld del diagrama de difracción de la boehmita calcinada a 1400°C se muestra en la Figura III.5.5 para los tres tiempos estudiados (2, 7 y 12h). Para el ajuste del perfil de difracción de la muestra obtenida con 2h de tratamiento, se ha utilizado un modelo estructural de 4 fases (Figura III.5.5a) consiguiendo unos bajos valores residuales ($R_{\text{exp}}=5,46$, $R_{\text{wp}}=9,11$, $R_p=7,17$, $\text{GoF}=1,67$).

Para la muestra obtenida por calentamiento durante 7h, el modelo de 4 fases no resultó adecuado por rendir valores residuales elevados. En este caso el modelo estructural se ha basado en la participación de δ , θ y α , obteniéndose bajos valores residuales ($R_{\text{exp}}=5,46$, $R_{\text{wp}}=9,87$, $R_p=7,18$, $\text{GoF}=1,81$), que avalan el modelo (Figura III.5.5b).

En el caso de la muestra obtenida por tratamiento de boehmita a 1400°C, en atmósfera de aire, durante 12h, el modelo estructural que mejor se ajusta, está basado en utilizar los datos cristalográficos de corindón [228] como fase única de alúmina. Esto indica que a estas condiciones todas las alúminas de transición han evolucionado. No obstante, la presencia de máximos de difracción de muy baja intensidad no atribuibles a corindón obliga a la revisión del modelo estructural utilizado y a la inclusión de otras fases que justifiquen estos máximos. Considerando las impurezas presentes en la muestra (Fe, Si, Mg) se consiguen bajos valores residuales ($R_{\text{exp}}=5,63$, $R_{\text{wp}}=11,43$, $R_p=8,73$, $\text{GoF}=2,03$) incluyendo en el modelo los datos cristalográficos de mullita [229] y espinela [230].

A la vista de estos resultados, para garantizar la ausencia de fases metaestables de alúmina, cuando el tratamiento se realiza a 1400°C, es necesario prolongar el tiempo de calcinación por encima de 7h.

Como se mostró en el capítulo III.4, la primera fase metaestable en desaparecer completamente es γ -Al₂O₃, corroborado por el ajuste del difractograma mediante el método Rietveld. En la muestra calcinada durante 7h además de corindón, que es la fase dominante con un porcentaje superior al 95% se cuantifican las fases metaestables δ y θ en unos porcentajes en torno al 2% cada una de ellas. Por otro lado, en la muestra calcinada durante 12h se encontró una pequeña cantidad de mullita y espinela, que se relaciona con la presencia de impurezas de Si, Mg y Fe presentes en la boehmita, y que provienen del residuo utilizado en la síntesis. El porcentaje de ambas fases se encuentra en torno al 2.5%. Esto indica que en estas condiciones se obtiene una alúmina en fase corindón de alta pureza.

En la Figura III.5.6, se muestra el ajuste mediante Rietveld del diagrama de difracción de la muestra obtenida por calcinación de boehmita a 1400°C durante 7h en atmósfera de N₂. Para obtener bajos valores residuales ($R_{exp}=5,44$, $R_{wp}=9,60$, $R_p=7,19$, $GoF=1,76$), se ha utilizado un modelo estructural de 4 fases, similar al comentado para la muestra calcinada a 1400°C en aire durante 2h.

Como se ha comentado en el capítulo III.4, la cinética de conversión de boehmita en corindón a 1400°C, se ralentiza si la transformación se lleva a cabo en atmósfera deficiente de oxígeno. De esta manera, tras 7h de calcinación en atmósfera de N₂, la fracción en peso de corindón es menor que en la muestra calcinada en aire durante el mismo tiempo. La atmósfera inerte, tiene influencia especialmente en la estabilización de γ -Al₂O₃. Así, el porcentaje de esta fase en la muestra obtenida en N₂ es del 22.7 %, mientras que en atmósfera de aire no se observa.

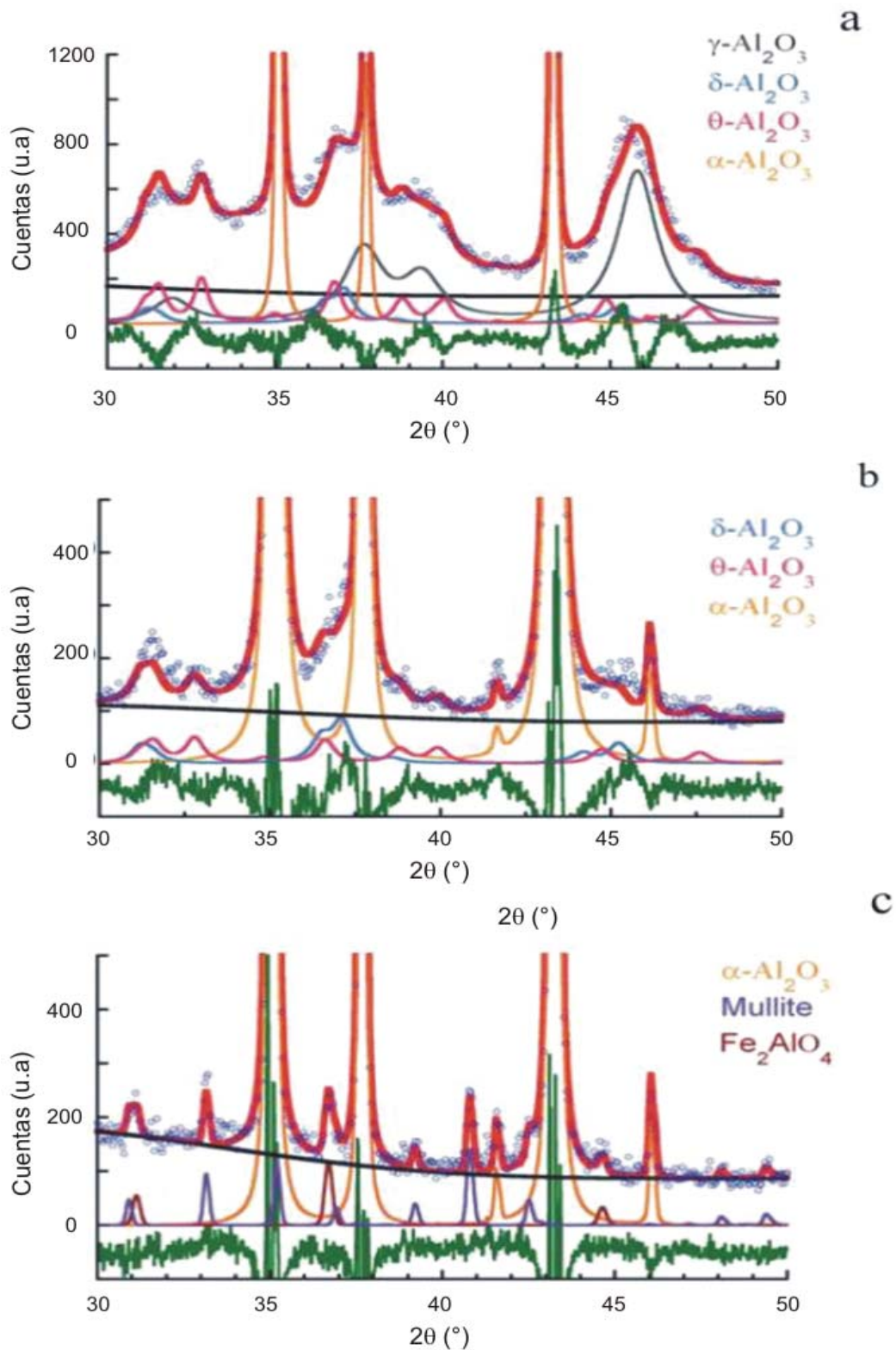


Figura III.5.5.- Perfil de difracción experimental (oooo), calculado a partir del método Rietveld (----) y diferencia entre ambos perfiles (----) de B_H calcinada durante 1400°C en atmósfera de aire: a) 2h, b) 7h y c) 12h

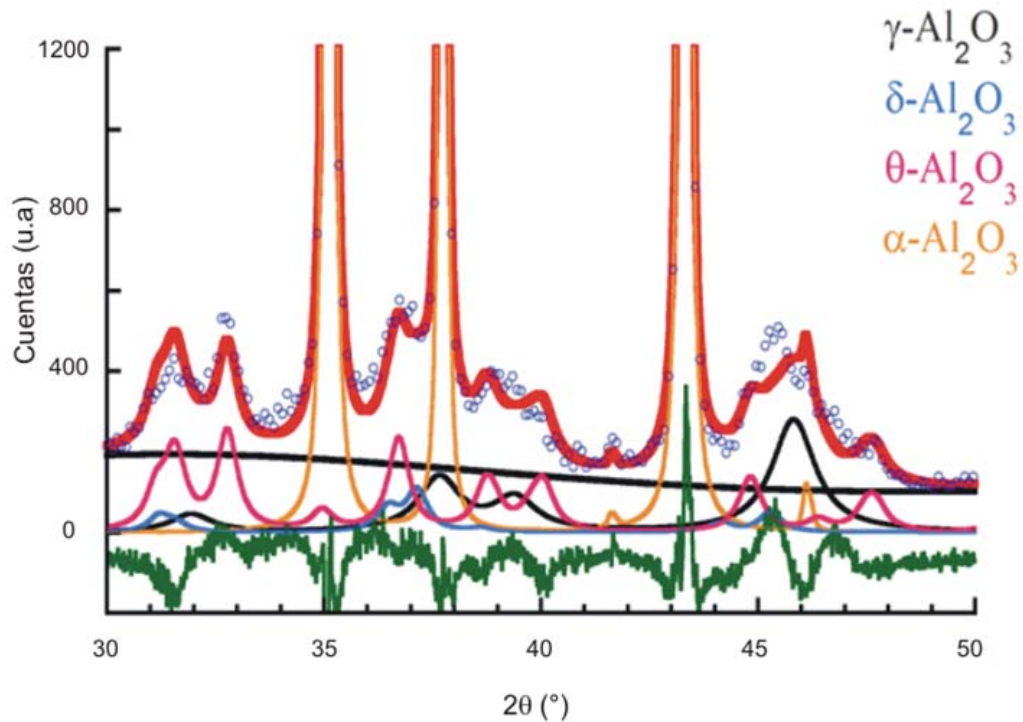


Figura III.5.6.- Perfil de difracción experimental (oooo), calculado a partir del método Rietveld (----) y diferencia entre ambos perfiles (----) de B_H calcinada durante 7h a 1400°C en atmósfera de N_2

III.5.6. Calcinación a 1500°C

Como se observa en el ajuste del difractograma recogido en la Figura III.5.7, la muestra calcinada a 1500°C durante 7h en aire, presenta unos bajos valores residuales ($R_{\text{exp}}=5.69$, $R_{\text{wp}}=9.41$, $R_p=6.60$, $\text{GoF}=1.65$) para un modelo estructural basado en corindón como única fase de alúmina y espinela.

El ajuste de los perfiles de difracción mediante el método Rietveld, ha permitido establecer que la transformación de boehmita en corindón según la secuencia $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$, tiene lugar de forma gradual, de manera que tras un tratamiento de calcinación a una temperatura inferior a los 1400°C pueden coexistir estos cuatro polimorfos de alúmina.

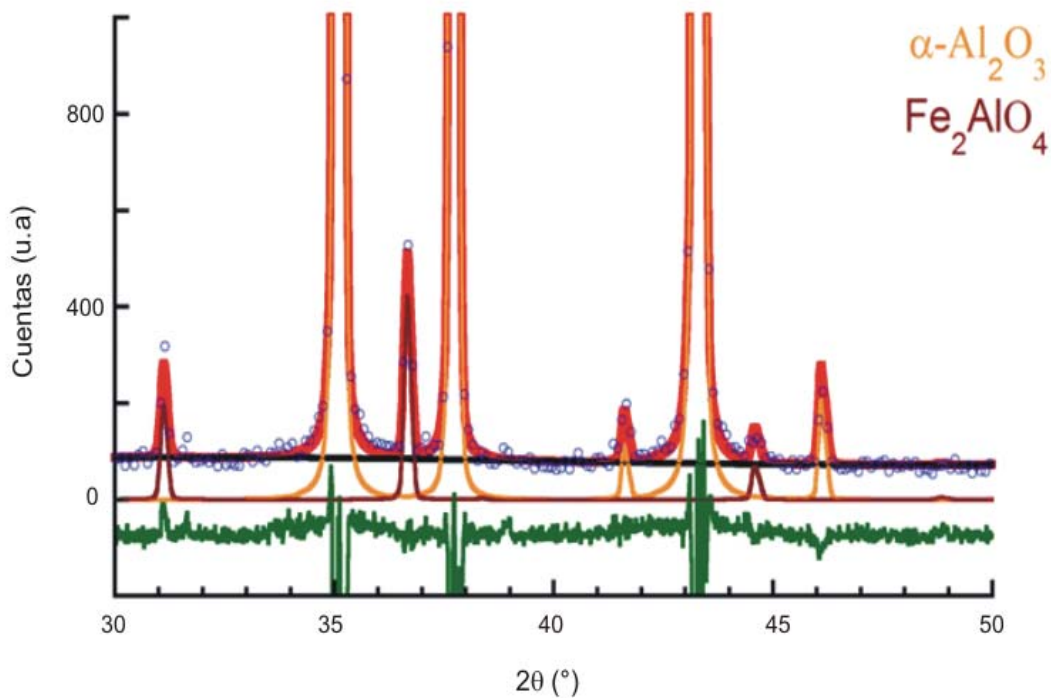


Figura III.5.7.- Perfil de difracción experimental (oooo), calculado a partir del método Rietveld (----) y diferencia entre ambos perfiles (----) de B_H calcinada durante 7h a 1500°C en atmósfera de aire

Por el método de Rietveld, se pueden, además de establecer el número y tipo de fases de alúmina presentes en las diferentes muestras, realizar un estudio cuantitativo del grado de transformación de las distintas condiciones experimentales estudiadas.

Considerando sólo las fases cristalinas, se ha realizado la cuantificación que se presenta en la Tabla III.5.1, en la que se resumen las fracciones en peso de las diferentes fases identificadas en función de las condiciones de temperatura, tiempo y atmósfera utilizadas durante la calcinación. Aunque de los datos de la tabla no se puede inferir la transformación directa de las distintas alúminas metaestables en corindón, el hecho de que para todas las temperaturas de calcinación ensayadas la fracción de alúminas δ y θ sean siempre inferiores a las de alúmina γ o α , puede indicar que la cinética de transformación de esta polimorfos metaestables es muy superior a la correspondiente a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla III.5.1.- Fracciones en peso de fases cristalinas en las diferentes muestras obtenidas por calcinación de B_H, calculadas a partir del ajuste de sus correspondientes difractogramas por el método Rietveld

<i>Muestra</i> \ <i>Fase (%)</i>	<i>Gamma</i>	<i>Delta</i>	<i>Theta</i>	<i>Corindón</i>	<i>Otras</i>
B _H 500	100	-	-	-	-
B _H 600	100	-	-	-	-
B _H 850	89,7	10,3		-	-
B _H 1000	79,0	5,5	8,6	6,8	-
B _H 1300	15,4	2,5	7,2	74,9	-
B _H 1400 ₂	64,5	4,5	7,4	23,7	-
B _H 1400	-	2,4	2,2	95,4	-
B _H 1400 _N	22,7	2,8	9,0	65,5	-
B _H 1400 ₁₂	-	-	-	97,5	0,5 Fe ₂ AlO ₄ 2,0 Al ₆ Si ₂ O ₁₃
B _H 1500	-	-	-	98,7	1,3 Fe ₂ AlO ₄

A partir de los resultados de cuantificación obtenidos por el método Rietveld, en las Figuras III.5.8, III.5.9, III.5.10, que se presentan las áreas de estabilidad de los diferentes polimorfos de alúmina, en función de la temperatura de calcinación, el tiempo y la atmósfera respectivamente.

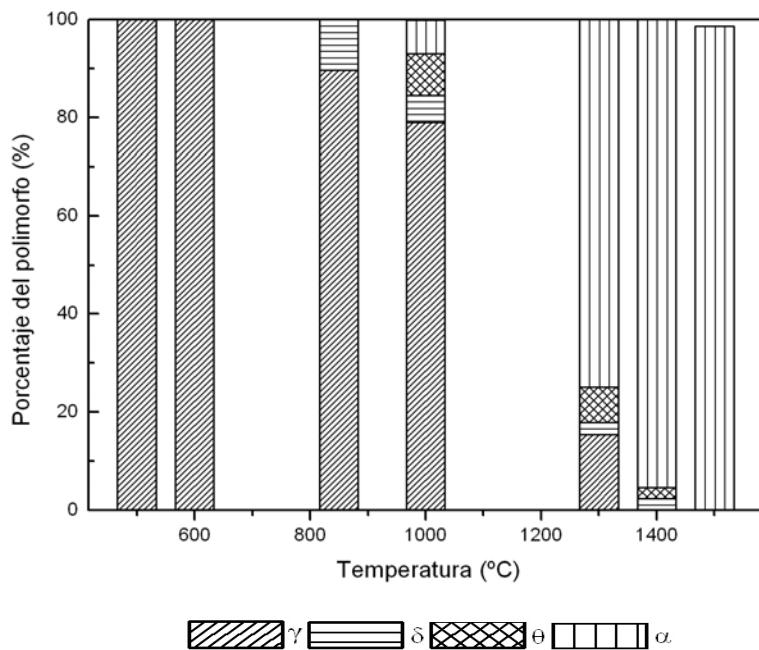


Figura III.5.8.- Cuantificación de polimorfos obtenidos en función de la temperatura de calcinación en atmósfera de aire y a 7 horas

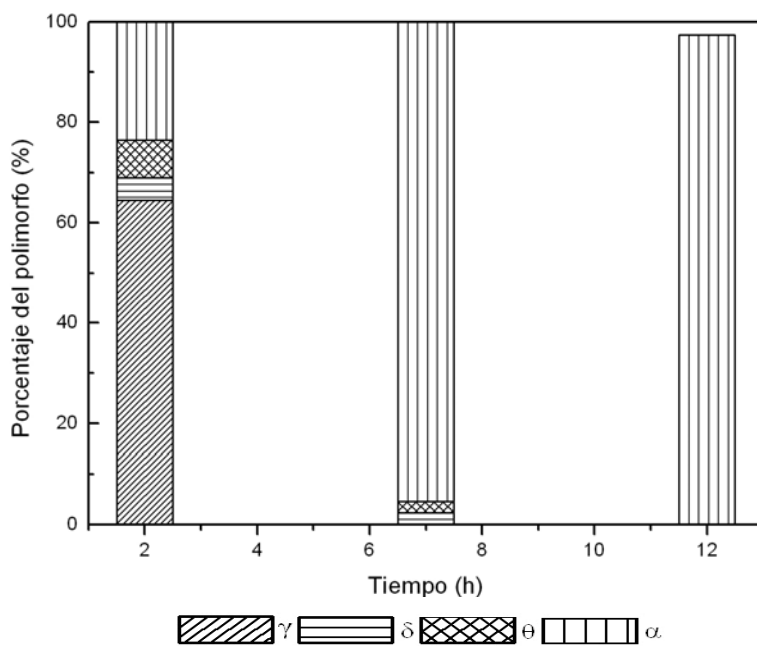


Figura III.5.9.- Cuantificación de polimorfos obtenidos a 1400°C en aire, en función del tiempo de tratamiento (2, 7,12h)

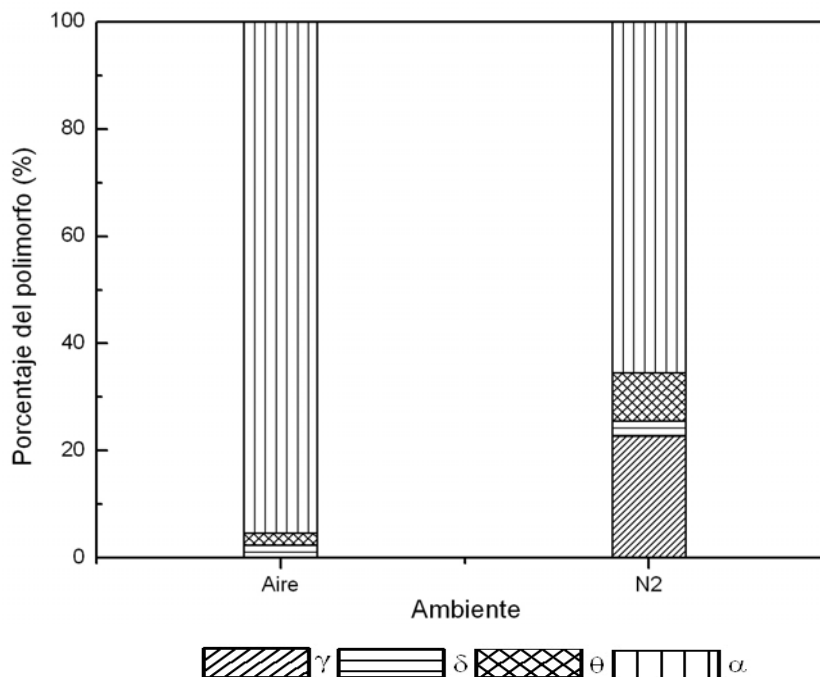


Figura III.5.10.- Cuantificación de polimorfos obtenidos por calcinación a 1400°C durante 7h en función de la atmósfera empleada (aire, nitrógeno)

III.5.7. Caracterización microestructural

El ajuste mediante el método Rietveld también ha permitido determinar el tamaño de cristalito y los parámetros de red de las distintas fases mediante la aproximación de la doble Voigt [168]. Como se muestra en la Tabla III.5.2, el tamaño de cristalito, es en todas las alúminas metaestables, nanométrico (<15nm), presentando un ligero incremento con la temperatura. En el caso del corindón, incluso en las muestras obtenidas a la menor temperatura, el tamaño de cristalito es muy superior (~60nm), llegando a doblarse (>150nm) a temperaturas superiores. Estas diferencias entre los tamaños de cristalito de los polimorfos metaestables frente al estable se pueden atribuir a la migración de átomos de aluminio de posiciones tetraédricas a octaédricas.

La Tabla III.5.3 recoge los parámetros de red de las distintas alúminas en función de las condiciones experimentales. No se observan cambios significativos en los parámetros cristalográficos con la temperatura, el tiempo y la atmósfera. Las

pequeñas diferencias observadas son atribuibles al error experimental que lleva asociado el método.

Tabla III.5.2.- Tamaño de cristalito (nm) en función de las condiciones de calcinación, calculado mediante la aproximación de la doble Voigt [168]

<i>Tamaño de cristalito (nm)</i>				
<i>Muestra</i>	<i>Gamma</i>	<i>Delta</i>	<i>Theta</i>	<i>Corindón</i>
B _H 500	2,5	-	-	-
B _H 600	3	-	-	-
B _H 850	4	6		-
B _H 1000	5	9	15	60
B _H 1300	6	10	10	55
B _H 1400 ₂	5	10	12	60
B _H 1400	-	10	12	60
B _H 1400 _N	6	11	12	70
B _H 1400 ₁₂	-	-	-	≥150
B _H 1500	-	-	-	≥150

En el caso de θ -Al₂O₃, los valores de los parámetros de red son similares a los calculados por *Willson et al.* [66]. Sin embargo, si se comparan los parámetros de red para α -Al₂O₃ con los que se indican en la ficha cristalográfica JCPDS 46-1212 ($a=4,758\text{\AA}$, $c=12,99\text{\AA}$) se observa que, aunque el valor c/a es similar en ambos casos ($c/a=2,730$), los valores obtenidos en esta Memoria, son ligeramente superiores. *Boumaza et al.* [231] relacionan estas diferencias con los cambios microestructurales que de manera frecuente acompañan a las transformaciones de fases.

El método Rietveld, permite además, la cuantificación de fases amorfas. Para ello se han comparados los difractogramas de las diferentes muestras con una muestra patrón de corindón medida bajo las mismas condiciones. Aplicando las correcciones indicadas en el capítulo II.2.1.2, se ha determinado una fracción en peso de fase amorfa del 15 al 20%. Esta fase amorfa tendría su origen en las impurezas,

especialmente fósforo y silicio, que contiene el residuo de aluminio utilizado para sintetizar boehmita por el procedimiento descrito en esta Memoria.

Tabla III.5.3.- Parámetros de red (Å) de alúminas en función de las condiciones de calcinación, calculadas a partir de los ajustes mediante el método Rietveld

<i>Parámetros de red</i>				
<i>Muestra</i>	<i>Gamma</i>	<i>Delta</i>	<i>Theta</i>	<i>Corindón</i>
B _H 500	a=7,923			
B _H 600	a=7,924			
B _H 850	a=7,918	a=5,6720 c=24,600		
B _H 1000	a=7,918	a=5,6720 c=24,729	a=11,817 b=2,9120 c=5,6210 β=103,8°	a=4,7650 c=13,004
B _H 1300	a=7,932	a=5,6590 c=24,833	a=11,830 b=2,9100 c=5,6160 β=103,6°	a=4,7660 c=13,008
B _H 1400 ₂	a=7,918	a=5,6710 c=24,893	a=11,821 b=2,9020 c=5,6170 β=103,6°	a=4,7650 c=13,007
B _H 1400	-	a=5,6480 c=24,600	a=11,740 b=2,8870 c=5,6320 β=104,0°	a=4,7660 c=13,008
B _H 1400 _N	a=7,920	a=5,6600 c=24,600	a=11,820 b=2,9100 c=5,6200 β=103,7°	a=4,7700 c=13,010
B _H 1400 ₁₂	-	-	-	a=4,7660 c=13,010
B _H 1500	-	-	-	a=4,7650 c=13,009

Como se ha demostrado con el trabajo presentado en esta memoria, con el residuo de aluminio (rAl) se puede obtener alúminas con características similares a las obtenidas a partir de precursores convencionales.

IV. CONCLUSIONES

Del trabajo desarrollado en esta Memoria, para optar al título de Doctor por la Universidad Complutense de Madrid, se deducen las siguientes conclusiones:

* El **residuo de aluminio** procedente de los sistemas de molienda de escorias, puede ser utilizado como **materia prima** para la obtención de **alúminas**, con características similares a las obtenidas a partir de materiales convencionales y/o comerciales, a pesar de la heterogeneidad composicional del residuo.

* El estudio del residuo de aluminio ha permitido determinar que su **peligrosidad** se centra en dos aspectos singulares:

- Su **característica pulverulenta**, constituido por partículas de granulometría muy fina ($<50 \mu\text{m}$), fácilmente inhalables, que puede alcanzar el sistema respiratorio.
- Su **composición química**, con elevados contenidos en aluminio metálico y nitruro de aluminio que pueden generar en contacto con la humedad ambiental alrededor de 388 y 46Nm^3 de **gases tóxicos** como el hidrógeno y amoníaco respectivamente.

* El procedimiento de síntesis utilizado, -un tratamiento hidrotermal vía sol-gel a baja temperatura-, permite:

- **Recuperar** el 90% del aluminio soluble contenido en el residuo, como materiales de valor añadido (boehmita, alúminas de transición, corindón).
- Obtener una tonelada de alúmina por cuatro toneladas de residuo mediante un proceso económico y medioambientalmente sostenible.
- Generar un único residuo sólido, que debido a su composición química es **inerte** y puede ser aprovechado en diferentes sectores industriales (cerámica, cemento, vidrio, etc.).

* El precursor de las alúminas, una **boehmita** de estequiometría $\text{AlOOH}\cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$, de carácter amorfo o nanocristalino, de muy baja porosidad y baja superficie específica, permite la obtención de alúminas de características morfológicas y texturales

similares debido, a que el proceso de deshidroxilación se lleva a cabo mediante una **transformación topotáctica**.

* La transformación de boehmita en **corindón**, se desarrolla a través de una secuencia de etapas que conllevan la formación de **alúminas metaestables**, cuyas estructuras evolucionan con la temperatura, produciéndose un **cambio de coordinación en el aluminio** de tetraédrica ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a octaédrica ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

* La **cuantificación de fases** (cristalinas y amorfas), en el complejo sistema de transformación de boehmita en corindón, en función de las condiciones de tiempo y temperatura de tratamiento y atmósfera empleados, ha sido posible por la utilización de herramientas de refinamiento de los perfiles de difracción como las que proporciona el método **Rietveld**.

* La fase metaestable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se forma, en las condiciones experimentales ensayadas, como fase única, a 500°C. Esta fase, se presenta como aglomerados de partículas delgadas de baja cristalinidad, tamaño de cristalito nanométrico (2,5nm) y una superficie específica de $97,07\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Este polimorfo se mantiene como fase única hasta 600°C, presentando una gran estabilidad ya que se sigue observando hasta 1300°C.

* La fase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, se identifica a 850°C, coexistiendo con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Permanece estable hasta 1400°C junto con corindón y la alúmina metaestable $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; manteniendo su morfología inicial, y aumentando el tamaño de cristalito con la temperatura.

* El polimorfo $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se empieza a formar a 1000°C, coexistiendo con las fases γ y δ . Permanece estable en las mismas condiciones que la fase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

* La transformación de las alúminas metaestables a corindón tiene lugar de forma gradual, y con diferencias en la evolución de los diferentes granos, dependiendo de

su **tamaño inicial**, de la **fase metaestable** de la que provengan (γ , θ , δ) y de **las primeras partículas** de α - Al_2O_3 , formadas a baja temperatura.

* De los resultados obtenidos en esta Memoria, se ha podido identificar en el intervalo de temperaturas de 1000 a 1300°C, una región en la que coexisten **cuatro polimorfos** de alúmina γ , δ , θ y α - Al_2O_3 , atribuyéndose la gran estabilidad de la fase γ - Al_2O_3 a la presencia de ciertas **impurezas** (Fe, Ca, Si y P) en el precursor boehmita, procedentes del residuo de aluminio, entre otros factores.

* La formación de corindón como fase cristalina única a partir del residuo de aluminio, vía formación de boehmita, requiere temperaturas $\geq 1400^\circ\text{C}$ y tiempos de calcinación prolongados, debido a la **elevada estabilidad** de las **alúminas de transición**. La presencia de atmósferas deficientes en oxígeno, durante el proceso de calcinación, retrasa la completa transformación de las fases metaestables.

* La fase α - Al_2O_3 presenta una **microestructura** uniforme formada por aglomerados bien cohesionados, constituidos por placas hexagonales características del corindón y un tamaño de cristalito superior a 150nm.

* Puede, finalmente concluirse que, como se ha demostrado en esta Memoria, es posible **revalorizar** un **residuo peligroso**, cuyo destino habitual es un vertedero de seguridad, (lo que lleva asociado un coste extra de tratamiento), como **materia prima**, es decir se contribuye al ahorro de recursos naturales mediante el aprovechamiento de materiales secundarios, que podrían ser catalogados como “**Fin de condición de residuo**” de acuerdo con las últimas directivas europeas.

V. BIBLIOGRAFÍA

-
-
- [1]- Mineralogy Database. <http://www.webmineral.com>
- [2]- International Aluminium Institute. <http://www.world-aluminium.org>
- [3]- B.H. Tan, R. Hsein, H. Khoo, “An LCA study of a primary aluminium supply chain”. *Journal of cleaner production*, **13**, 607-618, (2005).
- [4]- B. Geza, S. Malcolm, “Exposures in the alumina and primary aluminium industry: an historical review”. *The Annals of Occupational Hygiene*, **1**, 173-189, (1998).
- [5]- S. Christoph, “Red mud disposal”. Handbook of Aluminium Recycling, 18pp. (2006).
- [6]- Sludge-hit hungarian villagers demand compensation, Atlanta Journal Constitution (2010).
- [7]- European Aluminium Association. <http://www.alueurope.eu/qa-on-the-situation-in-hungary-post-bauxite-residue-area-failure>.
- [8]- A. López-Delgado, H. Tayibi, “Can hazardous waste become a raw material?. The case study of an aluminium residue: a review”. *Waste Management and Research*, **30**, 474-484, (2012).
- [9]- H. Tayibi, “Tratamiento de los polvos procedentes de la Metalurgia Secundaria del Aluminio”, Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, España, 183pp. (2004).
- [10]- H. Gripenberg, J. Lodón, O. Falk, F. Niedermair, “New tools for melting of secondary aluminium in rotary furnaces”. *Aluminium*, **78**, 642-646, (2002).
- [11]- P.E. Tsakiridis, P. Oustadakis, S. Agatzini-Leonardou, “Aluminium recovery during black dross hydrothermal treatment”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**, 23-32, (2013).
- [12]- Environmental Protection Agency, US EPA, Definition of hazardous waste. Federal Register, 40 CFR, Part. 261. 3 (1980).
- [13]- European waste catalogue and hazardous waste list. Environmental Protection Agency, Ireland (2002). <http://www.epa.ie>

- [14]- Directiva del Consejo 91/689/CEE, de 12 de diciembre de 1991, relativa a residuos peligrosos. <http://www.prtr-can.unican.es/Legislacion/Directiva%2091.689.CEE.pdf>
- [15]- Directiva Europea 99/31/CE, de 26 de abril 1999, para el “Vertido de Residuos”, [Diario Oficial L298 de 25.11.2000].
<http://europa.eu/legislationsummaries/environment/wastemanagement/l21208es.htm>
- [16]- Council Directive 99/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste entered into force on 16.07.1999. The deadline for implementation of the legislation in the Member States 16.07.2001. <http://ec.europa.eu/environment/waste/landfillindex.htm>
- [17]- IPPC Reference document on best available techniques in non ferrous metals industries, Technological Studies. Ed. Directorate-General Joint Research Centre. Seville, Spain, July (1999).
- [18]- F.A. López-Gómez, A. López-Delgado, “Procedimiento de estabilización / compactación de polvos de aluminio”. Patente ES2197797B1, (2004).
- [19]- A. López-Delgado, H. Tayibi, F.A López, “Treatments of aluminium dust: a hazardous residue from secondary aluminium industry”. In “Hazardous Materials Research”, Nova Science Publishers, New York, USA, 1-52pp. (2007).
- [20]- M. Olper, T. Corsini, P. Fracchia, “Process and plant for the processing of slag from aluminium scrap and waste melting, recovery of components thereof and treatment of gasses generated”. Patente EP0379245, (1990).
- [21]- R.D. Lindsay, “Process for treatment of reactive fines”. Patente US5613996, (1995).
- [22] A. López-Delgado, H. Tayibi, F.J. Alguacil, F.A. López, “A hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as a new raw material for calcium aluminate glasses”. *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 180-186, (2009).
- [23]- N. Unlu, M.G. Drouet, “Comparison of salt-free aluminium dross treatment processes”. *Resources Conservation and Recycling*, **36**, 61-72, (2002).
- [24]- M.G. Drouet, M. Handfield, J. Meunier, C.B. Laflamme, “Dross treatment in a rotary arc furnace with graphite electrode”. *Jom*, **46**, 26-27, (1994).

- [25]- M. Ridderbusch, B. Jaroni, A. Arnold, B. Friedrich, "From oxide residues of Al-slag treatment to SiAl-master alloys via carbothermic reduction". In: 5th European Metallurgical Conference (EMC), Innsbruck, Austria, 173-188pp. (2009).
- [26]- F.A. López, M.C. Peña, A. López-Delgado, "Hydrolysis and Heat Treatment of Aluminium Dust". *Journal of the Air and Waste Management Association*, **51**, 903-912, (2001).
- [27]- F.A. López, J. Medina, A. Gutiérrez, H. Tayibi, C. Peña, A. López-Delgado, "Treatment of aluminium dust by aqueous dissolution". *Revista de Metalurgia*, **40**, 389-394, (2004).
- [28]- E. David, J. Kopac, "Hydrolysis of aluminium dross material to achieve zero hazardous waste". *Journal of Hazardous Materials*, **209**, 501-509, (2012).
- [29]- M.C. Shinzato, I.G. Braz, L.F. Wu, "Composition of solid waste generated by the tertiary aluminum recycling industry". In: 28th International Conference on Solid Waste Technology and Management. Philadelphia. Pa, USA. 474-480pp. (2013).
- [30]- H.K. Park, H. Lee, E.P. Yoon, "Process for Recycling Wastes Aluminum Dross". U.S. Patent 6.296.817.B1, (2001).
- [31]- J.W. Pickens, M.D. Waite, "Recovery of products from non-metallic products derived from aluminum dross". WO Patent 44615, (1999).
- [32]- A. Miskufova, M. Petranikova, M. Kovacs, J. Briancin, T. Havlik, D. Orac, "Leaching of aluminium dross in alkaline solution". In: Global Growth of Non-ferrous Metals Production, Proceeding GDMB, Clauthal-Zellerfeld, Austria, 1339-1350pp. (2009).
- [33]- J. Mukhopadhyay, Y.V. Ramana, U. Singh, "Extraction of value added products form aluminium dross material to achieve zero waste". *Light Metals TMS*, 1209-1212, (2005).
- [34]- A.M. Amer, "Extracting aluminum from dross tailings". *Jom*, **54**, 72-75, (2002).
- [35]- L. Gonzalo-Delgado, "Obtención y caracterización de bohemitita a partir de un residuo peligroso de la industria de aluminio". Diploma de Estudios Avanzados, Universidad Complutense de Madrid, 57pp. (2008).

digital.csic.es/bitstream/10261/6195/1/Bohemita.pdf

[36]- L. Gonzalo-Delgado, A. López-Delgado, F.A. López, F.J. Alguacil, S. López Andrés, “Recycling of hazardous waste from tertiary aluminium industry in a value-added material”. *Waste Management and Research*, **29**, 127-134, (2011).

[37]- Directiva 2008/98/CE, 19 de noviembre de 2008, del parlamento europeo y del consejo sobre los residuos y por la que se derogan determinadas directivas. Diario oficial de la unión europea.

<http://europa.eu/legislationsummaries/environment/wastemanagement/ev0010fr.htm>.

[38]- B.C. Lippens, “Structure and texture of aluminas”. Thèse doctorale, Delft, Pays-Bas, 179pp. (1961).

[39]- I. Levin, D. Brandon, “Metastable Alumina Polymorphs: “Crystal Structures and Transition Sequences”. *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 1995-2012, (1998).

[40]- L. Favaro, A. Boumaza, P. Roy, J. Ledion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, A.M Huntz, R. Tetot, “Experimental and ab initio infrared study of X-, κ - and α -aluminas formed from gibbsite”. *Journal Solid State Chemistry*, **183**, 901-908, (2010).

[41]- J.H Gary, G.E Handwerk, “Refino de petróleo”. Vols.:1 -1º Edición. Editorial Reverté S.A. España, 402pp. (1980).

[42]- P.A. Thornton, V.J. Colangelo Prentice, “Ciencia de materiales para ingeniería”. Edición: Prentice-Hall Hispanoamérica, México, 715pp. (1987).

[43]- Instituto Tecnológico Metalmecánico (AIMME). [http:// www.aimme.com](http://www.aimme.com)

[44]- N.R Rodool, “Industrial painting principales and practices”. Edition: Hitchcock Publishing Co., USA, 106-110pp. (1997).

[45]- J.W. McLean, T.H. Hughes, “The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides”. *British Dental Journal*, **119**, 251-267, (1965).

[46]- R. Murayano, “Teeth Whitener”. US Patent & Trade Mark Office. No. 5,122,365, (1992).

- [47]- J. Smith, H. James, "Papermaking Process". US patent & Trade mark office, No. 5,221,435, (1993).
- [48]- A. Lippman, R.F. Seberite, "Process for the production of aluminium chloride and related Products". UP. Patent & Trade Mark Office. No 5,122,923, (1978).
- [49]- L Smrcok, V. Langer, J. Krestan, " γ -alumina: a single-crystal X-ray diffraction study". *Acta Crystallographica*, **91**, 317-320, (1935).
- [50]- Y. Repelin, E. Husson, "Etudes structurales d'alumines de transition. I- Alumines gamma et delta". *Materials Research Bulletin*, **25**, 611-621, (1990).
- [51]- E. Husson, Y. Repelin, "Structural studies of transition aluminas. Theta alumina". *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, **33**, 1223-1231, (1996).
- [52]- G.W. Brindley, "The Reaction Series, Gibbsite x-Alumina k-Alumina Corundum". *The American Mineralogist*, **46**, 1187- 1190, (1961).
- [53]- P. Liu, J. Skogsmo, "Space-Group Determination and Structure Model for k-Al₂O₃ by Convergent-Beam Electron Diffraction (CBED)". *Acta Crystallographica*, Sec. B **47**, 425-33, (1991).
- [54]- J.F. Le Page, "Applied Heterogeneous Catalysis: design, manufacture, use of solid catalysts". Édition: Technip, Paris, 515pp. (1987).
- [55]- J.T. Richardson, "Principles of Catalyst Development". Edition: Plenum Press, London, 288pp. (1989).
- [56]- S. Carre, N.S. Gnep, R. Revel, P. Magnoux, "Characterization of the acid-base properties of transition aluminas by model reaction". *Applied Catalysis*, **348**, 71-78, (2008).
- [57]- P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.L. Le Loarer, J.P. Jolivet, C. Froidfond, "Controle morphologique de nanoparticules de boehmite". In Handbook of Porous Solids, Vol. 3 (Eds.: F. Schüth, K. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1591-1676 pp. (2002).

- [58]- X. Krokidis, P. Raybaud, A.E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen and H. Toulhoat, "Theoretical study of the dehydration process of boehmite to gamma-alumina". *Journal of Physical Chemistry, B* **105**, 5121-5130. (2001).
- [59]- V. Saraswati, G.V.N. Rao, "X-ray diffraction in γ -alumina whiskers". *Journal of Crystal Growth*, **83**, 606–609, (1987).
- [60]- M.V. Glazoff, J.W. Novak,jr, "Nanostructured γ -alumina from amorphous precursors". In: 18th North American Catalysis Society Meeting, Cancun, Mexico. (2003).
- [61]- A.J. Dan'ko, M.A. Rom, N.S. Sidelnikova, S.V. Nizhankovskiy, A.T. Budnikov, L.A. Grin', Kh.Sh-o. Kaltaev, "Transformation of the corundum structure upon high-temperature reduction". *Crystallography Reports*, **53**, 1112-1118, (2008).
- [62]- R.S. Zhou, R.L. Snyder, "Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ , and transition aluminas". *Acta Crystallographica*, **B47**, 617-630, (1991).
- [63]- M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen and H. Toulhoat, "Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces". *Journal of Catalysis*, **226**, 54-68, (2004).
- [64]- A.R. Ferreira, M.J.F. Martins, E. Konstantinova, R.B. Capaz, W.F. Souza, S.Sh.X. Chiaro, A.A. Leitão, "Direct comparison between two γ -alumina structural models by DFT calculation". *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 1105–1111, (2011).
- [65]- R. Tertian, D. Papée, "Thermal and hydrothermal transformations of alumina". *Journal de Chimie Physique*, **55**, 341-353, (1958).
- [66]- S.J. Wilson, J.D.C.M. Connell, "Kinetic study of the system γ -AlOOH/Al₂O₃". *Journal of Solid State Chemistry*, **34**, 315-322, (1980).
- [67]- H. Yanagida, G. Yamaguchi, "Thermal effect on the lattices of γ - and η -aluminium oxide". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **37**, 1229–1230, (1964).
- [68]- T. Sato, "Thermal decomposition of aluminium hydroxides". *Journal of Thermal Analysis*, **32**, 61-70, (1987).

- [69]- G.O. Fridthjof, "The growth of patterned ceramic thin films from polymer precursor solutions". Ph.D. Thesis University of Groningen, the Netherlands. 137pp. (2004). <http://dissertations.ub.rug.nl/faculties/science/2004/o.f.goebel/>
- [70]- K. Shirasuka, H. Yanagida, G.Y. Yogyo Kyokaishi, "The preparation of eta alumina and its structure". *Journal of the Ceramic Association of Japan*, **84**, 610-613, (1976).
- [71]- D.B. Tilley, R.A. Eggleton, "The natural occurrence of eta-alumina (η -Al₂O₃) in bauxite". *Clays and Clay Mineralogy*, **44**, 658-664, (1996).
- [72]- D.S. Maciver, H. H. Tobin, R. T. Bart, "Catalytic aluminas I. Surface chemistry of eta and gamma". *Journal of Catalysis*, **2**, 485-497, (1963).
- [73]- B. Lippens, J.H. Boer, "Study of Phase Transformation during Calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction". *Acta crystallographica*, **17**, 1312-1321, (1964).
- [74]- V. Jayaram, G.C. Levi, "The structure of δ -alumina evolved from the melt and the $\gamma \rightarrow \delta$ transformation". *Acta Metallurgica*, **37**, 569-578, (1989).
- [75]- A.M. Lejus, "La Formation à Haute Température de Spinelles non Stoechiométriques et de Phases Dérivées". *Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaire*, **1**, 53-95, (1964).
- [76]- J.E. Bonevich, L.B. Marks. "The sintering behavior of ultrafine alumina particles". *Journal of Materials Research*, **7**, 1489-1500, (1992).
- [77]- H.P. Rooksby, C.J.M. Rooimans, "The formation and structure of delta-alumina". *Clay Mineral*, **4**, 234-238, (1961).
- [78]- I. Levin, D.G. Brandon, Th. Gemming, "Some Metastable Polymorphs and Transient Stages of Transformation in Alumina". *Physica Status Solidi (a)*, **166**, 197-218, (1998).
- [79]- G. Yamaguchi, I. Yasui, W.C. Chiu, "A new method of preparing θ -alumina and the interpretation of its X-ray powder diffraction pattern and electron diffraction pattern". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **43**, 2487-2491, (1970).

- [80]- S.H. Cai, S.N. Rashkeev, S.T. Pantelides, K. Sohlberg, “Phase transformation mechanism between γ - and α -alumina”. *Physical Review*, B **67**, 224-104, (2003).
- [81]- B.W. Chang, J.P. Chou, M.F. Luo. “Adsorption and diffusion of an Au atom and dimer on a θ -Al₂O₃ (001) surface”. *Surface Science*, **605**, 1122–1128, (2011).
- [82]- P. Nortier, M. Soustelle, “Alumina Carriers for Automotive Pollution Control”. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **30**, 275-300, (1987).
- [83]- A.B. Stiles, “Catalyst supports and supported catalysts, theoretical and applied”. Edition: Butterworths, Boston, 270pp. (1987).
- [84]- H.C. Stumpf, A.S. Russell, J.W. Newsome, C.M. Tucker, “Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates - Reaction with 44% Technical Acid”. *Industrial and Engineering Chemistry*, **42**, 1398-1403, (1950).
- [85]- H. Saalfeld, “The structures of gibbsite and of the intermediate products of its dehydration”. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, **95**, 1-87, (1960).
- [86]- K. Wefers, C. Misra, “Oxides and Hydroxides of Aluminum”. Alcoa Technical Paper No. 19. Alcoa Laboratories, Pittsburgh, PA, (1987).
- [87]- L. Smrcok, V. Langer, M. Halvarsson, S. Rупpi, “A new Rietveld refinement of α -Al₂O₃”. *Zeitschrift für Kristallographie*, **216**, 409-412, (2001).
- [88]- D.R. Askeland, “The Science and Engineering of Materials”. Edition: PWS Publishing Company, Boston. 868pp. (1994).
- [89]- Instituto Nacional de Ciencia Industrial Avanzada y Tecnología de Kansai, AIST, Japón. <https://staff.aist.go.jp/nomura-k/common/STRUCIMAGES/>
- [90]- C. Klein, C.S. Hurlbut, “Manual of mineralogy”. (after James D. Dana, 21st). Edition: John Wiley & Sons, New York. 681pp. (1999).
- [91]- C. Sikalidis, “Advances in ceramics-synthesis and characterization, processing and specific applications”. Edition: In Tech, Croatia. 520pp. (2011).
- [92]- D. R. Lide, “CRC Handbook of chemistry and physics”. Edition: CRC Press LLC New York . 2660pp. (2003).

- [93]- K. Davis, "Material Review: Alumina (Al_2O_3)". *School of Doctoral Studies (European Union) Journal*, **2**, 109-114, (2010).
- [94]- J.F. Shackelford, R.H. Doremus, "Ceramics and glass materials, structure, properties and processing". Edition: Springer, New York. 209pp. (2008).
- [95]- Informes del instituto geológico y minero de España (IGME), "Bauxita", 109-113pp. <http://www.igme.es/internet/PanoramaMinero/Historico/1987/bauxita.pdf>
- [96]- J. García Guinea, J. Martínez Frías, "Recursos minerales de España". Edition: Consejo superior de investigaciones científicas. Madrid. 1448pp. (1992).
- [97]- Sandatlas (2013). <http://www.sandatlas.org/2013/02/bauxite>.
- [98]- Recursos minerales de Venezuela, "Bauxita". (2008). <http://recursosminerosvzla.galeon.com/bauxita.html>
- [99]- U.S. Geological survey, mineral commodity summaries, January (2012). <http://www.usgs.gov/>
- [100]- S. S. Hayrapetyan, L. G. Mangasaryan, M. R. Tovmasyan, H. G. Khachatryan, "Precipitation of aluminum hydroxide from sodium aluminate, by treatment with formalin, and preparation of aluminum oxide". *Acta Chromatography*, **16**, 192-203, (2006).
- [101]- S. Music, D. Dragevic, S. Popovic, and N. Vdovic, "Mater. chemical and microstructural properties of Al-oxide phases obtained from AlCl_3 solutions in alkaline". *Materials Chemistry and Physics*, **59**, 12-19, (1999).
- [102]- V.K. Singh, R.K. Shina, "Preparation of alumina by a combined precipitation and gelation process". *Materials Letters*, **18**, 201-206, (1994).
- [103]- N. Idrissi-Kandri, A. Ayrál, Ch. Guizard, H. El Ghadraoui, L. Cot, "Synthesis, characterization and first application of new alumina hydrosols". *Materials Letters*, **40**, 52-59, (1999).
- [104]- S. Music, D. Dragevic, S. Popovic, "Formation of boehmite via precipitation from aqueous solutions". *Materials Letters*, **24**, 59-64, (1995).

- [105]- S. Goldberg, J.A. Davis, J.D. Hem, "The Surface Chemistry of Aluminum Oxides and Hydroxides". In: "the environmental chemistry of aluminium". Edition: G. Sposito, Florida, 272-318 pp. (1989).
- [106]- G. G. Christoph, C. E. Corbato, A. Hofmann, R. T. Tettenhorst, "The crystal structure of boehmite". *Clays and Clay Minerals*, **27**, 81-86, (1979).
- [107]- C.E. Corbato, R.T. Tettenhorst, G.G. Christoph, "Structure refinement of deuterated boehmite". *Clays and Clay Minerals*, **33**, 71-75, (1985).
- [108]- R.J. Hill, "Crystal structure refinement and electron density distribution in diasporite". *Physics Chemistry Minerals*, **5**, 179-200, (1979).
- [109]- H. Saalfeld and H. Wedde, "Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al(OH)₃". *Zeitschrift für Kristallographie*, **139**, 129-135, (1974).
- [110]- J.L. Bersillow, D.W. Brown, F. Fiessinger, J.D. Hem, "studies of hydroxyaluminum complexes in aqueous solutions". *Journal of Research of the U. S. Geological Survey*, **6**, 325-337, (1978).
- [111]- H.J. Bosmans, "Unit cell and crystal structure of nordstrandite, Al(OH)₃". *Acta Crystallographica*, **B26**, 649-652, (1970).
- [112]- G. Yamaguchi, M. Okumiya, "Refinement of the structure of tohdite 5Al₂O₃.H₂O". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **42**, 2247-2249 (1969).
- [113]- G.Y. Chao, J. Baker, A. P. Sabina, A. C. Roberts, "Doyleite, a new polymorph of Al(OH)₃, and its relationship to bayerite, gibbsite and nordstrandite". *Canadian Mineralogist*, **23**, 21-28, (1985).
- [114]- Th.G. Sahama, M. Lehtinen, P. Rehtijärvi, "Natural boehmite single crystals from ceylon". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **39**, 171-174, (1973).
- [115]- S. Dutch, "Lepidocrocite and Boehmite Structure". Natural and Applied Sciences, University of Wisconsin - Green Bay. <http://www.uwgb.edu>
- [116]- P. Raybaud, M. Digne, R. Iftimie, W. Wellens, P. Euzen, H. Toulhoat, "Morphology and surface properties of boehmite (γ-AlOOH): A density functional theory study". *Journal of Catalysis*, **201**, 236-246, (2001).

- [117]- K. Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, A. Yasumori, T. Tsukada, "Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite". *Journal of Colloid and Interface Science*, **253**, 308-314 (2002).
- [118]- Y. Liu, D. Ma, X. Han, X. Bao, W. Frandsen, D. Wang, D. Su, "Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina". *Materials Letters*, **62**, 1297-1301, (2008).
- [119]- S. Brühne, S. Gottlieb, W. Assmus, E. Alig, M.U. Schmidt, "Atomic Structure Analysis of Nanocrystalline Boehmite AlO(OH)". *Crystal Growth and Design*, **8**, 489-493, (2008).
- [120]- Y. Li, J. Liu, Z. Jia, "Morphological control and photodegradation behavior of rutile TiO₂ prepared by a low-temperature process". *Materials Letters*, **60**, 1753-1757, (2006).
- [121]- D. Mishra, S. Anand, R.K. Pand, R.P. Das, "Statistical optimization of conditions for the hydrothermal precipitation of boehmite". *Hydrometallurgy*, **58**, 169-174, (2000).
- [122]- D. Mishra, S. Anand, R.K. Panda, R.P. Das, "Hydrothermal preparation and characterization of boehmites". *Materials Letters*, **42**, 38-45, (2000).
- [123]- H. Hongwei, X. Yi, Y. Quing, G. Qixum, T. Chenrong, "Preparation and characterization of γ -AlOOH nanotubes and nanorods". *Nanotechnology*, **16**, 741-745, (2005).
- [124]- J. A. Kittrick, "Soil minerals in the Al₂O₃ SiO₂-H₂O system and a theory of their formation". *Clays and Clay Minerals*, **17**, 157-167, (1969).
- [125]- T. Theye, C. Chopin, K.D. Grevel, y E. Ockenga, "The assemblage diasporite + quartz in metamorphic rocks: a petrological, experimental and thermodynamic study". *Journal of Metamorphic Geology*, **15**, 17-28, (1997).
- [126]- A. Feenstra, B. Wunder, "The dehydration of diasporite to corundite in nature and experiment". *Geology*, **30**, 119-122, (2002).
- [127]- J.L. Palandri, M.H. Reed, "Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: serpentization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 1115-1133, (2004).

- [128]- B.R. Frost, J.S. Beard, "On silica activity and serpentinization". *Journal of Petrology*, **48**, 1351-1368, (2007).
- [129]- A. Friedrich, E. Haussühl, R. Boehler, W. Morgenroth, E.A. Juarez-Arellano, B. Winkler, "Single-crystal structure refinement of diaspore at 50 GPa". *American Mineralogist*, **92**, 1640–1644, (2007).
- [130]- N.N. Greenwood, A. Earnshaw, "Chemistry of Elements". Edition: Elsevier Ltd, Butterworth and Heinemann, Woburn, 1173pp. (1997).
- [131]- H.W. Van Der Marel, H. Beutelspacher, "Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures". Edition: Elsevier, Amsterdam, 396 pp (1976).
- [132]- Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J.E. Sueiras, "Several factors affecting faster rates of gibbsite formation". *Chemistry of Materials*, **11**, 123-129, (1999).
- [133]- R.F. Giese, "Hydroxyl orientations in gibbsite and bayerite". *Acta Crystallographica*, **B32**, 1719-1723, (1976).
- [134]- R.E. Grim, "Clay Mineralogy". Edition: McGraw-Hill, New York, 596pp. (1968).
- [135]- S. Gross, L. Heller, "A natural occurrence of bayerite". *Mineralogical Magazine*, **32**, 723-724, (1963).
- [136]- A. K. Karamalidis, D.A. Dzombak, "Surface Complexation Modeling: Gibbsite". Editor J. Willey & Sons, New Jersey, 294 pp. (2010).
- [137]- F. Zigan, W. Joswig, N. Burger, "Die Wasserstoff positionen in Bayerit, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ". *Zeitschrift für Kristallographie*, **148**, 255-273, (1978).
- [138]- JT. Kloprogge, LV. Duong, BJ. Wood, RL. Frost, "XPS study of the major minerals in bauxite: Gibbsite, bayerite and (pseudo-) boehmita". *Journal of Colloid and Interface Science*, **296**, 572-576, (2006).
- [139]- A. F. Wells, (versión española) por J. Gálvez Flores y G. López López; revisada por V. Iranzo Rubio, "Química inorgánica estructural". Edition: Reverte, Spain, 1154pp. (1978).

- [140]- R.A. Van Nordstrand, W.P. Hettinger, C.D. Keith, "A new aluminium trihydrate". *Nature*, **177**, 713-714 (1956).
- [141]- H. Saalfeld, O. Jarchow, "Die Kristalstruktur von Norstrandit. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ". *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, **109**, 185-191, (1968).
- [142]- F. Chung, "Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing. Method for quantitative multicomponent analysis". *Journal Applied Crystallography*, **7**, 519-525, (1974).
- [143]- F. Chung, "Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic. Principle of X-ray diffraction analysis of mixture". *Journal Applied Crystallography*, **7**, 526-531, (1974).
- [144]- C.R. Hubbard, E.H. Evans, "The reference intensity ratio, I/I_c , for computer simulated powder patterns". *Journal Applied Crystallography*, **9**, 169-174, (1976).
- [145]- H.M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *Journal Applied Crystallography*, **2**, 65-71, (1969).
- [146]- D.B. Wiles, R. A. Young, "A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns". *Journal Applied Crystallography*, **14**, 149-151, (1981).
- [147]- R.J. Hill, "Rietveld refinement round robin. I. analysis of standard X-ray and neutron data for PbSO_4 ". *Journal Applied Crystallography*, **25**, 589-610, (1992).
- [148]- R.A. Young, "The rietveld method". International union of crystallography. Edition: Oxford University Press: Oxford, 289pp. (1993).
- [149]- L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines". *Journal Applied Crystallography*, **32**, 36-50, (1999).
- [150]- H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-ray diffraction procedures: For polycrystalline and amorphous materials". Edition: John Wiley and Sons, New York, 992pp. (1974).
- [151]- B.E. Warren, "X-ray diffraction", Edition: Addison-Wesley Pub., USA, 381pp. (1969).

- [152]- R.E. Dinnebier, "Powder diffraction. Theory and practice". Edition: RSC Publishing, Cambridge, 605pp. (2008).
- [153]- V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, "Crystal structure refinement", in "Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials". Edition: Springer, New York, 599-701pp. (2005).
- [154]- R.A. Youn, D.I. Wiles, "Profile shape functions in rietveld refinements". *Journal Applied. Crystallography*, **15**, 430-438, (1982).
- [155]- G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, "Choice of collimator for a crystal spectrometer for neutron diffraction". *Journal Nuclear Instruments Methods*, **3**, 223-228, (1958).
- [156]- R.J. Hill, C. J. Howard, "Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method". *Journal Applied Crystallography*, **20**, 467-474, (1987).
- [157]- G. Will, "Powder Diffraction: The rietveld method and the two-stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data". Berlin: Springer, 234 pp. (2006).
- [158]- Y.E. Jansen, W. Schafer y G. Will, "R values in analysis of powder diffraction data using rietveld refinement". *Journal Applied Crystallography*, **27**, 492-496, (1994).
- [159]- D.L. Bish, S.A. Howard, "Quantitative phase analysis using the Rietveld method". *Journal Applied Crystallography*, **21**, 86-91, (1988).
- [160]- L. Lutterotti, P. Scardi, P. Maistrelli, "Simultaneous structure and size-strain refinement by the Rietveld method". *Journal Applied Crystallography*, **23**, 246-252, (1990).
- [161]- R. C. Jones, C. J. Babcock, and W.B. Knowlton, "Estimation of the total amorphous content of Hawai'i soils by the rietveld method", *Soil A Science Society of American Journal*, **64**, 1100-1108, (2000).
- [162]- A.G. De La Torre, S. Bruque, M.A.G. Aranda, "Rietveld quantitative amorphous content analysis". *Journal Applied Crystallography*, **34**, 196-202, (2001).

- [163]- I. Madsen, N. Scarlett, “in Powder Diffraction, Theory and Practice”, Edition: The royal society of chemistry, RSC Publishing, Cambridge, 582 pp. (2008).
- [164]- S.A. Howard, R.L. Snyder, “The use of direct convolution products in profile and pattern fitting algorithms. I. Development of algorithms”. *Journal Applied Crystallography*, **22**, 238-243, (1989).
- [165]- R.W. Cheary, A.A. Coelho, J.P. Cline, “Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers”. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **109**, 1-25, (2004).
- [166]- G. Kimmel, D. Dayan, “X-ray diffraction broadening effects in materials characterization in Defect and microstructure analysis by diffraction”. *IUCr Monographs on Crystallography*, **10**, 698–727, (1999).
- [167]- D. Balzar, “Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis, in defect and microstructure analysis from diffraction”. International Union of Crystallography, 94-126pp. (1999).
- [168]- E. J. Mittemeijer, U. Welzel, “The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain”. *Zeitschrift für Kristallographie*, **223**, 552–560, (2008).
- [169]- S. Music, D. Dragecivic, S. Popovic, N. Vdovic, “Microstructural properties of boehmite formed under hydrothermal conditions”. *Materials Science and Engineering*, B **52**, 145-153, (1998).
- [170]- G.C. Bye and J.G. Robinson, “Crystallization processes in aluminium hydroxide Gels”. *Colloid and Polymer Science*, **198**, 53-60, (1964).
- [171]- H.J. Kim, H.C. Lee, C.H. Rhee, S.H. Chung, H.C. Lee, K.H. Lee, J.S. Lee, “Alumina Nanotubes Containing Lithium of High Ion Mobility”. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 13354-13355, (2003).
- [172]- S. Ram, “Infrared spectral study of molecular vibrations in amorphous, nanocrystalline and AlO(OH) center dot alpha H₂O bulk crystals”. *Infrared Physics and Technologies*, **42**, 547–560, (2001).
- [173]- A. Boumaza, L. Favaro, J. Ledion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, P. Berthet, A.M. Huntz, P. Royc, R. Tetot, “Transition alumina phases induced by heat

treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study”. *Journal of Solid State Chemistry*, **182**, 1171-1176, (2009).

[174]- R.A. Nyquist, C.L. Putzig, M.A. Lengers, “Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts”. Edition: Academic Press, San Diego, USA, 495pp. (1997).

[175]- K. Nakamoto, “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”. Edition: John Wiley & Sons, Inc. New York, 387pp. (1997).

[176] - H.W. Marel, H. Beutelspacher, “Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures”. Edition: Elsevier Scientific Pub., Amsterdam, 404pp. (1976).

[177]- M. Faraldos, C. Goberna, “Técnicas de análisis y caracterización de materiales”. CSIC, 1024pp. (2011). <http://libros.csic.es>

[178]- P. Alphonse, M. Courty, “Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmita”. *Thermochimica Acta*, **425**, 75-89, (2005).

[179]- T. Tsukada, H. Seqawa, A. Yasumori, K. Okada. “Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina”. *Journal of Materials Chemistry*, **9**, 549-553, (1999).

[180]- M. Azar, P. Palmero, M. Lombardi, V. Garnier, L. Montanaro, G. Fantozzi, J. Chevalier, “Effect of inicial perticle packing on the sintering of nanostructured transition alumina”. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 1121-1128, (2008).

[181]- X. Bokhimi, J.A. Toledo-Antonio, M.L. Guzman-Castillo, B. Mar-Mar, F. Hernández-Beltran, J. Navarrete, “Dependence of boehmite thermal evolution on its atom bond lengths and crystallite size”. *Journal of Solid State Chemistry*, **161**, 319-326, (2001).

[182]- M. Nguéfac, A.F. Popa, S. Rossignol, C. Kappenstein, “Preparation of alumina through a sol-gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite”. *Physical Chemistry*, **19**, 4279-4289, (2003).

- [183]- P. Burtin, J.P. Brunelle, M. Pijolat, M. Soustelle, "Influence of surface-area and additives on the thermal-stability of transition alumina. Catalyst Supports 1. Kinetic data". *Applied Catalysis*, **34**, 225-238, (1987).
- [184]- A. López-Delgado, L. Fillali, J. A. Jiménez, S. López-Andrés, "Synthesis of α -alumina from a less common raw material". *Journal of Sol-Gel science and Technology*, **64**, 162-169, (2012).
- [185]- M.I. Martin, M.E. Rabanal, L.S. Gomez, J.M. Torralba, O. Milosevic, "Microstructural and morphological analysis of nanostructured alumina particles synthesized at low temperature via aerosol route". *Journal European Ceramic Society*, **28**, 2487-2494, (2008).
- [186]- M.I. Martin, L.S. Gomez, O. Milosevic, M.E. Rabanal, "Nanostructured alumina particles synthesized by the spray pyrolysis method: microstructural and morphological analyses". *Ceramics International*, **36**, 767-772, (2010).
- [187]- C. Liu, Y. Liu, Q. Ma, H. He, "Mesoporous transition alumina with uniform pore structure synthesized by alumisol spray pyrolysis". *Chemical Engineering Journal*, **163**, 133-142, (2010).
- [188]- I. Levin, D. Brandon, "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences". *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 1995-2012, (1998).
- [189]- N. Freymy, V. Maurice, P. Marcus, "X-ray photoelectron spectroscopy study of thin oxide layers formed on (001)-oriented β -NiAl single-crystal surfaces". *Surface and Interface Analysis*, **34**, 519-523 (2002).
- [190]- P. Colomban, "structure of oxide gels and glasses by IR and Raman scattering: I. Aluminas". *Journal Materials Science*, **24**, 3002-3010, (1989).
- [191]- S. Soled, " γ -Al₂O₃ viewed as a defect oxyhydroxide". *Journal of Catalysis*, **81**, 252-257, (1983).
- [192]- S.J. Wilson, "The dehydration of boehmita, γ -AlOOH, to γ -Al₂O₃". *Journal of Solid State Chemistry*, **30**, 247-255, (1979).

- [193]- A. Tonejc, A.M. Tonejc, D. Bagović, “Comparison of the transformation sequence from γ -AlOOH (boehmite) to α -Al₂O₃ (corundum) induced by heating and by ball milling”. *Materials Science and Engineering, A*, **181-182**, 1227-1231 (1994).
- [194]- G.K. Priya, P. Padmaja, K.G.K. Warriar, A.D. Damodaran, G. Aruldhas, “Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy”. *Journal of Materials Science Letters*, **16**, 1584-1587, (1997).
- [195]- R. Rinaldi, U. Schuchardt, “On the paradox of transition metal-free alumina catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide”. *Journal of Catalysis*, **236**, 335-345, (2005).
- [196]- J.M. Saniger, “AL-O Infrared vibrational frequencies of gamma-alumina”. *Materials Letters*, **22**, 109-113, (1995).
- [197]- P. H. Colomban, “Raman study of the formation of transition alumina single crystal from protonic β/β' aluminas”. *Journal of Materials Science Letters*, **7**, 1324-1326, (1988).
- [198]- K.A. Wickersheim, G.K. Korpi, “Interpretation of the infrared spectrum of boehmite”. *Journal of Materials Science Letters*, **42**, 579-583, (1965).
- [199]- J J. Fripiat, H J. Bosmans, P.G. Rouxhet, “Proton mobility in solids. I. Hydrogenic vibration modes and proton de localization in boehmite”. *Journal of Physical Chemistry*, **71**, 1097-1111, (1967).
- [200]- C. Mo, Z. Yuan, L. Zhang, C. Xie, “Infrared absorption spectra of nano-alumina”. *Journal Nanostructured Materials*. **2**, 47-54, (1993).
- [201]- Z. Lodziana, K. Parlinski, “Dynamical stability of the alpha and theta phases of alumina”. *Physical Review, B* **67**, 174106 (2003).
- [202]- W. Gu, M. Shen, X. chang, Y. Wang, J. Wang, “Gelification rocess to prepare phosphate modified alumina: Study on structure and surface properties”. *Journal of Alloys and Compounds*, **441**, 311-316, (2007).
- [203] P. Souza-Santos, H. Souza-Santos, SP Toledo, “Standard transition aluminas. Electron microscopy studies”. *Materials Research*, **3**, 104-114, (2000).

- [204]- K.S.W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid Systems with special reference to the determination of surface area and porosity". International Union of Pure and Applied Chemistry, 866pp. (1982).
- [205] - S. J. Wilson, J.D.C. McConnell, M.H. Stacey, "Energetics of formation of lamellar porous microstructures in γ -Al₂O₃". *Journal Materials Science*, **15**, 3081-3090, (1980).
- [206]- S.Y. Hosseini, M.R. Khosravi Nikou, "Investigation the effect of temperature and weight hourly space velocity in dimethyl ether synthesis from methanol over he nano-sized acidic gamma- alumina catalyst". *Journal American Science*, **8**, 235-239, (2012).
- [207]- J.A. Jiménez, L. Fillali, S. López-Andrés, I.Padilla, A. López-Delgado. "Characterization of the aluminas formed during the thermal decomposition of boehmite by the Rietveld refinement method". *Journal Applied Ceramic Technology*, DOI:10.1111/ijac.12283 (2014).
- [208] G.C. Bye, G.T. Simpkin, "Influence of Cr and Fe on Formation of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃". *Journal of the American Ceramic Society*, **57**, 367-371, (1974).
- [209]- S. López-Andrés, L. Fillali, J.A. Jiménez, H. Tayibi, I. Padilla and A. López-Delgado. "Synthesis of alumina based on industrial waste material. Wast: Solutions, treatments and opportunities". 1st International Conference. September 12th – 14th 2011. Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.
- [210]- S.M. Kim, Y.J. Lee, K.W. Jun, J.Y. Park, and H.S. Potdar, "Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmita". *Materials Chemistry and Physics*, **104**, 56-61, (2007).
- [211]- J.C. Downing, K.P. Goodboy, "En alumina chemicals: science and technology handbook". Edition: the American Ceramic Society Inc., Estherville, Ohio. 273-281pp. (1990).
- [212]- I. Hart, D. LeRoy, "Alumina chemicals: Science and technology handbook". Edition: Wiley-American Ceramic Society, 617pp. (1990).
- [213]- K.A Matori, L.C Wah, M. Hashim, I. Ismail, M.H.M Zaid, "Phase Transformations of α -Alumina Made from Waste Aluminum via a Precipitation Technique". *International Journal of Molecular Sciences*, **13**, 16812-16821, (2012).

- [214]- S.S. Hasmaliza, Rahayu, "Alumina nanoparticle synthesise through sol-gel isopropoxide system". Proceeding of APT2007 Beijing, (2007).
- [215]- R. Novakovic, B. Korthaus, "Advanced ceramics for use in highly oxidizing / corrosive environment". Edition: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland 225pp. (2001).
- [216]- H.L. Wen, Y.Y. Chen, FS, Yen, CY. Huang, "Size characterization of θ - and α -Al₂O₃ crystallites during phase transformation". *Nanostructured Materials*, **11**, 89-101, (1999).
- [217]- W. Zeng, L. Gao, L. Gui, J. Guo, "Sintering kinetics of α -Al₂O₃ powder". *Ceramics International*, **25**, 723-726, (1999).
- [218]- Z. Y. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, "High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of Al(OH)₃". *Journal American of Ceramic Society*, **84**, 485-491, (2001).
- [219]- XH. Wang, GZ. Lu, Y. Guo, YS. Wang, YL Guo, "Preparation of high thermal-stabile alumina by reverse microemulsion method". *Materials Chemistry and Physics*, **90**, 225-229, (2005).
- [220]- V. Jayaraman, G. Periaswami, TRN. Kutty, "Influence of the preparative conditions on the precursor phases formed during the synthesis of beta-alumina by the wet chemical gel to crystallite conversions". *Materials Chemistry and Physics*, **52**, 46-53, (1998).
- [221]- C. Legros, C. Carry, B. Bowen, H. Hofmann, "Sintering of a transition alumina: effects of phase transformation, powder characteristics and thermal cycle". *Journal of the European. Ceramic. Society*, **19**, 1967-1978, (1999).
- [222]- C. Legros, C. Carry, S. Lartigue-Korinek, P. Bowen, "Phase transformation and densification of nanostructured alumina. Effect of seeding and doping". *Defect and Diffusion Forum*, **237-240**, 665-670, (2005).
- [223]- S. Wu, L.C. De Jonghe, "Sintering of nanophase gamma-Al₂O₃ powder". *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 2207-2211, (1996).

-
-
- [224]- F.S. Yen, J.L. Chang, P.C. Yu, “Relationships between DTA and DIL characteristics of nano-sized alumina powders during θ - to α -phase transformation”. *Journal of Crystal Growth*, **246**, 90-98, (2002).
- [225]- F.S. Yen, M.Y. Wang, J.L. Chang, “Temperature reduction of θ - to α - phase transformation induced by high-pressure pretreatments of nano-sized alumina powders derived from boehmite”. *Journal of Crystal Growth*, **236**, 197-209, (2002).
- [226]- A.V. Kiselev, “Adsorption Properties of Hydrophobic Surfaces”. *Journal Colloid and Interface Science*, **28**, 430-442, (1968).
- [227]- Z. R. Ismagilov, R. A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, “New technology for production of spherical alumina supports for fluidized bed combustion”. *Catalysis Today*, **47**, 51-71, (1999).
- [228]- H. Sawada, “Residual electron density study of α -aluminum oxide through refinement of experimental atomic scattering factors”. *Material Research Bulletin*, **29**, 127-133, (1994).
- [229]- T. Ban, K. Okada, “Structure refinement of mullite by the Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition”. *Journal of American Ceramic Society*, **75**, 227-230, (1992).
- [230]- D Levy, A Pavese, M Hanfland, “Synthetic MgAl_2O_4 (spinel) at high-pressure conditions (0.0001-30 GPa): A synchrotron X-ray powder diffraction study”. *American Mineralogist*, **88**, 93-98, (2003).
- [231]- A. Boumaza, A. Djelloul, and F. Guerrab, “Specific signatures of α -alumina powders prepared by calcination of boehmite or gibbsite”. *Powder Technology*, **201**, 177–180, (2010).

ANEXOS

ANEXO A. Datos cristalográficos iniciales de las distintas fases cristalinas utilizadas en los ajustes por el método Rietveld

*Boehmita: [106]

Grupo espacial: Cmc_m

Parámetros de red: a=2,868Å, b=12,214Å, c=3,694Å

Volumen de la celda unidad: 129,4Å³

Nº de fórmulas por celda unidad: Z=4

Coordenadas atómicas

Sitio	Wycko	Simetr	x	y	z	Átomo	Occ
OH	4c	m2m	0	0,080	1/4	O	1
O	4c	m2m	0	0,286	1/4	O	1
Al	4c	m2m	0	0,683	1/4	Al	1

*γ-Alúmina: [70]

Grupo espacial Fd $\bar{3}$ m:2

Parámetros de red: a=7,906Å

Volumen de la celda unidad: 494,2Å³

Unidades formulares por celda Unidad: Z=8

Coordenadas atómicas

Sitio	Wyckoff	Simetría	x	y	z	Átomo	Occ
Al _{4p}	48f	2.mm	0,375	1/8	1/8	Al	0,09061
O	32e	.3m	0,245	0,245	0,245	O	1
Al ₆	16d	$\bar{3}$ m	1/2	1/2	1/2	Al	0,5641
Al _{6p}	16c	$\bar{3}$ m	0	0	0	Al	0,3087
Al ₄	8a	$\bar{4}$ 3m	1/8	1/8	1/8	Al	0,6591

*** δ -Alúmina:** [50]Grupo espacial: $P\bar{4}m2$ Parámetros de red: $a=5,599\text{Å}$, $c=23,657\text{Å}$ Volumen de la celda unidad: $741,6\text{Å}^3$ Unidades formulares por celda unidad: $Z=12$ **Coordenadas atómicas**

Sitio	Wyck	Simetría	x	y	z	Átomo	occ
O2	4k	.m.	0,20490	1/2	0,20137	O	1
O4	4k	.m.	0,21783	1/2	0,87407	O	1
Al2p	4k	.m.	0,22922	1/2	0,95200	Al	0,833
O1	4k	.m.	0,23109	1/2	0,37119	O	1
Al1p	4k	.m.	0,23923	1/2	0,28520	Al	0,833
Al3p	4k	.m.	0,23960	1/2	0,63192	Al	0,833
O3	4k	.m.	0,24048	1/2	0,03994	O	1
O5	4k	.m.	0,25632	1/2	0,71443	O	1
O6	4k	.m.	0,26194	1/2	0,55209	O	1
O12	4j	.m.	0,22452	0	0,53943	O	1
O10	4j	.m.	0,22450	0	0,86724	O	1
Al5p	4j	.m.	0,22780	0	0,12956	Al	0,833
O8	4j	.m.	0,22925	0	0,20833	O	1
Al4p	4j	.m.	0,23114	0	0,45235	Al	0,833
Al6p	4j	.m.	0,23966	0	0,79101	Al	0,833
O9	4j	.m.	0,24850	0	0,04310	O	1
O11	4j	.m.	0,26000	0	0,71	O	1
O7	4j	.m.	0,26681	0	0,37500	O	1
Al5	2g	2mm.	0	1/2	0,08995	Al	1
Al6	2g	2mm.	0	1/2	0,41896	Al	1
Al4	2g	2mm.	0	1/2	0,75495	Al	1
Al3	2f	2mm.	1/2	1/2	0,16667	Al	1
Al7	2e	2mm.	0	0	0,33333	Al	1
Al1	1c	$\bar{4}m2$	1/2	1/2	1/2	Al	1
Al2	1a	$\bar{4}m2$	0	0	0	Al	1

*** θ -Alúmina:** [62]

Grupo espacial: C12/m1

Parámetros de red: a=11,854Å, b=2,904Å, c=6,1023Å, $\beta=103,83^\circ$ Volumen de la celda unidad: 187,9Å³

Unidades formulares por celda unidad: Z=4

Coordenadas atómicas

Sitio	Wyck	Simetría	x	y	z	Átomo	occ
Al2	4i	m	0,08340	0	0,29270	Al	0,92
O3	4i	m	0,16110	0	0,59840	O	0,8
O1	4i	m	0,17280	0	0,07270	O	1
Al1	4i	m	0,34050	0	0,18350	Al	0,9
O2	4i	m	0,50500	0	0,24740	O	0,93

*** α -Alúmina:** [230]Grupo espacial: R $\bar{3}c$

Parámetros de red: a=4,715Å, c=12,8494Å

Volumen de la celda unidad: 247,39Å³

Unidades formulares por celda unidad: Z=6

Coordenadas atómicas

Sitio	Wyck	Simetría	x	y	z	Átomo	occ
O	18e	.2	0,30600	0	1/4	O	1
Al	12c	3.	0	0	0,14800	Al	1

***Mullita:** [231]

Grupo espacial: Pbam

Parámetros de red: $a=7,5459\text{Å}$, $c=2,8835\text{Å}$,Volumen de la celda unidad: $167,4\text{Å}^3$ Unidades formulares por celda unidad: $Z=2$ **Coordenadas atómicas**

Sitio	Wyck	Simetría	x	y	z	Átomo	occ
O(2)	4h	..m	0,37270	0,22060	1/2	O	1
O(4)	4g	..m	0,05820	0,05220	0	O	0,131
O(1)	4g	..m	0,14250	0,42270	0	O	1
Al(2)	4g	..m	0,23960	0,20730	0	Al	0,131
T1	4g	..m	0,35130	0,34110	0	Al	0,504
						Si	0,365
Al(1)	2d	..2/m	0	0	1/2	Al	1
O3	2a	..2/m	0	0	0	O	0,607

***Espinela:** [232]Grupo espacial: $Fd\bar{3}m$ Parámetros de red: $a=8,093$ Volumen de la celda unidad: 530Å^3 Unidades formulares por celda unidad: $Z=8$ **Coordenadas atómicas**

Sitio	Wyck	Simetría	x	y	z	Átomo	occ
O	32e	3m	0,23735	0,23735	0,23735	O	1
Al	16c	$\bar{3}m$	0	0	0	Mg	0,105
						Al	0,895
Mg	8b	$\bar{4}3m$	3/8	3/8	3/8	Mg	0,79
						Al	0,21

ANEXO B. Índice de Tablas

Tabla	Título	Pags.
I.1.1.	Principales minerales con alto porcentaje en aluminio	3
I.2.1.	Características cristalográficas de diferentes alúminas	15
I.2.2.	Propiedades físicas, mecánicas, eléctricas, térmicas y químicas del corindón	26
I.3.1.	Producción de bauxita en 2010 y 2011 y reservas totales en miles de toneladas	30
I.3.2.	Producción de alúmina en 2010	31
I.3.3.	Características cristalográficas de hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio	35
II.3.1.	Nomenclatura de identificación de muestras	74
III.1.1	Análisis semicuantitativo de fases de rAl por método de Chung	80
III.1.2.	Composición química de rAl (% en peso)	82
III.1.3.	Posible distribución de los elementos en diferentes compuestos	83
III.1.4.	Microanálisis EDAX de las zonas marcadas en la Fig. III.1.3	85
III.2.1.	Angulo de Bragg (2θ), espaciado reticular d (Å), intensidad absoluta (I_0), anchura a media altura (FWHM) e índices hkl de B_H	89
III.2.2.	Constantes cristalográficas de B_H	89
III.2.3.	Asignación de bandas del espectro FTIR (cm^{-1}) de B_H y comparación con datos bibliográficos	91
III.2.4.	Análisis químico de elementos mayores y menores mediante FRX de B_H	93
III.2.5.	Análisis químico de trazas mediante FRX de B_H	94
III.2.6.	Análisis TG/ATD de B_H	102
III.3.1.	Angulo de Bragg (2θ), distancia interplanar d (Å) y FWHM de B_H calcinada a 250°C	106
III.3.2.	Angulo de Bragg (2θ), espaciado reticular d (Å) y FWHM de B_H calcinada a 500 y 600°C	107
III.3.3.	Asignación de bandas de los espectros FTIR de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita entre 250-1000°C	112
III.3.4.	FRX de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita entre 250-1000°C	114

III.3.5.	Tamaño de granos (μm) de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita entre 250-1000°C	115
III.3.6.	Superficie específica S_{BET} , volumen y diámetro de poro de B_{H} , $B_{\text{H}500}$ y $B_{\text{H}600}$	125
III.3.7.	Valores singulares d_{50} y d_{90} de la distribución granulométrica de la boehmita y las dos muestras calcinadas a 500 y 600 °C	127
III.4.1.	Condiciones experimentales del tratamiento térmico de boehmita para la obtención de corindón	130
III.4.2.	Espaciado reticular $d(\text{Å})$ y índices hkl de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida en aire durante 7 horas a 1300, 1400 y 1500°C	132
III.4.3.	Asignación de bandas de los espectros FTIR de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita entre 1300 y 1500°C, comparados con datos bibliográficos	140
III.4.4.	Resultados de FRX de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita entre 1300 y 1500°C durante 7h en atmósfera de aire	141
III.4.5.	Resultados de FRX de elementos traza de las muestras obtenidas por calcinación de boehmita entre 1300 y 1500°C durante 7h en atmósfera de aire	142
III.4.6.	Tamaño máximo y mínimo de partícula (μm)	143
III.4.7.	Superficie específica BET, Volumen y Diámetro de poro de $B_{\text{H}1300}$, $B_{\text{H}1400}$ y $B_{\text{H}1500}$	155
III.4.8.	Valores singulares d_{50} y d_{90} de la distribución granulométrica de $B_{\text{H}1300}$, $B_{\text{H}1400}$ y $B_{\text{H}1500}$	156
III.5.1.	Fracciones en peso de fases cristalinas en las diferentes muestras obtenidas por calcinación de B_{H} , calculadas a partir del ajuste de sus correspondientes difractogramas por el método Rietveld	171
III.5.2.	Tamaño de cristalito (nm) en función de las condiciones de calcinación, calculado mediante la aproximación de la doble Voigt	174
III.5.3.	Parámetros de red (Å) de alúminas en función de las condiciones de calcinación, calculadas a partir de los ajustes mediante el método Rietveld	175

ANEXO C. Índice de Figuras

Figura	Título	Pag.
I.1.1.	<i>Balsa de “lodos rojos” del accidente de la fábrica de alúmina de Hungría</i>	5
I.1.2.	<i>Aspecto de chatarra de aluminio, y chatarra prensada para su utilización como materia prima de la industria secundaria</i>	6
I.1.3.	<i>Algunos aspectos de una planta de metalurgia secundaria: parque de chatarras (a), horno de fusión (b), colada del horno (c) y lingotes de aluminio (d)</i>	7
I.1.4.	<i>Algunos aspectos de una instalación terciaria de aluminio: patio de escorias (a), molino (b), sistema de captación de finos (ciclón y filtro de mangas) (c) y parque de almacenamiento de los finos (d)</i>	8
I.2.1.	<i>Transformación topotáctica de boehmita a γ-alúmina</i>	16
I.2.2.	<i>Proyección tridimensional de la estructura de γ-Al_2O_3 y de los planos (100) y (110)</i>	17
I.2.3.	<i>Estructura de γ alúmina según Dan’ko et al.</i>	17
I.2.4.	<i>Modelos estructurales de γ-alúmina: a) modelo espinela. b) modelo “no espinela”</i>	18
I.2.5.	<i>Estructura 3D de η-Al_2O_3</i>	19
I.2.6.	<i>Proyección en el plano (010) de la estructura de δ-Al_2O_3</i>	20
I.2.7.	<i>Estructura de 3D de δ-Al_2O_3</i>	21
I.2.8.	<i>Estructura de θ-Al_2O_3</i>	22
I.2.9.	<i>Estructura 3D de θ-Al_2O_3</i>	22
I.2.10.	<i>Distribución de Al tetraédrico y vacantes en las dos primeras capas κ-Al_2O_3</i>	23
I.2.11.	<i>Estructura 3D de κ-Al_2O_3</i>	24
I.2.12.	<i>Distribución de Al octaédrico y vacantes en α-Al_2O_3</i>	25
I.2.13.	<i>Estructura 3D de α-Al_2O_3</i>	25
I.3.1.	<i>Yacimiento de bauxitas kársticas del Cejo de la Grieta en la Sierra de Ponce (Zarzadilla de Totana, Murcia)</i>	29
I.3.2.	<i>Bauxita kárstica de los Urales (Rusia)</i>	29
I.3.3.	<i>Ejemplar de bauxita laterítica de Venezuela</i>	29
I.3.4.	<i>Proceso Bayer para la obtención de alúmina</i>	33
I.3.5.	<i>Diagrama PT del sistema Al_2O_3-H_2O</i>	34
I.3.6.	<i>Estructura de boehmita, γ-$AlOOH$</i>	37

I.3.7.	<i>Estructura de diásporo, α-AlOOH</i>	39
I.3.8.	<i>Estructura de gibsita, γ-Al(OH)₃</i>	40
I.3.9.	<i>Estructura de Bayerita, α-Al(OH)₃</i>	41
I.3.10.	<i>Estructura de Nordstrandita, Al(OH)₃</i>	42
I.3.11.	<i>Estructura de la Tohdita, 5Al₂O₃·H₂O</i>	43
I.3.12.	<i>Estructura de la Doyleita, Al(OH)₃</i>	44
II.1.1.	<i>Residuo de aluminio (rAl)</i>	49
II.1.2.	<i>Proceso de toma de muestra representativa</i>	49
II.1.3.	<i>Divisor de muestra (CENIM, CSIC)</i>	50
II.2.1.	<i>Difractómetro de rayos X modelo SIEMENS D5000 (CENIM, CSIC)</i>	51
II.2.2.	<i>Espectrómetro de Fluorescencia de rayos X (CAI Difracción de rayos X, UCM)</i>	62
II.2.3.	<i>Destilador Automático Kjendhal (CENIM, CSIC)</i>	63
II.2.4.	<i>Horno de inducción (CENIM, CSIC)</i>	63
II.2.5.	<i>Espectrómetro de Absorción Atómica (CENIM, CSIC)</i>	64
II.2.6.	<i>Espectrometro FTIR (CENIM, CSIC)</i>	64
II.2.7.	<i>Microscopio electrónico de barrido JEOL- JSM 6400 (CAI de Microscopía Electrónica, UCM)</i>	65
II.2.8.	<i>Microscopio electrónico de transmisión JEOL- JEM 2100 (CAI de Microscopía Electrónica, UCM)</i>	66
II.2.9.	<i>Equipo de análisis térmico simultáneo, TA Instrument modelo SDT-Q 600 (CAI de Técnicas Geológicas, UCM)</i>	67
II.2.10.	<i>Difractómetro láser SYPATEC HELOS 12LA (IETCC, CSIC)</i>	68
II.2.11.	<i>Equipo determinación S_{BET} Micromeritics Modelo ASAP 2010 (IETCC, CSIC)</i>	68
II.3.1.	<i>Sólido insoluble obtenido en la digestión ácida del rAl</i>	69
II.3.2.	<i>Curva de hidrólisis de la alcalinización de la solución de Al³⁺</i>	70
II.3.3.	<i>Proceso de gelificación de la solución de Al³⁺</i>	71
II.3.4.	<i>Gel de boehmita obtenido mediante filtración a presión</i>	71
II.3.5.	<i>Molino de bolas. FRISTSCH mod. Pulverisette 6 (CENIM, CSIC)</i>	72
II.3.6.	<i>Aspecto macroscópico del precursor de alúminas: boehmita</i>	72
II.3.7.	<i>Mufla Thermoconcept HT0417(CENIM, CSIC)</i>	73
II.3.8.	<i>Rampas de calentamiento para la obtención de alúminas de transición</i>	73
II.3.9.	<i>Rampas de calentamiento para la obtención de alúmina estable</i>	74
II.3.10.	<i>Esquema de obtención de alúminas a partir de rAl</i>	75

III.1.1.	<i>Diagrama de DRX del rAl con la identificación de fases cristalinas</i>	80
III.1.2.	<i>Imagen MEB del residuo de aluminio a 500 aumentos</i>	84
III.1.3.	<i>Micrografía MEB de rAl ($\times 2 \cdot 10^3$) y espectros EDAX en las zonas 1, 2 y 4</i>	85
III.1.4.	<i>Micrografía MEB de rAl ($\times 4 \cdot 10^3$), espectros EDAX y microanálisis de las zonas 1 y 2</i>	86
III.1.5.	<i>Micrografía MEB de rAl ($\times 4 \cdot 10^3$), espectro EDAX y microanálisis promedio de las zonas 1 y 2</i>	86
III.1.6.	<i>Micrografía MEB de rAl ($\times 5 \cdot 10^3$), espectro EDAX y microanálisis promedio de las zonas 1 y 2</i>	87
III.2.1.	<i>Difractograma de B_H con asignación de índices (hkl)</i>	88
III.2.2.	<i>Espectro FTIR de B_H</i>	90
III.2.3.	<i>Imágenes MEB y microanálisis EDAX de la muestra B_H ($\times 1000$, $\times 5000$ y $\times 10000$)</i>	95
III.2.4.	<i>Micrografía MEB de la muestra B_H ($\times 7 \cdot 10^4$)</i>	96
III.2.5.	<i>Micrografía MET ($\times 4 \cdot 10^5$) y difracción de electrones de B_H</i>	97
III.2.6.	<i>Isotermas de adsorción-desorción de B_H</i>	98
III.2.7.	<i>Curva de distribución de volumen de poro de B_H</i>	98
III.2.8.	<i>Curvas de distribución granulométrica acumulativa y de densidad de distribución de B_H</i>	99
III.2.9.	<i>Curvas TG, DrTG y ATD de B_H</i>	100
III.3.1.	<i>DRX de B_H inicial y calcinada a 250, 500, 600, 850 y 1000°C</i>	105
III.3.2.	<i>Comparación del diagrama de DRX de la muestra calcinada a 500°C con la ficha cristalográfica de la alúmina γ (JCPDS 29-0063)</i>	106
III.3.3.	<i>Comparación del diagrama de DRX de la muestra calcinada a 850°C con las fichas cristalográficas de las alúminas γ (JCPDS 29-0063) y δ (JCPDS 01-088-1609)</i>	108
III.3.4.	<i>Comparación del diagrama de DRX de B_H1000 con las fichas cristalográficas de las alúminas γ (JCPDS 29-0063), δ (JCPDS 01-088-1609), θ (JCPDS 23-1009), y α (JCPDS 46-1212).</i>	109
III.3.5.	<i>Espectros FTIR de alúminas de transición obtenidas por calcinación de boehmita B_H a las diferentes temperaturas estudiadas</i>	111
III.3.6.	<i>Micrografías MEB ($\times 1000$) de B_H inicial (a), B_H250 (b), B_H500 (c), B_H600 (d), B_H850 (e) y B_H1000 (f)</i>	116
III.3.7.	<i>Micrografías MEB ($\times 5000$) de detalles de granos de las muestras B_H Inicial (a), B_H250 (b), B_H500(c), B_H600 (d), B_H850 (e) y B_H1000 (f)</i>	117

III.3.8.	<i>Micrografías MET de la muestra B_H250 a diferentes magnificaciones: (a) x10⁵ y (b) x5·10⁵. (c) DE y (d) EDAX</i>	118
III.3.9.	<i>Micrografías MET de la muestra B_H500 a diferentes magnificaciones: (a) x10⁵ y (b) x5·10⁵. (c) DE y (d) EDAX</i>	119
III.3.10.	<i>Micrografías MET de la muestra B_H600 a diferentes magnificaciones: ((a) x4·10⁴ y (b) x4·10⁵; (c) DE y (d) EDAX</i>	120
III.3.11.	<i>Micrografías MET de la muestra B_H850 a diferentes magnificaciones: (a) x6·10⁴ y (b) x5·10⁵; (c) DE y (d) EDAX</i>	121
III.3.12.	<i>(a) Micrografías MET de la muestra B_H1000 a 20.000 aumentos. (b) DE y (d) EDAX</i>	122
III.3.13.	<i>(a) Micrografías MET de otra zona de la muestra B_H1000 a 80.000 aumentos. (b) DE y (d) EDAX</i>	123
III.3.14.	<i>Isotermas de adsorción-desorción de las muestras B_H500, B_H600 y B_H</i>	124
III.3.15.	<i>Curvas de distribución de volumen de poro de B_H500, B_H600 y B_H</i>	125
III.3.16.	<i>Curvas granulométricas de la distribución de tamaño de partícula de las muestras: B_H500, B_H600 y B_H</i>	127
III.4.1.	<i>Difractogramas del precursor calcinado durante 7h a: a) 1300 (B_H1300), b) 1400 (B_H1400) y c) 1500°C (B_H1500)</i>	131
III.4.2.	<i>Comparación de los diagramas de DRX de las muestras calcinadas durante 7 h a 1300, 1400 y 1500°C con las fichas cristalográficas de las alúminas γ (JCPDS 29-0063), δ (JCPDS 01-088-1609), θ (JCPDS 23-1009), y α (JCPDS 46-1212), y espinela (JCPDS 82-2424)</i>	133
III.4.3.	<i>DRX del precursor calcinado durante 7h a 1400°C, en: nitrógeno, b) aire</i>	134
III.4.4.	<i>Comparación del diagrama de DRX de las muestras calcinadas durante 7h a 1400 en aire y bajo atmósfera de nitrógeno, con las fichas cristalográficas de las alúminas γ (JCPDS 29-0063), δ (JCPDS 01-088-1609), θ (JCPDS 23-1009), y α (JCPDS 46-1212)</i>	134
III.4.5.	<i>DRX del precursor calcinado durante 7h a 1400°C, en: a) 2h, b)7h y c) 12h</i>	135
III.4.6.	<i>Comparación del diagrama de DRX de las muestras calcinadas a 1400°C durante 2, 7 y 12h con las fichas cristalográficas de las alúminas γ (JCPDS 29-0063), δ (JCPDS 01-088-1609), θ (JCPDS 23-1009), y α (JCPDS 46-1212), mullita (JCPDS-02-0428) y espinela (JCPDS 82-2424)</i>	136
III.4.7.	<i>FTIR del precursor calcinado durante 7h a 1300, 1400 y 1500°C</i>	137

III.4.8.	<i>FTIR del precursor calcinado durante 7h a 1400°C, en nitrógeno y aire</i>	138
III.4.9.	<i>FTIR del precursor calcinado en aire a 1400°C durante 2, 7 y 12 horas</i>	139
III.4.10.	<i>Micrografías de las muestras de boehmita calcinadas durante 7 h (x1000): a) 1300°C, b) 1400°C y c) 1500°C</i>	144
III.4.11.	<i>Micrografías de las muestras de boehmita calcinadas a 1400°C (x1000): (a) 2h, b) 7h y c) 12h</i>	144
III.4.12.	<i>Micrografías de las muestras de boehmita calcinadas durante 7h (x10.000): a) 1300°C b) 1400°C y c) 1500°C</i>	145
III.4.13.	<i>Micrografías de las muestras de boehmita calcinadas a 1400°C (x10.000): a) 2h, b) 7h y c) 12h</i>	145
III.4.14.	<i>Micrografía MET de B_H1300 (x 6·10⁴) y DE de las zonas señaladas</i>	146
III.4.15.	<i>Micrografía MET de la muestra B_H1400₂. a) (x4·10⁴) y DE de la zona señalada y b) (x5·10⁵)</i>	148
III.4.16.	<i>Micrografía MET de B_H1400 a) (x6·10⁴) y DE de la zona señalada, b) (x5·10⁵)</i>	149
III.4.17.	<i>Micrografía MET de la muestra B_H1400₁₂ (x1,5·10³) y DE</i>	150
III.4.18.	<i>Micrografía MET de B_H1500 (x1,5·10³), y DE de la zona señalada. Imagen de alta resolución (x3·10⁵)</i>	151
III.4.19.	<i>Mecanismo de reorganización de partículas propuesto por Legros et al., durante la transformación de fase entre γ a α-Al₂O₃</i>	152
III.4.20.	<i>Isotermas de adsorción-desorción de B_H1300, B_H1400 y B_H1500</i>	154
III.4.21.	<i>Curvas de distribución de volumen de poro frente al diámetro de las muestras B_H1300, B_H1400 y B_H1500</i>	154
III.4.22.	<i>Curvas granulométricas de distribución de tamaño de partícula de las muestras B_H1300, B_H1400 y B_H1500</i>	156
III.5.1.	<i>Perfil de difracción experimental de B_H, calculado a partir del método Rietveld y diferencia entre ambos perfiles</i>	160
III.5.2.	<i>Perfil de difracción experimental, calculado a partir del método Rietveld y diferencia entre ambos perfiles de B_H calcinada durante 7h a: a) 500°C y b) 600°C</i>	161
III.5.3.	<i>Perfil de difracción experimental, calculado a partir del método Rietveld y diferencia entre ambos perfiles de B_H calcinada durante 7h a 850°C. a) Ajuste con γ-Al₂O₃ y b) Ajuste con γ-Al₂O₃ + δ-Al₂O₃</i>	163
III.5.4.	<i>Perfil de difracción experimental, calculado a partir del método Rietveld y diferencia entre ambos perfiles de B_H calcinada durante 7</i>	165

	<i>h a: a) 1000°C y b) 1300°C</i>	
III.5.5.	<i>Perfil de difracción experimental, calculado a partir del método Rietveld y diferencia entre ambos perfiles de B_H calcinada durante 1400°C en atmósfera de aire: a) 2h, b) 7h y c) 12h</i>	168
III.5.6.	<i>Perfil de difracción experimental, calculado a partir del método Rietveld y diferencia entre ambos perfiles de B_H calcinada durante 7h a 1400°C en atmósfera de N₂</i>	169
III.4.7.	<i>Perfil de difracción experimental, calculado a partir del método Rietveld y diferencia entre ambos perfiles de B_H calcinada durante 7h a 1500°C en atmósfera de aire</i>	170
III.5.8.	<i>Cuantificación de polimorfos obtenidos en función de la temperatura de calcinación en atmósfera de aire y a t=7h</i>	172
III.5.9.	<i>Cuantificación de polimorfos obtenidos a 1400°C durante 7h, en función del tiempo de tratamiento (2, 7, 12h)</i>	172
III.5.10.	<i>Cuantificación de polimorfos obtenidos por calcinación a 1400°C durante 7h en función de la atmósfera empleada (aire, nitrógeno)</i>	173

