

---

---

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $\alpha$ -ALÚMINA NANOMETRICA

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOMETRIC $\alpha$ -ALUMINA

---

---

*Carlos Guillermo Paucar Álvarez<sup>1</sup>, Paola Andrea Villegas Bolaños<sup>2</sup> & Claudia Patricia García García<sup>3</sup>*

*1. Doctorado en Ciencias, Escuela de Química*

*2. Magíster en Ciencias Químicas*

*3. Doctorado en Ciencias, Escuela de Física*

*Laboratorio de Cerámicos y Vítreos, Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín*

*cgpaucar@unal.edu.co*

Recibido para evaluación: 6 de Septiembre de 2010 / Aceptación: 4 de Octubre de 2010 / Recibida versión final: 8 de Octubre de 2010

### RESUMEN

Partículas nanométricas de alúmina fueron sintetizadas mediante rutas de química coloidal, partiendo de hidróxido de aluminio, ácido fórmico y etanol como solvente. Se evaluó el efecto del medio de reacción, el tiempo de maduración, el modificador superficial y la presencia de semillas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se determinó que la combinación de un pH de  $2,40 \pm 1$ , y la presencia de semillas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asistidas con modificadores superficiales permiten obtener partículas nanométricas más pequeñas, las cuales se aglomeran en forma de xerogel después del tratamiento térmico de sinterización. Según la microscopía electrónica de transmisión TEM, la alúmina sintetizada presentó tamaños de partícula del orden de 7,5 nm a 200 nm, y se generaron tamaños secundarios de 2 mm como resultado de la sinterización a 1200 °C, según se observó en la microscopía electrónica de barrido SEM. Siguiendo las transformaciones estructurales del material sintetizado con la temperatura, mediante espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X se determinó la presencia de  $\alpha$ -alúmina a partir de los 1000°C, verificándose que es una ruta de síntesis tipo bohemita, la cual es útil para obtener  $\alpha$ -alúmina nanométrica. El potencial uso del material sinterizado fue valorado mediante propiedades mecánicas, para lo cual se encontró en la alúmina nanométrica sinterizada una resistencia a la flexión 2,6 veces superior que la proporcionó una muestra de alúmina micrométrica de aplicación en cerámica dental.

**PALABRAS CLAVES:** Nanopartículas,  $\alpha$ -alúmina, química coloidal, resistencia a la flexión.

### ABSTRACT

Alumina particles were synthesized by colloidal chemical using aluminum hydroxide, formic acid and ethanol as solvent. The effect of the reaction medium, ripening time, surface modifier and the presence of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seeds were evaluated. A pH of  $2.4 \pm 1$  and the presence of seeds of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> assisted by surface modifier produced smaller nanoparticles, which were agglomerated in the form of xerogel after sintering heat treatment. Synthesized particle size was in the order of 7,5 nm to 200 nm according to transmission electron microscopy TEM, and generated secondary particle size in the order of 2 mm after sintering at 1200 °C, as seen in scanning electron microscopy SEM. Following the structural changes of the material synthesized with temperature, infrared spectroscopy and X-ray diffraction indicated the presence of  $\alpha$ -alumina from the 1000 °C, verifying that the Boehmite synthesis route is useful for obtaining  $\alpha$ -alumina nanoscale particles. The potential use of the sintered material was assessed by its resistance to bending, and it was found that the sintered nanoalumina was 2.6 times higher in flexural strength than provided by micrometric alumina used for dental ceramics

**KEY WORDS:** Nanometric alumina, colloidal method, flexural strength, nanomaterials

## 1. INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de ampliar el campo de uso de los materiales hacia la escala nanométrica, se han planteado diversos estudios en la síntesis de nanopartículas inorgánicas para aplicaciones químicas, bioquímicas, ópticas, mecánicas, eléctricas y magnéticas, aprovechando la alta reactividad y gran área superficial generada por estas partículas. En el caso de la alúmina se han estudiado métodos de síntesis coloidal, que involucran procesos hidrotermales (Sharma, Varadan et al., 2003), procedimientos sol-gel y métodos de precipitación controlada (MPC) (Cobo et al., 2003) que consiguen sintetizar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a menor temperatura y determinar la morfología y tamaño de partículas bajo condiciones de reacción específicas.

En este estudio se desarrolla la síntesis de alúmina a partir de la formación de formiato de aluminio en medio ácido que es posteriormente calcinado para formar la fase  $\alpha$ -alúmina (Cobo et al., 2003). Se analizó el efecto del tiempo de maduración, presencia de semillas y modificador superficial para establecer los aspectos determinantes en la producción de nanopartículas de  $\alpha$ -alúmina, además se analizaron las diferencias entre la resistencia a la flexión de probetas fabricadas con el óxido de aluminio sintetizado y alúmina comercial.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis se realizó en medio ácido obteniendo un intermediario de formiato de aluminio empleando como precursores un gel de hidróxido de aluminio 14,3%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Gel Fluido F-25, Disproalquímicos) y ácido fórmico (ACS Merck) 98% pureza, en exceso. La reacción se realizó a temperatura ambiente empleando como solvente etanol absoluto y/o agua destilada; la adición de ácido fórmico se mantuvo hasta lograr un pH entre 2,30 y 2,50, condición que permite guiar la reacción hacia la producción de partículas de formiato de aluminio poco ramificadas. Con el objetivo de probar la influencia de diferentes condiciones en cuanto al tamaño de las partículas de alúmina formadas a partir de calcinación, se incluye en el proceso (Fig. 1), la adición de un modificador superficial (Silquest) y semillas de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtenidas por sedimentación, en la etapa de maduración.

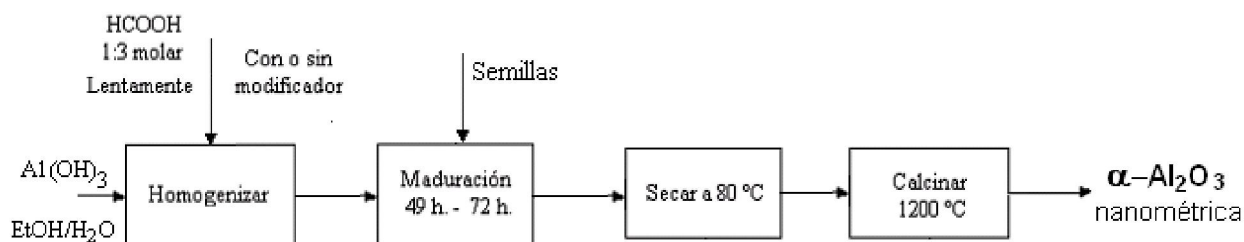
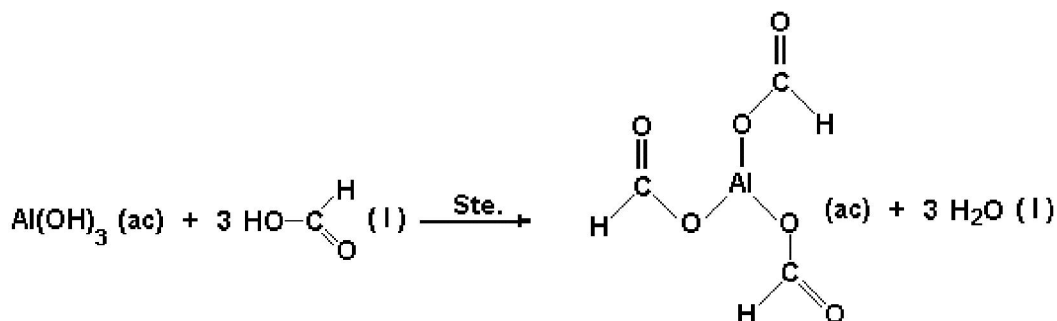


Figura 1. Diagrama de proceso síntesis coloidal.

Las reacciones químicas de síntesis (Fig. 2. a) y descomposición térmica (Fig. 2. b) se pueden visualizar en la figura 2.



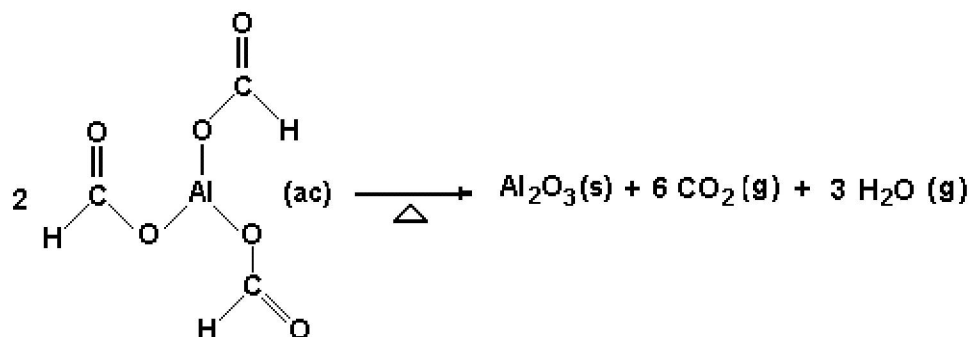


Figura 2. a) Síntesis y b) descomposición térmica de formiato de aluminio.

La espectroscopia infrarroja (FT-IR, Spectrum BX, Perkin Elmer) se empleó como evidencia de la aparición y desaparición de grupos funcionales y transformaciones de fase ocasionados por el tratamiento térmico en el producto de la síntesis coloidal propuesta. Para determinar el tipo de fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenida en el proceso de síntesis, se empleó el análisis de difracción de rayos X en un equipo Rigaku Modelo Miniflex usando fuente de cobre  $\text{K}\alpha_1 \lambda=1.54 \text{ \AA}$  y una velocidad de barrido de 0,5 grados de 2 theta por minuto.

La morfología y tamaño de los granos del óxido de aluminio fue determinada a partir de microscopía electrónica de transmisión, TEM y microscopía electrónica de barrido SEM (Jeol JSM – 5910LUV), la composición química del material sintetizado fue analizada mediante la microsonda EDS acoplada al microscopio electrónico de barrido y la distribución de tamaño de partícula de la alúmina sintetizada y calcinada fue analizada en un equipo Malvern Master Sizer.

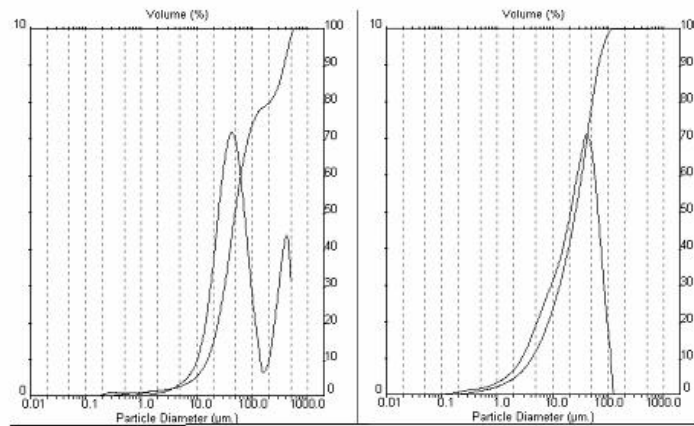
La medición de la densidad de las matrices de alúmina se realizó mediante el principio de Arquímedes empleando una balanza analítica marca ADAMS-AAA160L. La porosidad de las matrices sinterizadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se evaluó mediante un método gravimétrico, en el cual la saturación al vacío de las probetas con agua destilada permite evaluar el volumen poroso efectivo. Para evaluar la resistencia a la flexión biaxial se conformaron matrices de alúmina nanométrica con dimensiones de 2,0 cm de diámetro y 1,5 mm de espesor mediante prensado uniaxial a 44 MPa durante 30 segundos, las cuales fueron pre-sinterizadas durante 2 horas a  $1200^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Para fracturarlas se empleó una máquina universal Test Resource 656C con una velocidad de descenso del indentador de 1 mm/min.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Síntesis coloidal

##### 3.1.1. Efecto del medio de reacción

El proceso de producción de alúmina fue realizado empleando como solventes agua y/o etanol para observar la influencia de la polaridad y solvatación del medio en el tamaño de partículas del producto de interés. Como se puede observar en la Figura 3a, la distribución de tamaños de partícula de la síntesis realizada en medio acuoso es bimodal y cubre tamaños de diámetro entre 0,1 – 477,01 nm con máximos de frecuencia en 40 y 300 nm, los diámetros de partícula obtenidos en medio acuoso con un tratamiento térmico a  $1200^\circ\text{C}$  para las distintas condiciones de reacción, están alrededor de un  $D_{50}=48\text{nm}$ . La distribución de tamaños de partícula para la síntesis en medio etanólico (Figura 3b), presenta una distribución monomodal con un  $D_{50}=25,77 \text{ nm}$  y cubre tamaños de diámetro entre 0,1 y 120,67 nm. Teniendo en cuenta lo anterior, el menor tamaño obtenido se genera a partir de la síntesis etanólica posiblemente debido al impedimento estérico del etanol, el cual dificulta los procesos de condensación, disminuyendo los centros activos y favoreciendo la formación de moléculas menos ramificadas y más aisladas de formiato de aluminio y con ello la formación de partículas de menor tamaño. Investigaciones anteriores recomiendan emplear una distribución de tamaño de partícula, amplia y bimodal para favorecer el tamaño de poros y su distribución en la conformación de matrices de este material (Deuk Yong Lee et al, 2003).

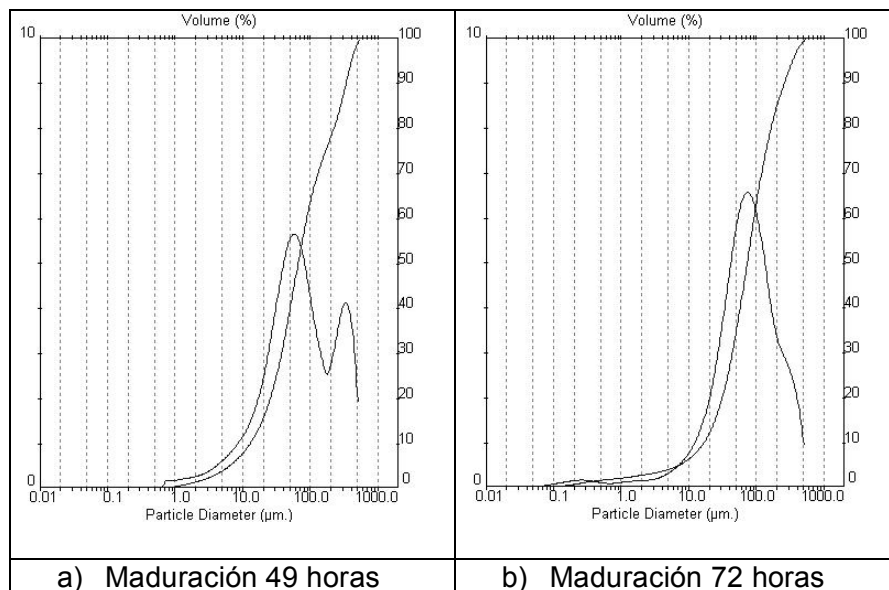


a.) Reacción en solución acuosa    b.) Reacción en etanol

**Figura 3.** Distribución de tamaño de partículas para síntesis de alúmina en medio acuoso y etanol.

### 3.1.3. Efecto del tiempo de maduración

El tamaño de partículas encontrado para la síntesis en medio etanólico y en presencia de semillas variando el tiempo de maduración entre 49 y 72 horas fue  $D_{50}=65,69 \mu\text{m}$  y  $D_{50}=72,76 \mu\text{m}$  con una distribución bimodal y monomodal respectivamente, (Figura 4) lo cual nos permite inferir que se favorece el crecimiento y ramificación de los cristales de formiato de aluminio con mayores tiempos de maduración.



a) Maduración 49 horas

b) Maduración 72 horas

**Figura 4.** Distribución de tamaño de partículas para síntesis de alúmina en etanol/semillas con maduración a) 49 h y b) 72 h

### 3.1.3. Efecto de semillas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ y modificador superficial

La síntesis de formiato de aluminio, se desarrolló en presencia de modificador superficial y semillas (Fig. 1), para ver la influencia de estas variables en la síntesis de alúmina. Para ello se tomó como blanco la reacción en medio etanólico a pH 2,5 para un tiempo de maduración de 49 horas. En la figura 5 se puede observar cómo la presencia de semillas disminuye el pH inicial de la reacción, lo que favorece la formación de partículas de menor tamaño, permitiendo que la neutralización del sistema se logre con un menor tiempo de reacción. La presencia de modificador superficial disminuye

el pH de reacción pero no de forma tan pronunciada como para el caso de la reacción con semillas. La combinación de modificador-semillas en la síntesis no presenta diferencias respecto a la reacción con modificador superficial y desfavorece la actividad de las semillas en el proceso de aceleración en la producción de formiato de aluminio.

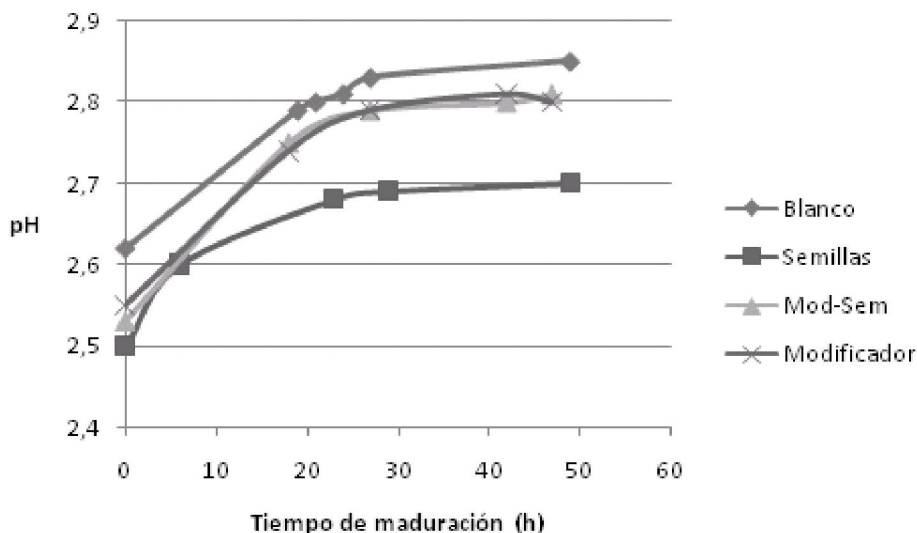


Figura 5. Síntesis de alúmina a pH 2.50 y 49 h de maduración.

Estos resultados muestran que la variación en el pH, el tiempo de maduración y el uso de un modificador superficial orientan la reacción a tamaños de partículas similares, mientras que la adición de semillas acelera los procesos de reacción.

### 3.1.4. Microestructura $\alpha$ - $Al_2O_3$

Los valores obtenidos para el diámetro de partícula en las muestras tratadas térmicamente a 1200°C para las distintas condiciones de reacción, están alrededor de un  $D_{50} = 68 \mu m$  y entre un intervalo de 0,06 – 351,46  $\mu m$ , con una distribución monomodal. La micrografía de estas muestras (Figura 6a) indica la presencia de procesos de sinterización de partículas finas, lo cual genera compactos con un tamaño mayor y conduce a la medición de tamaños de partícula secundarios.

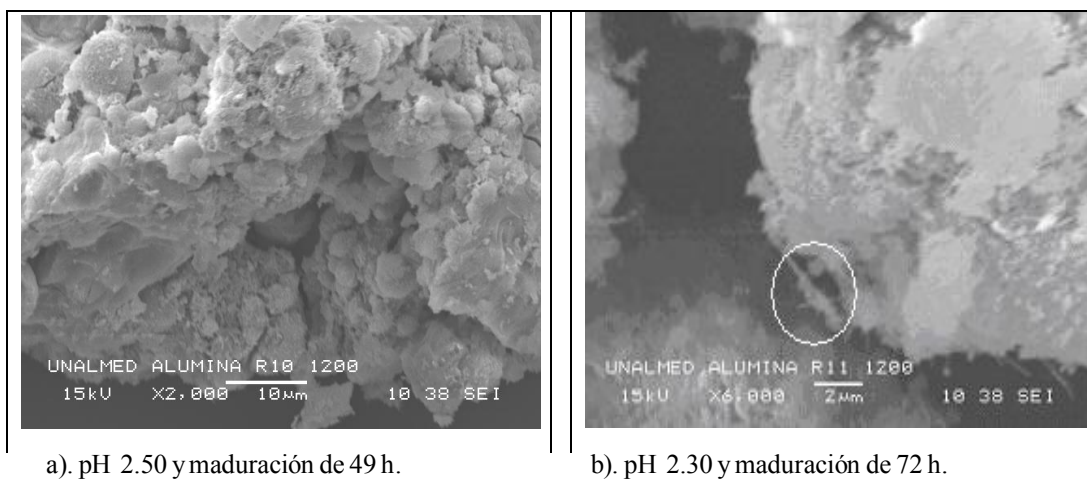
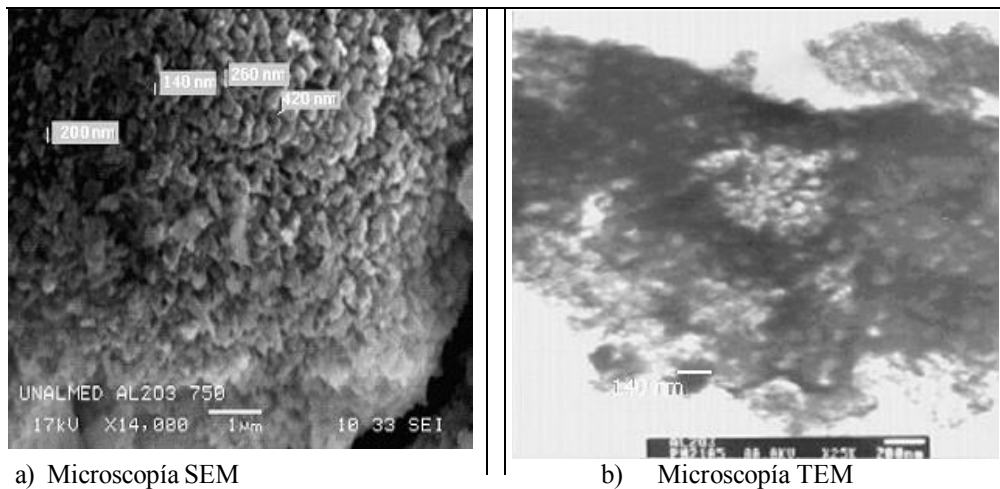


Figura 6. Alúmina tratada térmicamente a 1200°C

El producto de síntesis para reacciones a pH 2,3 empleando modificador y semillas después de la calcinación a 1200 °C, muestra una morfología de agujas de 2 µm de longitud y sección transversal del orden nanométrico (Fig. 6b); similares resultados se encontraron en la mayoría de los ensayos. De estas micrografías se puede inferir que las partículas primarias son de orden nanométrico y con una morfología acicular, las cuales se agrupan formando conglomerados esféricos con tamaños secundarios de partículas mayores de 2 µm. Esto se corrobora con las micrografías de las partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidas mediante tratamiento térmico a 750°C en donde se evitan los procesos de sinterización, figura 7.

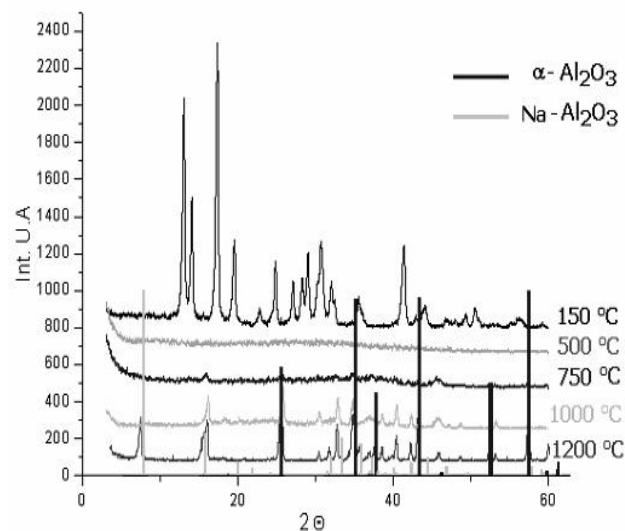


**Figura 7.** Alúmina sintetizada a pH 2.50 calcinada a 750°C.

La microfotografía para este material obtenida por microscopía electrónica de transmisión, TEM (Fig. 7b), permite corroborar la presencia de partículas primarias de orden nanométrico, la cual revela tamaños de partículas individuales a partir de 7,5 nm, que se agrupan formando conglomerados de 140 nm como tamaño promedio.

### 3.1.5 Estructura cristalina

Para identificar las fases presentes en la alúmina sintetizada se analizaron las muestras calcinadas a 150, 500, 750, 1000 y 1200 grados centígrados mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR) y difracción de rayos X. En la figura 10 se observan picos correspondientes a compuestos orgánicos cristalinos formados en el xerogel a temperaturas inferiores a 150 °C, que en el espectro infrarrojo se identifica con las bandas asociadas al estiramiento del enlace CO que



**Figura 8.** Tratamiento térmico de alúmina sintetizada a pH 2.3 con modificador y semillas.

corresponde a 1388 y 1615  $\text{cm}^{-1}$  y el doblamiento del enlace CO a 1388  $\text{cm}^{-1}$  pertenecientes al ión formiato, (Tabla 1) los cuales disminuyen de intensidad entre 500°C y 750°C. El difractograma (Fig. 8) corrobora lo anterior con la banda a 500 °C que corresponde a la generación de un material amorfo debido a la desaparición de la materia orgánica. A 750 °C aparecen los primeros picos de cristalización asociados a la fase de alúmina sódica, debido a la presencia de sodio en el gel inicial y bohemita  $\gamma$ -AlO(OH) con bandas a 1076 y 3462  $\text{cm}^{-1}$ . A partir de los 1000°C se detectan señales que corresponden a los patrones de  $\alpha$ -alúmina manteniendo trazas de alúmina sódica evidenciadas en espectroscopia infrarroja por presencia de estructuras tetraedrales del aluminio ( $\text{AlO}_4$ ) (Tabla 1) que se transforman a octaédricas ( $\text{AlO}_6$ ) a 1200°C, conservando trazas de  $\text{AlO}_4$ ; esto confirma la formación de  $\alpha$ -alúmina.

**Tabla 1.** Bandas de absorción IR síntesis de alúmina nanométrica.

GRUPO FUNCIONAL		NÚMERO DE ONDA LITERATURA ( $\text{cm}^{-1}$ )	NÚMERO DE ONDA EXPERIMENTAL ( $\text{cm}^{-1}$ )				
			150°C	500°C	750°C	1000°C	1200°C
Ión formiato (Hair, 1967)	Estiramiento	1370 1600	1388,03 1615,22	1384,38 1647,61	1364,66 1647,61		
	Doblamiento	1394	1388,03	1384,38	1364,66		
		~500-900	513,15	669,49	529,75		
$\gamma$ -AlO(OH) Bohemita (Nakamoto, 1986)	Doblamiento	1160	1121,14				
	Vibración H	1080 755	1085,71 773,83		1076,19		
	Estiramiento	3297 3090	3498,30 2937,79	3498,21	3462,33		
	$\text{AlO}_4$ Tetraedro (Meher, .et. al., 2005)	823 939				527,55	
		850				883,69	884,51
		1072					1116,58
$\text{AlO}_6$ Octaedro (Meher, .et. al., 2005)	Estiramiento	843 530-600				883,69 527,55	884,51 613,17

### 3.1.6 Análisis microquímico

Posterior a la pre-sinterización, las pastillas conformadas por la alúmina sintetizada fueron analizadas por la microsonda EDS acoplada al microscopio electrónico de barrido, en el cual se detectó la presencia de trazas de sodio, lo que concuerda con el patrón asociado a los difractogramas obtenidos de las partículas de alúmina (Fig.8). La tabla 2 indica los elementos detectados y los porcentajes correspondientes.

**Tabla 2.** Análisis microquímico de la matriz de alúmina.

ELEMENTO	% PESO	% ATÓMICO
O	37,17	49,84
Na	1,54	1,3
Al	61,29	48,73

### 3.1.7 Resistencia a la flexión biaxial

La resistencia a la flexión biaxial de las matrices de alúmina sintetizada y comercial fue comparada, características como la porosidad de las matrices y las densidades correspondientes se resumen en la tabla 3.

**Tabla 3.** Comparación de la resistencia a la flexión entre alúmina micro y nanométrica

Muestra de Alúmina	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	Porosidad (%)	Resistencia (MPa)
Comercial* (micrométrica)	3,57 $\pm$ 0,05	52 $\pm$ 3	8,25 $\pm$ 2,47
Nanométrica	3,23 $\pm$ 0,08	47,8 $\pm$ 2,5	21,10 $\pm$ 4,54

\*(Castrillón, M., García, C., Paucar, C., 2007)

A partir de los resultados de la tabla 3 se puede afirmar que la fabricación de matrices con alúmina porosa producida mediante síntesis coloidal que proporciona un material con una resistencia a la flexión 2,6 veces superior a la encontrada con alúmina comercial, esto puede ser influenciado por la presencia de partículas nanométricas en la matriz, que favorecen la disipación de cargas en el momento de fallar la probeta. El porcentaje de poros en los grupos comparados se pueden considerar semejante por lo cual no se podría asegurar se presente una mayor o menor probabilidad de fallas en algún material debido a la porosidad de las probetas. La menor densidad de las probetas fabricadas con alúmina sintetizada puede ser resultado de su distribución de tamaño monomodal, el cual es menos efectivo en el proceso de empaquetamiento que una distribución amplia y bimodal la cual caracteriza a la alúmina comercial, (Castrillón, M., García, C., Paucar, C., 2007).

#### 4. CONCLUSIONES

La ruta de síntesis del formiato de aluminio a partir de un gel de hidróxido de aluminio permitió obtener  $\alpha$ -alúmina a partir de 1000°C. El pH empleado para el procedimiento en un rango de 2.30 a 2.50, es adecuado para la producción de partículas de  $\alpha$ -alúmina de tamaño nanométrico en un rango de 7.5 – 200 nm y la presencia de semillas acelera la obtención de sales de aluminio.

La etapa de maduración contemplada en la síntesis propuesta no es recomendada ya que incrementa el tamaño de las partículas de  $Al_2O_3$  obtenidas después de la sinterización. La presencia de modificador superficial en la reacción elimina la actividad de las semillas de  $Al_2O_3$ , esto se observa por que el pH de reacción es mayor que el del sistema con semillas únicamente.

El orden de los tamaños de partícula de alúmina obtenidos, mediante las variables de reacción estudiadas, se vio afectado por el proceso de sinterización ocasionado al someter el xerogel a un tratamiento térmico a 1200°C, lo que generó conglomerados esféricos con diámetros mayores de 2  $\mu m$ , constituidos por partículas primarias aciculares de 2  $\mu m$  de longitud. Con el fin de obtener partículas individuales del orden nanométrico, se sugiere para próximos ensayos realizar la calcinación a temperaturas menores evitando así procesos de sinterización.

La síntesis de alúmina nanométrica, a partir de la producción de formiato de aluminio en medio ácido, que se somete a tratamiento térmico para garantizar la presencia de  $\alpha$ -alúmina permite obtener un material con mayor resistencia a la flexión (2,6 veces) que el obtenido con alúmina comercial, lo cual hace interesante el estudio de sus propiedades mecánicas como un material potencial para nuevas aplicaciones.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó gracias al apoyo de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, Proyecto 20101008128: Reforzado de un biomaterial dental compuesto de alúmina-circona infiltrado con vidrios de boroaluminosilicato de magnesio y lantano

#### BIBLIOGRAFÍA

- Castrillón, M., García, C., Paucar, C., 2007. Evaluación de la influencia del tamaño de partícula y el tiempo de tratamiento térmico sobre las características físico-mecánicas de un compuesto de alúmina sinterizada infiltrada con un vidrio de lantano. *Dyna*. 74 (152). pp. 159-165.
- Cobo, J., Rodríguez Páez, J. E., Villaquirán, C., Scian, A., 2003. Efecto del etanol y la concentración inicial de precursor de aluminio en la obtención de  $\alpha$ -alúmina por el método de precipitación controlada. II Congreso Internacional de Materiales, Bucaramanga.



- Deuk Yong Lee, D.-J. K., Bae-Yeon Kim, Yo-Seung Song, 2003. Effect of alumina particle size and distribution on infiltration rate and fracture toughness of alumina/glass composites prepared by melt infiltration. *Materials Science and Engineering A341*. pp. 98-105.
- Sharma, P. K., V. V. Varadan, et al., 2003. A critical role of pH in the colloidal synthesis and phase transformation of nano size  $[\alpha]$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with high surface area. *Journal of the European Ceramic Society* 23(5). pp. 659-666.

