

Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina

1. Ensayos de una Técnica de Peletizado

Luis M. Carballo S.*, Hugo M. Galindo V.**

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en los ensayos y exploración experimental de una técnica de conformado de alúmina que involucra a los procesos sol-gel y al tableado. Los procesos sol-gel se emplean en la producción de un aglutinante adecuado para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; se utiliza como técnica de moldeo el tableado debido a su reproducibilidad geométrica y dimensional, que son importantes para el modelamiento matemático de los conformados. Los peletizados cilíndricos presentan resistencia mecánica adecuada para su uso en el estudio de procesos químicos catalíticos a nivel banco o piloto.

INTRODUCCIÓN

La alúmina usada como soporte catalítico, a nivel piloto o industrial, en reactores empacados presenta las formas de cilindros, esferas, extruidos y gránulos.

El conformado de la alúmina comercial (o de cualquier otro soporte) en una de estas geometrías se compone generalmente de las siguientes etapas: i) preparación de la pasta moldeable, mediante la aglomeración de las partículas del soporte; ii) moldeo del aglomerado, y iii) tratamiento térmico o sinterización.

La formulación del aglomerado plástico incluye, además del material por conformar, solvente, plastificantes, lubricantes (interno y externo), rellenos, agentes para el control de la porosidad (celulosa, etc.) y de la viscosidad (CMC e HMC), estabilizadores térmicos de la estructura de la alúmina (lantano, etc.) y el aglutinante. El tipo de material por moldear (naturaleza superficial y química, y microestructura), el tamaño de partícula, la técnica de mezclado y la clase de aglutinante son las principales variables en la producción del aglomerado, pues establecen sus propiedades reológicas, su homogeneidad y su consistencia, lo cual define el grado de procesabilidad de la masa.

La naturaleza del material particulado gobierna la magnitud y el carácter atractivo o repulsivo de las interacciones de éste con el mismo y con los componentes restantes de la formulación, por lo cual ejerce influencia sobre la consistencia de la pasta;

además, determina su evolución térmica (transiciones de fase, sinterización, etc.), aspecto de compleja correlación con el historial del material.

El tamaño de las partículas influye sobre el área superficial específica del aglomerado seco y sobre el empaquetamiento de las mismas; esta última característica interviene en la homogeneidad de la pasta moldeable y en la densidad de puntos de contacto, sobre los cuales actúa el aglutinante y se desarrolla el proceso de sinterizado. La disminución del tamaño contribuye en forma positiva a los cambios descritos.

El desempeño de la técnica de mezclado permite la distribución homogénea y el contacto de los componentes de la pasta, promoviendo la misma evolución estructural a través de todo el volumen durante el proceso de conformado. Los resultados de distribuciones irregulares se reflejan en la presencia de zonas discretas frágiles en el cuerpo del soporte y en la laminación durante la compactación en la máquina tableadora.

El aglutinante produce la adhesión de las partículas a través de la formación de puentes materiales en los cuellos formados por los puntos de contacto de éstas; la fuerza adhesiva del aglutinante depende del solvente, tamaño de partícula, grado de dispersión y afinidad química. Los aglutinantes pueden ser de origen orgánico e inorgánico; los primeros se dosifican en sistemas compuestos por materiales con propiedades sinterizantes; los segundos participan en la formación de la estructura sólida durante el tratamiento térmico, atrapando y promoviendo la sinterización de materiales estables ante el calor o que presentan restricciones térmicas por cambios estructurales.

El moldeo de la masa plástica puede realizarse con los procesos de extrusión, tableado, esferado y granulado. En el tableado el aglomerado es granulado y secado, y posteriormente dosificado a la máquina donde es compactado axialmente; el moldeo por tableado es el único que ofrece regularidad geométrica y reproducibilidad dimensional, facilitando el modelamiento matemático de estos conformados.

*Ingeniero Químico, PhD, profesor titular Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia.

**Ingeniero Químico, MSc., profesor Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia.

La sinterización es un proceso térmicamente activado, promovido por la energía libre de superficie [9,21]. Hay dos tipos de sinterización de acuerdo con el mecanismo de transporte de material hacia los cuellos formados por las partículas en contacto [9,24]: i) sinterización viscosa (característica de sólidos amorfos) y ii) sinterización difusiva (característica de sólidos cristalinos). La segunda requiere temperaturas superiores a la sinterización viscosa para desplegar un comportamiento cinético apreciable.

En membranas, soportes catalíticos y catalizadores moldeados, el objetivo del tratamiento térmico es mejorar la resistencia mecánica e hidrotérmica de la pieza, incrementando la densidad de puentes químicos entre partículas, por lo cual se controla la extensión del sinterizado a través de la temperatura y el tiempo de calentamiento.

El predominio de las propiedades de la pasta moldeable (relativo al proceso de moldeo y sinterizado) en el éxito de la conformación del material y en la manipulación de las propiedades físicas (especialmente mecánicas) de la geometría manufacturada, centran en el aglutinante el interés investigativo por ser el factor crítico en el logro de condiciones óptimas del aglomerado plástico. Esta correlación fue comprobada por los autores en pruebas experimentales previas a esta propuesta, en las cuales se emplearon aglutinantes como gelatina y bentonita; la gelatina registró excelentes resultados sobre la procesabilidad de la pasta y la resistencia en verde del peletizado (sin tratamiento térmico a altas temperaturas), el cual mostró después del calentamiento por encima de 200°C (y hasta 700°C) fragilidad y fácil desmoronamiento ante impactos o tensiones mínimas. La bentonita presentó hinchamiento y disgregación de los conformados.

El uso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como material por aglutinar en este trabajo delimita la propuesta sobre el tipo de aglutinante debido a las transiciones de fase que esta alúmina experimenta a bajas temperaturas, en las cuales registra nula capacidad de sinterización. De acuerdo con lo anterior, la selección recae sobre un aglutinante inorgánico, por lo que su presencia en la estructura del material final agudiza su efecto e incrementa el esfuerzo por definirlo idóneamente bajo los aspectos de fuerza adhesiva, distribución espacial en el solvente, composición química, microestructura y evolución térmica, tamaño de partícula y porosidad.

El aglutinante idóneo debe presentar afinidad química y estructural con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con el objetivo de evitar la presencia de componentes o fases extrañas que perjudiquen el uso de la alúmina como soporte catalítico o catalizador. La microestructura del aglutinante debe contener una fracción amorfa, por la cual las condiciones de sinterización sean energéticamente inferiores a la de una cristalina (altamente estable), y el tamaño de partícula submicrómico, lo que proporciona elevada área interfacial, y por ende, reactividad superficial y potencial de superficie para el sinterizado. La dispersión estable homogénea del aglutinante en el solvente provee un medio de acción en el que puede interactuar con todas las partículas del soporte.

Los procesos sol-gel proporcionan las herramientas con las cuales se pueden manipular además de la síntesis y la dispersión estable del aglutinante idóneo, la técnica de mezclado con el material comercial y las propiedades reológicas del aglomerado para su conformación; la comprensión de estos aspectos requiere una breve revisión sobre los procesos sol-gel y sus características, que se presenta en seguida.

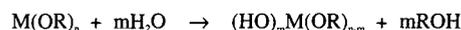
I. PROCESOS SOL-GEL

Los procesos sol-gel proveen una metodología para dirigir y controlar la composición, homogeneidad, microestructura, tamaño de partícula, porosidad, área superficial y grado de dispersión de materiales cerámicos, vítreos y compuestos durante su síntesis a partir de precursores moleculares.

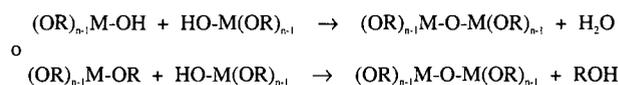
El término "proceso sol-gel" se usa con el fin de describir la síntesis de una red polimérica inorgánica de óxidos metálicos a través de las reacciones químicas de hidrólisis (o hidroxilación) y condensación de precursores moleculares sintéticos [5,6,7,9,17,22]; estas reacciones ocurren en solución y a baja temperatura.

Dos tipos de precursores metálicos moleculares se emplean en la preparación de las dispersiones coloidales (soles) [5,17,22]: sales inorgánicas como nitratos y cloruros, y compuestos metalorgánicos, especialmente alcóxidos como isopropóxido, sec-butóxido y etóxido. Los solventes usados son agua (además de ser reactivo), alcoholes, y ocasionalmente benceno [5,6,9,17,22].

Los alcóxidos son los precursores más versátiles para la síntesis sol-gel debido a su elevada reactividad con componentes nucleofílicos (como el agua) [5,6,9,17,22,23]. En la reacción de hidrólisis con el agua, los hidroxilos (OH) se unen al átomo metálico (M) desplazando, total o parcialmente, a los ligandos alcóxido (OR) [5,6,9,17,22,23]:



La reacción de condensación se efectúa entre dos moléculas parcialmente hidrolizadas, de acuerdo con



La etapa de gelificación se caracteriza por la formación de una fase continua, compuesta por una matriz porosa interconectada extendida a todo el volumen de la dispersión coloidal, por lo cual retiene mecánicamente al solvente en su interior a través de fuerzas capilares e interacciones atractivas con la superficie [4,17,18]. La matriz es el resultado de la asociación de las partículas primarias del sol a través de reacciones de condensación originadas por colisiones entre éstas, formación de puentes de hidrógeno y fuerzas de atracción como las de Van der Waals y dipolo-dipolo [4,10,15,17,18].

La gelificación requiere concentraciones relativamente altas de partículas coloidales en el sol, con el fin de incrementar apreciablemente la densidad de las interacciones descritas; este proceso se evidencia con los cambios reológicos continuos de la dispersión característicos de esta etapa.

La concentración del sol puede lograrse mediante la evaporación parcial del solvente o por la puesta en contacto de gotas de la dispersión con un líquido inmisible, como un aceite (método de la gota de aceite), para que las tensiones interfaciales desplacen y aglutinen las partículas.

La transición de la estructura del gel hacia una fase sólida porosa requiere la remoción del solvente embebido en la matriz (o red) mediante secado o por las técnicas de extracción supercrítica [2,12,18,25]; cada una de estas alternativas ofrece resultados diferentes sobre las propiedades físicas del sólido.

Los geles secados por evaporación, denominados "xerogeles", experimentan contracción volumétrica y por ende disminución de la porosidad y del área superficial. Este colapso de la estructura del gel se debe a la distribución interna de las presiones capilares del líquido contenido en los poros de diferente diámetro [4,17,18,22]. La sustitución del solvente por un líquido de tensión superficial inferior antes del secado contribuye parcialmente en la preservación de la matriz porosa.

La eliminación del solvente por extracción supercrítica evita la formación de una interfase líquido-vapor, y por lo tanto los problemas relacionados con la tensión superficial, preservándose la estructura porosa original del gel en la fase sólida. Esta técnica se efectúa por calentamiento a muy altas presiones, transformándose el líquido intrared en un vapor supercrítico [2,12,18]. Los "aerogeles", producto de esta técnica, presentan densidades atómicas muy bajas (10^{20} átomos. cm^{-3}) en comparación con los valores típicos de los xerogeles (10^{23} átomos. cm^{-3}), por lo cual ofrecen una estructura abierta de elevada porosidad (95 % de volumen de poro) y área superficial (alrededor de $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$), con la exposición de la mayoría de los átomos al medio sin pérdida de su estabilidad estructural, incluso a altas temperaturas [18].

La sinterización del xerogel produce la densificación de la estructura mediante la eliminación parcial o completa de la porosidad, involucrando disminución del área interfacial sólido-vapor y contracción volumétrica.

Los xerogeles pueden fracturarse cuando se calientan entre temperatura ambiente y 500°C (aproximadamente) debido al incremento de la presión interna que ocasiona el elevado volumen de gases producido por las reacciones de pirólisis y condensación y la baja permeabilidad de los poros pequeños de la red [4, 17]. Velocidades de calentamiento lentas o por etapas pueden prevenir estos daños.

El calentamiento de aerogeles reviste menores problemas, ya que la evolución de los gases es inferior y su flujo más fácil a través de los grandes poros [18].

Los procesos sol-gel presentan ventajas sobre las técnicas tradicionales de producción de cerámicos que descansan en el uso de precursores moleculares sintéticos (especialmente alcóxidos) y solventes, y en la química del proceso. Esta ventajas son: [5,6,12,17,18,22,23,25]

- Fuente de alta pureza, uniforme y reproducible de materias primas
- Control composicional y microestructural del material y mezcla homogénea a nivel molecular de los componentes.
- Producción de partículas de tamaño submicrómico (típicamente entre 20 y 50 Å).
- Alta reactividad de las partículas, resultado de su tamaño, microestructura (amorfa o cristalina), naturaleza de su superficie y sitios reactivos para la condensación.
- Ruta de síntesis de materiales reproducible y controlable.

Estos factores producen estructuras en solución (geles) de tamaño de poro pequeño y enorme área superficial, por lo cual requieren bajas temperaturas de procesamiento en la formación de óxidos y en el sinterizado; este efecto preserva la microestructura del material y por ende la porosidad y área, lo cual representa para los peletizados de alúmina su consolidación mecánica sin modificar apreciablemente la fase (γ , δ , θ , etc.).

Las desventajas radican en el costo de los alcóxidos, la contracción volumétrica durante el secado y sinterización, tiempo de procesamiento prolongado debido al número de etapas (hidrólisis, estabilización del sol, gelificación, etc.) y el manejo de productos químicos tóxicos (solventes, precursores, etc.) [5,6,23,25].

Las aplicaciones de los procesos sol-gel provienen de las ventajas que ofrecen en la síntesis de materiales y en el control de las propiedades reológicas de geles tixotrópicos y metaestables, por las cuales en el estado de gel un material puede adquirir y mantener geometrías específicas. Dentro de estas aplicaciones se encuentran fibras, películas, recubrimientos, catalizadores y soportes, membranas, vidrios, etc. [5,6,17,18,22,23,25].

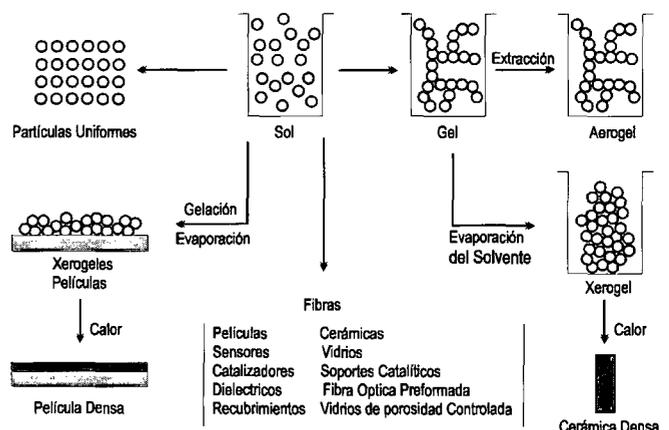


Figura 1. Descripción gráfica de las etapas de los procesos sol-gel [5].

II. TÉCNICA DE PELETIZADO

La técnica propuesta para el peletizado de γ -alúmina comercial microparticulada emplea los procesos sol-gel y el moldeo por tableado. Los primeros tienen como objetivo la preparación del aglutinante inorgánico idóneo y del aglomerado plástico.

La selección de los procesos sol-gel se realiza debido a la versatilidad que ofrecen en el logro de las etapas necesarias para producir la masa a moldear, las cuales son:

1. Síntesis del aglutinante inorgánico por reacciones sol-gel.
2. Dispersión del aglutinante en el solvente de las reacciones sol-gel. Esta etapa corresponde a la dispersión fina o coloidal de las partículas del aglutinante.
3. Dispersión de las partículas de alúmina comercial, previa molienda y tamizado, en el sol del aglutinante. Etapa correspondiente a la dispersión gruesa.
4. Evaporación parcial del solvente, lo cual cambia gradualmente el aspecto y comportamiento reológico de la suspensión anterior, pues se promueve la gelificación.

La pseudoboehmita (γ -AlOOH) presenta mejor desempeño como aglutinante inorgánico que las arcillas (bentonita y caolín) y sílica (SiO_2) en el logro de propiedades mecánicas y físicas de los peletizados de alúmina [7,8,11,13,16,19]. Esto, conjugado con su composición química (alúmina monohidratada con algunas aguas no estequiométricas) y la transición de fase hacia γ -alúmina respaldan su selección en el presente trabajo [7,8,11,13,16,19].

El objetivo de los dos primeros pasos es la preparación de un sol acuoso de pseudoboehmita, para lo cual se emplea el método de Yoldas [7,8,13,19], basado en tri-isopropóxido y tri-secbutóxido de aluminio [1,20,26,28]. La hidrólisis y condensación de estos alcóxidos a temperatura ambiente producen un monohidrato de alúmina totalmente amorfo, que evoluciona a través de un breve envejecimiento en sus aguas madres hacia bayerita (alúmina trihidratada, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) por procesos de formación secundarios [14,28]. Las reacciones a temperaturas mayores de 50°C forman pseudoboehmita o boehmita, con un crecimiento del tamaño del cristal que depende de la temperatura y del tratamiento hidrotérmico post-reacción [1,14,26,28]. La forma monohidratada es la única susceptible de peptización debido a su tamaño de partícula y estructura cristalina [26].

El precipitado formado por la pseudoboehmita, producida en la hidrólisis y condensación, debe ser disgregado y dispersado en el seno del solvente (agua) con el fin de formar el respectivo sol. Este proceso, así como la estabilización de la dispersión, se realiza a través del peptizado de los precipitados, en el cual la superficie de las partículas de pseudoboehmita adquiere carga

eléctrica mediante la protonación o disociación de los grupos OH allí ubicados, de acuerdo con el pH del medio líquido. Es importante destacar la naturaleza hidrofóbica de los coloides del monohidrato.

El uso de la pseudoboehmita en forma coloidal mejora su función de aglutinante al apropiarse las ventajas ofrecidas por los procesos sol-gel; este sol puede emplearse directamente sin mezclarse con soporte comercial en la producción de conformados.

La dosificación de la γ -alúmina comercial en el coloide estabilizado aprovecha la técnica de mezcla húmeda, dado el carácter líquido acuoso del sol a concentraciones inferiores de 1,5 M, por lo cual y mediante agitación se produce la suspensión homogénea de las partículas del soporte.

La reducción de tamaño de las partículas de γ -alúmina comercial en un molino de bolas es una operación ineficiente debido a la resistencia y dureza del material, por lo cual algunas referencias proponen molienda húmeda, presencia de un material blando como cristales de sacarosa y ultrasonido [4,21,24].

Los autores del presente trabajo atribuyen la acción aglutinante del sol sobre el soporte comercial al comportamiento desplegado por el mecanismo protector de los coloides hidrofílicos, por el cual las partículas de pseudoboehmita envuelven a las respectivas gruesas de γ -alúmina, adsorbiéndose sobre su superficie de tal manera que forman una capa monomolecular; finalmente cuando la suspensión se concentra por evaporación del agua, promoviendo la gelificación, las capas adsorbidas del aglutinante entran en contacto produciendo la matriz porosa del gel, que atrapa las partículas del soporte comercial en su interior.

La cantidad de agente peptizante es el factor crítico en el proceso de gelificación, al incidir directamente sobre las propiedades reológicas y el volumen del gel, puesto que establece el nivel de disgregación de los precipitados en partículas coloidales y la magnitud de las interacciones repulsivas electrostáticas, así como su equilibrio con fuerzas de atracción como las de Van der Waals.

La disgregación ineficiente de los flóculos de pseudoboehmita produce partículas gruesas (algunas por encima del tamaño coloidal) que forman geles poco asociados y con bajo grado de entrecruzamiento en la red. Estas estructuras son débiles e inestables y muestran cambios lentos de la viscosidad en la transición sol-gel, además forman geles voluminosos.

Elevadas cantidades de agente peptizante producen exceso de densidad de carga superficial de las partículas coloidales de aglutinante, mejorando el grado de dispersión, pero dificultando la gelificación al primar la repulsión electrostática. Es posible que se presente ataque químico de la pseudoboehmita, sacando al aluminio de la estructura hacia el seno del solvente.

El tableteado requiere de las siguientes etapas: i) granulado de la masa moldeable, ii) secado del gránulo, iii) regranulado y iv) compactación axial en la máquina tableteadora. Las tres primeras etapas adecuan la masa moldeable en forma de granos que presentan flujo en la máquina y llenado homogéneo y continuo de los moldes de compactación. Deficiencias en estos aspectos conllevan a un llenado heterogéneo, lo cual genera inestabilidades mecánicas en pelet o defectos durante la compactación, como laminado.

III. PARTE EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental involucra la síntesis del tri-secbutóxido y tri-isopropóxido de aluminio como parte de la producción sol-gel del aglutinante, debido a sus costos, dificultad de consecución y a la experiencia valiosa que genera para el futuro desarrollo de materiales potencialmente útiles en catálisis.

A. SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES DE SEUDOBOEHMITA

Para la síntesis de los alcóxidos de aluminio, en este trabajo, se emplearon los siguientes reactivos analíticos marca Merck: isopropanol, sec-butanol y aluminio metálico. Los alcoholes se dosificaron con un exceso del 10 % en peso sobre la cantidad estequiométrica; los ensayos involucraron tres presentaciones diferentes de aluminio con el fin de establecer el efecto de esta condición sobre la reacción: granallas, polvo y partículas malla -16 + 30.

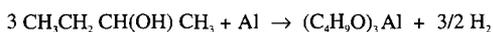
El catalizador utilizado fué yoduro de mercurio en una proporción 0,7 % en peso respecto al aluminio. La temperatura y tiempo de la reacción fueron 110°C y 24 horas; la carga de los reactivos y del catalizador se realizó simultáneamente al reactor.

El balón de reacción se equipó con condensadores para recuperar el alcohol arrastrado por el hidrógeno desprendido durante la reacción.

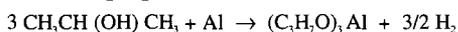
Al final del período de reacción el alcohol en exceso es eliminado del balón mediante destilación. Posteriormente los alcóxidos de aluminio se purificaron a través de destilación al vacío debido a la baja presión de vapor de estos compuestos (533 Pa a 180 y 127°C para el secbutóxido e isopropóxido respectivamente).

Las reacciones químicas fueron:

- con sec-butanol:



- con isopropanol:



B. HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN

Las reacciones sol-gel emplearon agua como solvente. La hidrólisis del alcóxido se realizó con agua desionizada en proporción molar 100:1 alcóxido:H₂O y velocidad de adición del compuesto metalorgánico 0,2 ml/s [1,26,28]; la temperatura de reacción empleada para la realización de los ensayos fue 80°C [1,26,28].

El tiempo de reacción de 20 minutos se contabilizó a partir de la terminación de la mezcla de los reactivos; al final de este lapso, el precipitado formado se filtró al vacío y secó a 110°C durante 24 horas, formando agregados voluminosos, irregulares y relativamente duros.

Es importante resaltar la facilidad con la que estos alcóxidos de aluminio se hidrolizan (aún con la humedad atmosférica), razón por la cual todo el proceso de síntesis y purificación debe contar con atmósferas libres de agua.

C. PEPTIZACIÓN

La peptización se puede realizar directamente sobre el material precipitado en el solvente de las reacciones sol-gel, o con la pseudoboehmita filtrada y seca.

Los agregados secos del material se trituraron hasta malla 120 y dispersaron mediante agitación en agua desionizada, en la proporción necesaria para producir una suspensión coloidal 2 M del aglutinante basada en el hidrato de alúmina equivalente (Al₂O₃.nH₂O) para la pseudoboehmita (AlOOH.xH₂O) [3]. La evaluación de las moles de agua de estructura del hidrato (n) y de la cantidad no estequiométrica en la pseudoboehmita (x) utiliza medidas termogravimétricas [3].

La concentración del ácido nítrico empleado para la peptización fué 1 M y 0,07 la proporción molar H⁺/Al (ácido:trisecbutóxido de aluminio) utilizada en los ensayos [1,26,27].

La temperatura de peptización fué 90°C [22, 23, 28]; el tiempo de tratamiento abarcó un período de 10 horas, durante las cuales el sistema operó bajo reflujo. La adición del ácido se realizó a la respectiva temperatura de peptizado.

D. DISPERSIÓN GRUESA Y GELIFICADO

Las partículas gruesas de alúmina comercial se dispersaron en el sol de pseudoboehmita al finalizar el tiempo de peptizado; la suspensión gruesa se homogenizó mediante agitación durante 1 hora aproximadamente, al cabo de la cual la temperatura se incrementó hasta la de ebullición del agua (~95°C), y se suspendió el reflujo con el fin de retirar continuamente el solvente y por ende gelificar la dispersión. La eliminación del solvente se efectuó hasta la formación de un gel consistente y homogéneo en estado plástico; la concentración excesiva de las partículas (coloidales y gruesas) en el gel produce un aglomerado rígido debido al carácter plastificante del agua.

La agitación de la dispersión debió mantenerse durante la gelificación para evitar la precipitación de las partículas gruesas de la alúmina comercial y/o la formación de coágulos en el seno de la suspensión. El último aspecto puede introducir en el gel un contenido heterogéneo de agua, por lo cual se incide negativamente en la plasticidad del aglomerado.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial empleada fue GRACE referencia MI 307, área superficial 200 m²/g, contenidos de Na₂O, SO₄, SiO₂ y Fe₂O₃ inferiores a 0,15, 0,6, 0,25 y 0,1 % respectivamente y distribución de tamaño de partícula para 90, 40 y 10 micrones 50, 36 y 14 %.

E. MOLDEO POR TABLETEADO DEL AGLOMERADO

El gel metaestable se granuló en una malla 16. Los gránulos producidos se secaron a temperatura ambiente durante un día, y posteriormente a 100°C en un período de tiempo similar al anterior; un secado brusco produce fracturas de estos aglomerados debido a la contracción de la porosidad superficial. Este material se regranuló en una malla 20, que es el tamaño de partícula adecuado para el flujo en la máquina y el llenado homogéneo y continuo del molde cilíndrico de peletizado con las dimensiones seleccionadas (5 mm de diámetro).

Los gránulos se mezclaron con ácido esteárico (lubricante externo e interno) en una proporción en peso de 1%, para ser llevados finalmente a la tolva de alimentación de la máquina tableteadora donde se compactaron axialmente; la máquina empleada fué la del departamento de farmacia. En este trabajo se empleó grafito como lubricante en los ensayos previos, el cual muestra mejor desempeño que el ácido esteárico, sin embargo su presencia es visualmente notoria en los pelets.

F. TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS PELETIZADOS

El tratamiento térmico de los peletizados verdes comprendió una velocidad de calentamiento de 0,5°C por minuto (aproximadamente) hasta 600°C, magnitud bajo la cual los conformados permanecieron por espacio de 20 horas. Con esta rampa de calentamiento se pretende proporcionar el tiempo necesario para que los gases generados por la pirólisis de los compuestos orgánicos y la deshidratación (de agua molecular y de deshidroxilación) se difundan a través del pelet y no generen sobrepresiones internas que lo fracturen.

Uno de los problemas que pueden presentarse con velocidades de calentamiento bajas estriba en la simultaneidad que puede darse entre los fenómenos de sinterización viscosa y cristalización de la fracción amorfa. El predominio de la velocidad de cristalización conlleva al aumento de los requerimientos energéticos del tratamiento térmico, debido al cambio gradual que experimenta el mecanismo de sinterizado desde el viscoso hacia el difusivo [9].

CONCLUSIONES

- La síntesis de los alcóxidos requiere de catalizador para las tres formas de aluminio empleadas. La producción de los compuestos metalorgánicos fué aproximadamente 90 %; el punto de fusión del triisopropóxido (120 a 125 °C) dificulta su recuperación y manejo posterior en la hidrólisis, por lo cual se prefirió trabajar con el secbutóxido.
- El precipitado formado por las reacciones de hidrólisis y condensación del alcóxido se caracterizó por ATG, dando una pérdida en peso del 23,7 %, la cual es consistente con las que registran las pseudoboehmitas comerciales [11].
- Partículas gruesas en suspensión quedan en el seno del sol de pseudoboehmita al finalizar el período de peptización; estas se atribuyen a la bayerita ya que no es material peptizable. Las partículas se sedimentan lentamente.
- La fuerza adhesiva de la pseudoboehmita en forma coloidal, peptizada con la proporción 0,07 H⁺/Al, es inferior a la de la gelatina, sin embargo produce un aglomerado de la alúmina comercial consistente, homogéneo y plástico. Los gránulos secos presentan alta resistencia mecánica por lo cual no se presenta el fenómeno de laminado durante la compactación en la máquina tableteadora.
- La resistencia a la compresión de los peletizados térmicamente tratados es 20 kgf/cm² aproximadamente. Este resultado hace de la técnica una propuesta aceptable y prometedora debido a las posibilidades amplias de manejo que el método sol-gel ofrece sobre la síntesis y manejo del aglutinante, específicamente su carácter amorfo y su tamaño de partícula.

BIBLIOGRAFÍA

1. DE AGUILAR, M.A. y EON, J.G. "Boehmite - Supported Vanadium Oxide Catalysts". En: *Applied Catalysis A: General*. Vol. 167, 1988, p. 203-213.
2. ELALLOUI, E. *et al.* "Influence of the Sol - Gel Processing Method on the Structures and Porous Texture of Nondoped Aluminas". En: *Journal of Catalysis*. Vol. 166, 1997, p. 340-347.
3. GALINDO, H. *Estudio de los Procesos Sol - Gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina*. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia, 2000.
4. JIRGENSONS, B. y STRAUMANIS, M.E. *Compendio de Química Coloidal*. 1ª. Edición en Español. Compañía Editorial Continental, S.A. Ciudad de México, México, 1995.
5. LIVAGE, J., HENRY, M. y SÁNCHEZ, C. "Sol - Gel Chemistry of Transition Metal Oxides". En: *Progress in Solid State Chemistry*.
6. MEHROTRA, R.C. "Synthesis and Reactions of Metal Alkoxides". En: *Journal of Non - Crystalline Solids*. Vol. 100, 1988, p. 1-15.
7. MEIN, P.G. y REIDIES, A.H. Pat. 4299735. E.U. Noviembre 1981, 6p.
8. MITSCHKE, R. T. y POPE G.N. Pat. 4098874. Eu. Julio, 1978, 6p.
9. MONTALVO, L. y RODRÍGUEZ, J. "Aspectos a Considerar Durante el Sinterizado de Materiales Cristalinos". En: *Cuadernos: Cerámicos & Vítreos*. No. 3, Agosto - Dic. 1994, p 7-17.

10. NASSAU, K. y RAGHAVACHARI, K. "Hydrogen Bonding Considerations in Silica Gels". En: *Journal of Non- Crystalline Solids*. Vol. 104, 1988, p. 181-189.
11. OBERLANDER, R.K. "Aluminas for Catalysts". En : *Applied Industrial Catalysis*. Vol. 3, 1984, p- 63 – 112.
12. PAJONK, G.M. "Catalytic Aerogels". En: *Catalysis Today*. Vol. 35, 1997, p. 319-337.
13. PEARSON, A. Pat. 4579839. EU. Abril, 1986, 9p.
14. PIERRE, A.C. y UHLMANN, A.R. "Amorphous Aluminum Hydroxide Gels". En. *Journal of Non – Crystalline Solids*. Vol. 82, 1986, p. 271-276.
15. POPE, E.J.A. y MACKENZIE, J.D. "Tjeorical Modelling of the Structural Evolution of Gels". En. *Journal of Non- Crystalline Solids*. Vol. 101, 1988, p. 198 - 212
16. SATTERFIELD, C.N. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. 2da. Edición. Mc Graw - Hill. Nueva York, Estados Unidos, 1991.
17. SCHMIDT, H. "Chemistry of Material Preparation by the Sol – Gel Process". En: *Journal of Non – Crystalline Solids*. Vol. 100, 1988, p. 51-64.
18. SCHWARZ, J.A., CONTESCU, C. Y CONTESCU, A. "Methods for Preparation of Catalytic Materials". En: *Chemical Reviews*. Vol 95, 1995, p. 477-510.
19. SHEPELEVA, M.N., SHKRABINA, R.A. y FENELOV, V.N. "Preparation of Strong Alumina Supports for Fluidized Bed Catalysts". En: *Preparation of Catalysts V*. Poncelet, G. y otros, ed. Vol. 5. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, Holanda, 1991, p. 645-663.
20. SIMON, C. "Synthesis and Characterization of Al_2O_3 Catalyst Carriers by Sol – Gel". En: *Journal of Materials Science*. Vol. 30, 1997, p. 5554-5560.
21. UEYAMA, T., WADA, H. y KANEKO, N. "Pulverization and Dispersion Techniques for Agglomerated Particles of Alumina Powder in a Slurry". En: *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 71, No. 2, 1988, p C74- C77.
22. ULRICH, D.R. "Prospects of Sol – Gel Processes". En: *Journal of Non – Crystalline Solids*. Vol. 100, 1988, p.174-193.
23. YAMANE, M., *et al.* "Preparation of a Gel from Metal Alkoxide and its Properties as a Precursor of Oxide Glass". En: *Journal of Material Science*. Vol. 13, 1978, p. 865-870.
24. YEH, T.S. y SACKS, M.D. "Low – Temperature Sintering of Aluminum Oxide". En: *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 71, No. 10, 1998, p. 841-844.
25. YOLDAS, B. E. "Preparation of Glasses and Ceramics from Metal – Organic Compounds". En: *Journal of Materials Science*. Vol. 12, 1977, p. 1203-1208.
26. ————. "A Transparent Porous Alumina". En: *Ceramic Bulletin*. Vol. 54, No. 3, 1975, p. 286-289.
27. ————. "Alumina Gels that Form Porous Transparent Al_2O_3 ". En: *Journal of Materials Science*. Vol. 10, 1975, p. 1856-1860.
28. ————. "Hydrolysis of Aluminium Alkoxides and Bayerite Conversion". En: *Journal of the Applied Chemical and Biotechnology*. Vol. 23, 1972, p. 803-809.