

En español

## Aluminatos de sodio obtenidos del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ a través del método de precipitación controlada

Christhy Vanessa Ruiz Madroñero<sup>1</sup>  
y Jorge Enrique Rodríguez Paéz<sup>2</sup>

### RESUMEN

Los aluminatos de sodio,  $\text{NaAlO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , son materiales que se utilizan en el tratamiento del agua, como fuente de aluminio en la preparación de zeolitas y otros materiales catalíticos, así como aditivo en la manufactura del papel. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al sintetizar aluminatos de sodio por el método de precipitación controlada utilizando como precursor el  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . El uso del método de precipitación controlada permitió, a partir de la valoración potenciométrica del  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  disuelto en agua y empleando como precipitante  $\text{NaOH}$ , determinar las diferentes etapas del proceso para garantizar el control y su reproducibilidad, así como las características del producto final. También se presenta una propuesta sobre el mecanismo de formación de las partículas en el seno de la solución, así como los resultados del efecto del tratamiento térmico sobre las fases cristalinas presentes en el sólido. La caracterización de los polvos obtenidos se realizó utilizando espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y análisis térmico (ATD/TG). Los resultados indican que a 1.000 °C se obtiene como principal fase cristalina aluminato de sodio,  $\text{NaAlO}_2$ , bien cristalizado, y que para tratamientos a 1.500 °C la  $\beta$ -alúmina comienza a formarse.

**Palabras clave:** aluminato de sodio, síntesis, precipitación controlada.

Recibido: junio 12 de 2009

Aceptado: junio 11 de 2010

### Introducción

El aluminato de sodio,  $\text{NaAlO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , es un compuesto inorgánico de gran importancia industrial. Este óxido mixto es utilizado en el tratamiento del agua y como fuente de aluminio en aplicaciones relacionadas con la preparación de zeolitas y otros materiales catalíticos, como aditivos en la manufactura del papel y para ajustar el pH en muchas aplicaciones (Misra, 1986; Kaduk y Pei, 1995).

Un uso interesante del aluminato de sodio está relacionado con la hidratación de cementos especiales bajo condiciones de baja temperatura. Lota *et al.* (1997) investigaron el efecto del  $\text{NaAlO}_2$  sobre la hidratación de un cemento especial.

<sup>1</sup> Ingeniera Física, Universidad del Cauca. Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), Departamento de Física, Popayán, Colombia. cvruiz@unicauca.edu.co

<sup>2</sup> Ph.D., en Ciencias con énfasis en Física de Materiales. Docente e Investigador, Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), Departamento de Física, Universidad del Cauca Colombia, Popayán, Colombia. jpaez@unicauca.edu.co

In English

## Sodium aluminates obtained from the $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ system using the controlled precipitation method

Christhy Vanessa Ruiz Madroñero<sup>3</sup>  
and Jorge Enrique Rodríguez Paéz<sup>4</sup>

### ABSTRACT

Sodium aluminate,  $\text{NaAlO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , is an important commercial chemical used in water treatment, as a source of aluminium in the preparation of zeolites and other catalytic materials and as an additive in paper manufacturing. Sodium aluminates were synthesised in this work by using the  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$  system's controlled precipitation method. Using the controlled precipitation method enabled identifying the process's different stages from potentiometric titration of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dissolved in water and using  $\text{NaOH}$  as precipitating agent to ensure control and reproducibility and also identify final product characteristics. Powders were characterised by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and gravimetric and differential thermal analysis (GDTA). The results indicated that  $\text{NaAlO}_2$  crystallised well at 1,000°C (obtained as the main crystalline sodium aluminate phase) and that  $\beta$ -alumina treatment began to form at 1,500°C.

**Keywords:** sodium aluminate, synthesis, controlled precipitation method.

Received: jun 12th 2009

Accepted: jun 11th 2010

### Introduction

Sodium aluminate ( $\text{NaAlO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) is an inorganic compound having great industrial importance. This mixed oxide is used in water treatment and as a source of aluminium in other applications relating to the preparation of zeolites and other catalytic materials, as additives in paper manufacturing and for adjusting the pH in many applications (Misra, 1986; Kaduk and Pei, 1995).

An interesting use of sodium aluminate is related to special cement hydration at low temperature. Lota *et al.*, (1997) investigated the effect of  $\text{NaAlO}_2$  on special cement hydration.

<sup>3</sup> Physics Engineer, Universidad del Cauca. Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos Group (CYTEMAC), Department of Physics, Popayán, Colombia. cvruiz@unicauca.edu.co

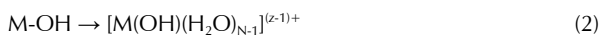
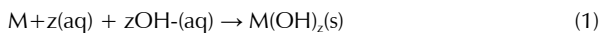
<sup>4</sup> Ph.D., in Physical Sciences with emphasis on Materials. Teaching and Research, Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos Group (CYTEMAC), Department of Physics, Universidad del Cauca Colombia, Popayán, Colombia. jpaez@unicauca.edu.co

## En español

Los resultados de su trabajo indican que la hidratación de este cemento en soluciones acuosas 0,1 a 1,0 M de  $\text{NaAlO}_2$ , se acelera porque el compuesto previene la formación de la capa límite de hidratación que rodearía completamente los granos de cemento. Además observaron que los iones de aluminio presentes en la solución reaccionan rápidamente con los iones calcio liberados de la fase de silicatos de calcio, cuando ella se disuelve, y se forman los aluminatos de calcio hidratados (Lota *et al.*, 1997). Andersen *et al.* (2004) encontraron que el  $\text{NaAlO}_2$  aceleraba la hidratación de la alita y la velita, a 5 y 20 °C, resultado que posibilita el uso del  $\text{NaAlO}_2$  como acelerador de la hidratación del cemento bajo condiciones de frío.

La forma más común del aluminato de sodio es la que se encuentra en el sólido obtenido por la cristalización que ocurre en una solución acuosa con alta concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Misra, 1986). En la literatura (Misra, 1986) se reporta un diagrama de fase del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  que muestra la formación, a bajas temperaturas, del  $\text{NaAlO}_2 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{NaAlO}_2 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$ . Aunque están reportados los patrones de difracción del  $\text{NaAlO}_2 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$  (PDF 2-1025),  $\text{NaAlO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (PDF 29-1165) y el  $\text{NaAlO}_2 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$  (PDF 41-638), la estructura cristalina de aluminato de sodio no se ha dilucidado completamente (Kaduk y Pei, 1995). El  $\text{NaAlO}_2 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$  presenta una estructura donde los aniones están altamente polimerizados, con el Al coordinado tetraédricamente, y una celda unitaria tetragonal ( $a = 10.530 \text{ \AA}$  y  $c = 5.300 \text{ \AA}$ ) (Kaduk y Pei, 1995). Por otro lado, el aluminato de sodio comercial,  $\text{NaAlO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  presenta una celda unitaria tetragonal ( $a = 10.5349 \text{ \AA}$  y  $c = 5.3358 \text{ \AA}$ ) que Kaduk y Pei no pudieron resolver completamente usando los datos logrados en su laboratorio. Por lo mencionado hasta el momento, los aluminatos de sodio no sólo presentan interés tecnológico, sino que existe una motivación adicional relacionada con la necesidad de describir completamente su estructura; esto exige utilizar métodos de síntesis reproducibles y controlables para obtener los  $\text{NaAlO}_2$  requeridos tanto para el estudio básico como para las aplicaciones tecnológicas mencionadas.

En este trabajo se utilizó el método de precipitación controlada para sintetizar los aluminatos de sodio. Este método permite la síntesis de polvos cerámicos a partir de una solución (Arai, 1996; Ganguli y Chatterjee, 1997; Ring, 1996). El proceso de precipitación de los correspondientes precursores, disueltos en un solvente, se realiza mediante la adición de un compuesto químico (agente precipitante) que reacciona con la solución; la otra alternativa es añadir la solución precursora a la solución que contiene el agente precipitante en exceso. En ambos casos se produce una disminución de la solubilidad que conduce a la precipitación del metal. Se trata, por lo tanto, de reacciones de hidrólisis y condensación que ocurren en las soluciones acuosas, de sales metálicas, y que se pueden expresar así (Fernández, 2003):



En general, las etapas del proceso son: 1) nucleación: formación de embriones y posteriormente de núcleos (en la solución se aprecia una ligera turbidez); 2) crecimiento de los núcleos (la turbidez es más intensa); 3) sedimentación, y 4) envejecimiento.

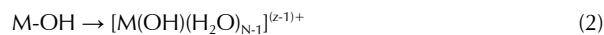
Las principales variables a considerar durante el desarrollo del proceso se interrelacionan y son: a) la concentración de los reactivos, que afecta principalmente el tamaño de partícula;

## In English

The results of their study indicated that hydration of this cement in 0.1 to 1.0 M aqueous solutions of  $\text{NaAlO}_2$  was accelerated because the compound prevented the formation of the hydration boundary layer which completely surrounded the cement grains. They also observed that aluminium ions in the solution quickly reacted with calcium ions released from calcium silicate phase (when it is dissolved) and formed hydrated calcium aluminates (Lota *et al.*, 1997). Andersen *et al.*, (2004) found that  $\text{NaAlO}_2$  accelerated alite and velite hydration (5°C and 20°C, respectively), such result enabling the use of  $\text{NaAlO}_2$  as a cement hydration accelerator in cold conditions.

The most common form of sodium aluminate is found in the solid obtained by crystallisation which occurs in a concentrated aqueous solution from  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Misra, 1986). In the literature, Misra has reported a phase diagram of the  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  system, showing the formation of  $\text{NaAlO}_2 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaAlO}_2 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$  at low temperatures (Misra, 1986). Although  $\text{NaAlO}_2 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$  (PDF 2-1025),  $\text{NaAlO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (PDF 29-1165) and  $\text{NaAlO}_2 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$  (PDF 41-638) diffraction patterns have been reported, the crystal structure of sodium aluminate has not been fully elucidated (Kaduk and Pei, 1995).  $\text{NaAlO}_2 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$  has a structure where the anions are highly polymerised, with tetrahedrally coordinated Al and a tetragonal unit cell ( $a = 10.530 \text{ \AA}$  and  $c = 5.300 \text{ \AA}$ ) (Kaduk and Pei, 1995). On the other hand, commercial sodium aluminate ( $\text{NaAlO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) has a tetragonal unit cell ( $a = 10.5349 \text{ \AA}$  and  $c = 5.3358 \text{ \AA}$ ) that Kaduk and Pei could not fully resolve using the information obtained in their laboratory. As mentioned so far, sodium aluminates, not only have technological interest, but there is an additional motivation regarding the need to fully describe its structure; this requires using a reproducible and controllable strategy for obtaining the  $\text{NaAlO}_2$  needed both for basic study and the technological applications mentioned above.

The controlled precipitation method was used in this work for synthesising sodium aluminate. This method allows the synthesis of ceramic powders from a solution (Arai, 1996; Ganguli and Chatterjee, 1997; Ring, 1996). The corresponding precursors, dissolved in a solvent, are precipitated by adding a chemical compound (precipitating agent) that reacts with the solution; the other alternative is to add the precursor solution to the solution containing the precipitating agent in excess. In both cases there is a decrease in solubility leading to the precipitation of metal. The hydrolysis and condensation reactions of metallic salts occurring in aqueous solutions in this process can be expressed so (Fernández, 2003):



The stages of the process are: nucleation, being the formation of embryos and later cores (seen a slight turbidity in the solution), the growth of cores (turbidity is more intense), sedimentation and aging.

The main variables to consider during its development are interrelated. They consist of the concentration of the reagents which primarily affect particle size.

En español

el incremento de la concentración del ion metálico aumentaría el número de núcleos, alto grado de sobresaturación, reduciendo el tamaño de partícula; b) el pH del sistema, ya que pueden aparecer compuestos que pueden presentar varias formas polimórficas a distintos pH; hay que evitar precipitaciones incompletas, por tomar un pH bajo, o lo contrario, la formación de complejos solubles al utilizar un pH demasiado alto; c) la temperatura afecta la solubilidad de las sales; (d) La velocidad de agitación para prevenir la aparición de aglomerados, y (e) la temperatura a la que se debe tratar el sólido precipitado para obtener los compuestos de interés.

Algunos de los problemas que presenta este método de síntesis contemplan la presencia de impurezas en los productos debidas a: los agentes precipitantes por una incompleta o no uniforme precipitación o a una incorrecta operación de lavado que puede provocar, además, si no se realiza de forma adecuada, pérdidas del material con consecuentes desviaciones estequiométricas (Fernández, 2003). Empleando el método de precipitación controlada se sintetizaron polvos de aluminato de sodio. Se realizó la curva de valoración del sistema  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  para conocer la evolución del sistema e identificar las etapas del proceso durante la adición de una solución de NaOH, a una concentración de 2M, a la solución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  con concentración de 0,1M. Los polvos obtenidos se caracterizaron utilizando espectroscopia infrarroja (FTIR) para conocer los principales grupos funcionales, difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases cristalinas del sistema y análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG) para conocer el efecto del tratamiento térmico sobre el sólido precipitado.

## Procedimiento experimental

### Síntesis de aluminatos de sodio utilizando precipitación controlada

Se prepararon, separadamente, las soluciones 0,1 M de nitrato de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Merck 95%) y 2 M de hidróxido de sodio (NaOH-Mallinckrodt 98,7%), en volúmenes de agua destilada de 50 ml y 100ml, respectivamente. La solución de nitrato de aluminio se agitó continuamente a temperatura ambiente (728 Stirrer Metrohm). Luego, la solución de hidróxido de sodio se adicionó empleando un dosificador (Metrohm Dosimat 685) a una velocidad de adición de 0,0046 ml/s (0,084 ml cada 18 s) a la solución de nitrato. Para obtener las curvas de valoración potenciométrica se registraron los valores de pH (pH-metro Metrohm 744) a medida que se adicionaba el NaOH; el sistema se llevó hasta un valor de pH de 11,24. Un esquema del proceso de síntesis se indica en la figura 1. La suspensión obtenida se dejó secar en una estufa a 70 °C durante 24 horas y el polvo obtenido se maceró, utilizando un mortero de ágata, para luego hacerle diferentes tratamientos térmicos y las caracterizaciones respectivas, anteriormente indicadas.

### Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos

Los polvos obtenidos por precipitación controlada se caracterizaron inicialmente con espectroscopia infrarroja (Termo Nicolet IR200 Spectrometer) para identificar los principales grupos funcionales presentes en la muestra y, además, se registraron los

In English

The increase in metal ion concentration would increase the number of cores, induce a high degree of supersaturation and reduce particle size. The pH of the system (it may appear compound) may have several polymorphic forms at different pH. Incomplete precipitation to take a low pH must be avoided, or otherwise soluble complexes may be formed by using a high pH. Temperature affects salt solubility. Mixing speed prevents the occurrence of agglomerates and treatment temperature is important in obtaining the compound of interest.

Some of the problems with this synthesis method provide for the presence of impurities in the products due to the precipitating agent, by an incomplete or non-uniform precipitation or incorrect laundering operation that may cause further material losses with consequential stoichiometric deviations (Fernández, 2003). Sodium aluminate powders were synthesised by using the controlled precipitation method. The titration curve for the  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  system was obtained for understanding the system's evolution and identifying the process steps when adding a NaOH solution, at 2M concentration, to an  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  solution having 0.1M concentration. Powders were characterised using infrared spectroscopy (FTIR) to ascertain the main functional groups, X-ray diffraction (XRD) was used for identifying the system's crystalline phases and gravimetric and differential thermal analysis (GDTA) for determining the effect of heat treatment on the solid.

## Experimental procedure

### Sodium aluminate synthesis using controlled precipitation

Solutions of 0.1M aluminium nitrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Merck 95%) and 2M sodium hydroxide NaOH-Mallinckrodt 98.7%) were prepared separately in 50 ml and 100 ml volumes of distilled water, respectively. The aluminium nitrate solution was stirred continuously at room temperature (728 Stirrer Metrohm). The sodium hydroxide solution was then added to the nitrate solution using a dispenser (Metrohm Dosimat 685) at 0.0046 ml/s (0.084 ml every 18 s) addition rate. Potentiometric titration curves were obtained by recording the pH values (pH-metro Metrohm 744) when adding the NaOH; the system was brought to 11.24 pH. Figure 1 gives an outline of the synthesis process. The resulting suspension was dried in an oven at 70°C for 24 hours and the powder was macerated using an agate mortar. This powder was heat-treated at different temperatures and after being characterised.

### Characterising the ceramic powders so obtained

The powders obtained by controlled precipitation were initially characterised with infrared spectroscopy (Termo Nicolet IR200 Spectrometer) to identify the major functional groups present in the sample.

En español

cambios en los grupos funcionales considerando los diferentes tratamientos térmicos efectuados al sólido precipitado.

Para determinar las fases cristalinas existentes se utilizó difracción de rayos X (DRX); para ello se empleó el equipo Siemens D5000, radiación  $CuK\alpha$  (1.54056 Å), en el rango de 10° a 70°. Para conocer las temperaturas a las que ocurren los principales cambios de fase, así como la descomposición de la fase orgánica y los procesos de cristalización, se recurrió al análisis térmico diferencial (ATD) (DTA-50 Shimadzu, en una atmósfera de aire seco, con flujo de 7 l/min y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min), y análisis termogravimétrico (TG).

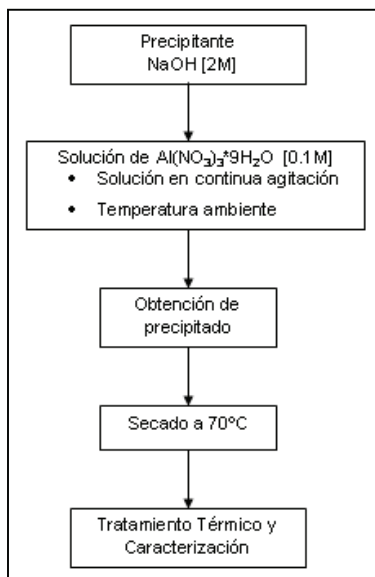


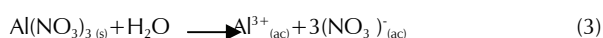
Figura 1. Procedimiento experimental llevado a cabo empleando el método de precipitación controlada.

## Resultados

### Valoración potenciométrica

En la curva de valoración obtenida para la solución de 0,1 M de nitrato de aluminio y 2 M de hidróxido de sodio (Figura 2), se pueden identificar cuatro regiones que indican las etapas del proceso de formación del precipitado. En la región I hay consumo de  $OH^-$  y una variación de pH, no tan representativa como en la región III, donde la pendiente de la curva indica un cambio rápido en los valores del pH. La región II es una zona casi plana, indicando poca variación del pH del sistema y señala un alto consumo de  $OH^-$ . La región IV corresponde a la región de saturación de la disolución (Cobo, 2005).

La solubilidad del  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  en agua es total, se obtiene una solución transparente y homogénea. Si se considera una disociación completa del precursor, la reacción que ocurriría se puede expresar así (Cobo, 2005):



Pero normalmente, lo que puede ocurrir son reacciones de hidrólisis parcial de las especies químicas de Al, donde el  $Al(NO_3)_3$  se disociaría parcialmente formando especies acuo nitrato de aluminio como se propone en las siguientes reacciones (Cobo, 2005):

In English

The changes in functional groups considering different heat treatment made to the solid precipitate were then analysed.

X-ray diffraction (XRD) was used for determining the crystalline phases existing in the solids.  $CuK\alpha$  (1.54056 Å) radiation equipment was used for this (10° to 70° range). Differential thermal analysis (DTA) (DTA-50 Shimadzu) was used for ascertaining the different physical-chemical events occurring when the solids being synthesised were thermally treated (dry air atmosphere, 7 l/min flow and 10°C/min heating rate) and subjected to thermogravimetric analysis (TG).

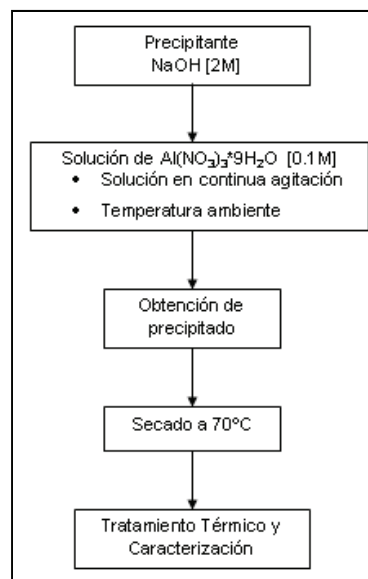


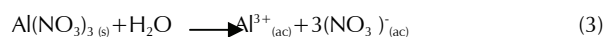
Figure 1. Experimental procedure using the controlled precipitation method

## Results

### Potentiometric titration

Four regions can be identified in the titration curve obtained for the 0.1M aluminium nitrate and 2M sodium hydroxide solution (Figure 2) showing the stages of precipitate formation. There was  $OH^-$  consumption and pH variation in region 1 (Figure 2), not as representative as in region 3 where the slope of the curve indicated rapid change in pH values. Region 2 was a plateau indicating little change in pH for the system and represented high  $OH^-$  consumption. Region 4 corresponded to the solution's saturation region (Cobo, 2005)

There is total solubility of  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  in water; the solution obtained is transparent and homogeneous. If complete dissociation of the precursor is considered, then this reaction can be expressed as (Cobo, 2005):



This reaction normally occurs with partial hydrolysis of the chemical species of Al, where  $Al(NO_3)_3$  becomes partially dissociated, forming aluminium nitrate aquo species, as proposed in the following reactions (Cobo, 2005);

En español

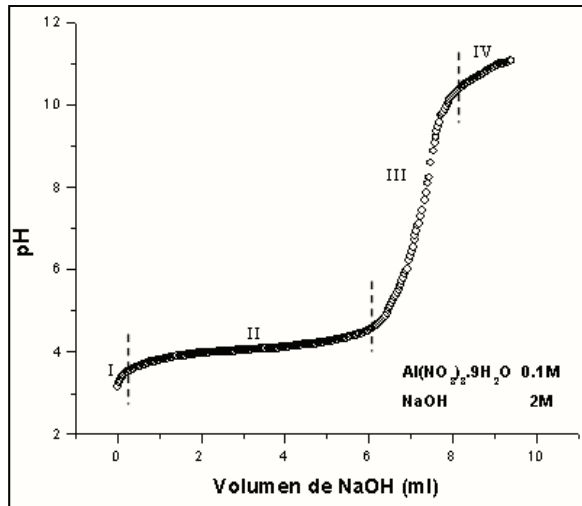


Figura 2. Curva de Valoración potenciométrica correspondiente al sistema 0.1M  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O / 2M NaOH$

Cada una de las especies formadas a través de las anteriores reacciones experimentará reacciones de hidrólisis dado el poder de solvatación que poseen las moléculas de agua, favoreciéndose la formación de la especie  $[Al(H_2O)_6]^{+3}$ , ecuación (5), donde el Al presenta un ambiente coordinativo con seis (6) moléculas de agua como primeros vecinos. Por otro lado, se debe considerar la formación de especies acuo hidroxilo nitrato de aluminio, como se indica en las siguientes reacciones (Cobo, 2005);



Si se observa la Figura 2, región I, durante la adición del NaOH a la disolución el agente precipitante interactúa con las especies químicas que existen en la solución de nitrato de aluminio, observándose una ligera turbidez en el sistema, lo que indica la formación de agregados coloidales. El ligero incremento en el valor del pH en esta región se puede deber a la neutralización de las especies ácidas por los  $OH^-$  que son producto de la disociación del NaOH; se generan protones,  $H^+$ , durante la formación de especies mononucleares por medio de las reacciones de hidrólisis (ecuaciones 3 a 5). En la región II se deben conformar especies mono, polinucleares y poliméricas, a través de las reacciones de hidrólisis y condensación, que permitirían la formación de embriones de la fase sólida; cuando estos adquieren su tamaño crítico se consolidarían los núcleos. Como en el sistema se encuentra el ión nitrato, es posible que se formen dímeros que contengan este anión  $[Al_2(OH)_2(OH_2)_2(NO_3)_6]^{-2}$ , además de especies polinucleares de tipo  $[Al_2(OH)_2(OH_2)_8]^{+4}$ ,  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{+7}$  y  $[Al_3(OH)_4(OH_2)_9]^{+5}$ , las que a su vez pueden llevar a la formación de  $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](NO_3)_4$  en el sistema (Cobo, 2005).

In English

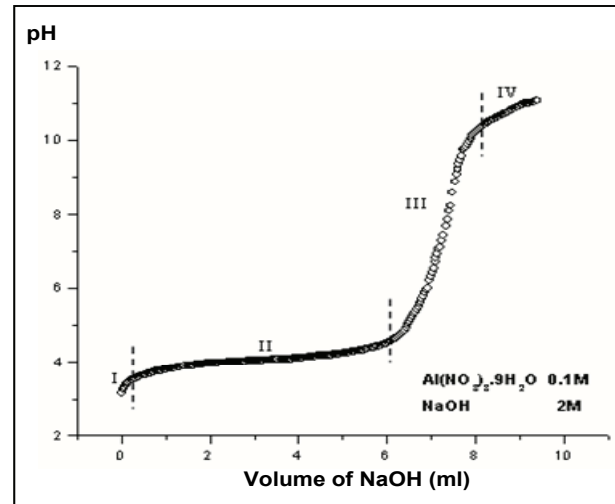
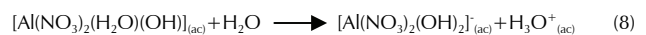


Figure 2. Potentiometric titration curve for the 0.1M  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O / 2M NaOH$  system

As water has a high solvation power, each species produced through the above reactions experienced hydrolysis reactions favouring  $[Al(H_2O)_6]^{+3}$  formation (equation (5)), where Al presented an environment coordinated with six (6) water molecules as first neighbours. On the other hand, the formation of aquo hydroxo aluminium nitrate should be considered, as shown in the following reactions (Cobo, 2005);



Observing region 1 in Figure 2, the precipitating agent interacted with the chemical species in the aluminium nitrate solution, slight turbidity being observed in the system. This effect indicated the formation of colloidal aggregates. The slight increase in pH value in this region may have been due to the neutralisation of acid species for the  $OH^-$  resulting from NaOH dissociation. The protons ( $H^+$ ) generated during mononuclear species formation (equations 3 to 5) were also neutralised. The hydrolysis and condensation reactions in region 2 would permit the forming of mono, polynuclear and polymeric species. This species allowed the formation of solid phase embryos inside the solution and when they acquired a critical size the solid phase nucleus would become consolidated in the system. As the solution contained nitrate ions, it was possible to form dimers containing this anion  $[Al_2(OH)_2(OH_2)_2(NO_3)_6]^{-2}$ .  $[Al_2(OH)_2(OH_2)_8]^{+4}$ ,  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{+7}$  and  $[Al_3(OH)_4(OH_2)_9]^{+5}$  polynuclear species may be obtained. These chemical species can lead to the formation of  $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](NO_3)_4$  in the system (Cobo, 2005).

En español

En la región III de la figura 2, donde se presenta una marcada variación del pH, se reduce la eficacia del proceso de conformación de complejos de aluminio y la formación de núcleos indicado debido al bajo consumo de  $\text{OH}^-$  por el sistema, lo que se verifica con el aumento de pH del sistema (Cobo, 2005).

En la región IV, correspondiente a la saturación del sistema, el color blanco que presentaba la suspensión se tornó más intenso, por lo cual los fenómenos que deberían predominar serían el de redisolución de la fase sólida y la formación de aglomerados de partículas coloidales (Cobo, 2005). El sodio presente en el NaOH, empleado como agente precipitante y que se espera se encuentre en la matriz de la fase sólida obtenida al final del proceso, es de vital importancia para conformar los aluminatos de sodio.

### Espectroscopia infrarroja (FTIR)

En la figura 3 se muestran los espectros IR correspondientes a polvos cerámicos tratados a diferentes temperaturas y que fueron obtenidos por precipitación controlada, a un pH de 11.24.

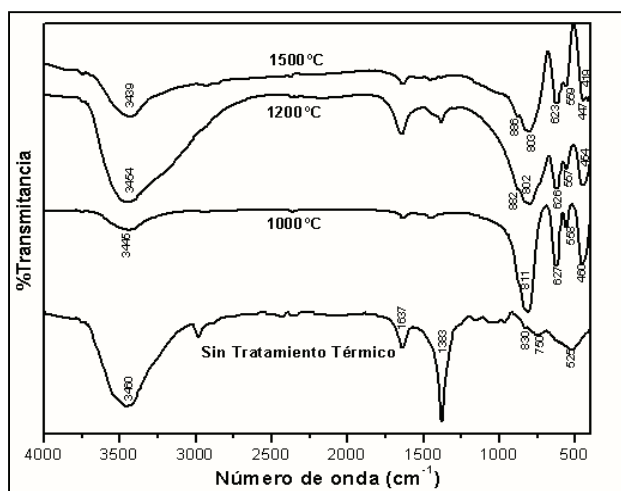


Figura 3. Espectros de infrarrojo de los polvos obtenidos por precipitación controlada y tratados a diferentes temperaturas

En los espectros la banda a  $3.440\text{ cm}^{-1}$  fue asignada a un modo vibracional del H-O-H, mientras que la de  $1.630\text{ cm}^{-1}$  se puede asociar al agua presente en el sistema. Para el espectro correspondiente a la muestra sin tratamiento térmico (Figura 3), se pueden identificar bandas asociadas al  $\text{NO}_3^-$  libre, enlaces N-O a  $1.383\text{ cm}^{-1}$  tensión doblemente degenerado (enlace fuerte), y las ubicadas a  $830$  y  $750\text{ cm}^{-1}$ , que corresponderían a modos de deformación (Cobo, 2005). La banda ubicada a  $525\text{ cm}^{-1}$  estaría asociada a la vibración del enlace Al-O (Nakamoto, 1962). Se observa en los espectros de las muestras tratadas a  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1.500\text{ }^\circ\text{C}$  de la misma figura, que no aparecen las bandas asociadas al  $\text{NO}_3^-$ ; banda de  $1.383\text{ cm}^{-1}$  característica de este grupo funcional, y aparecen bandas a  $811\text{ cm}^{-1}$ ,  $806\text{ cm}^{-1}$  y  $803\text{ cm}^{-1}$ , que pueden corresponder a la formación de enlaces de especies triangulares del tipo O-O; las bandas a  $627\text{ cm}^{-1}$  y  $558\text{ cm}^{-1}$  deben corresponder a las vibraciones del enlace Al-O (Nakamoto, 1962). El desplazamiento de la banda a  $627\text{ cm}^{-1}$ , presente en el espectro de la muestra tratada a  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$  hacia menores números de onda, para los tratamientos a  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1.500\text{ }^\circ\text{C}$ , indicaría que la energía de enlace y la estabilidad de los grupos funcionales se hace mayor cuando las muestras son tratadas a temperaturas altas.

In English

The curve presented a marked change in pH in region 3, Figure 2. This behaviour indicated that the process' effectiveness for forming the aluminium complex and nucleus formation became reduced. The low  $\text{OH}^-$  consumption for the system was related to the system's pH increase (Cobo, 2005).

Region 4 of the curve, Figure 2, corresponded to the saturation of the system. The white suspension was more intense; this indicated that chemical weathering and formation of colloidal particle agglomerates were the principal phenomena in the process (Cobo, 2005). The NaOH used as precipitating agent was the source of sodium which could be expected to become incorporated inside the solid phase matrix obtained. This process is vital for shaping sodium aluminates.

### Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Figure 3 shows the IR spectra for ceramic powders treated at different temperatures which were obtained by controlled precipitation at pH 11.24.

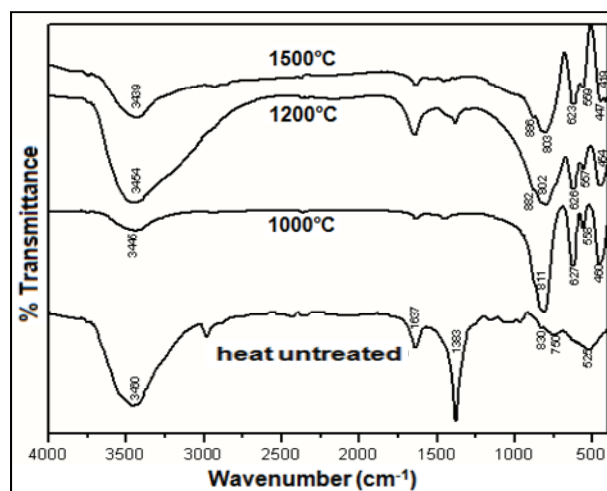


Figure 3. Infrared spectra of powders obtained by precipitation and treated at different temperatures

The  $3.440\text{ cm}^{-1}$  band in the spectra was assigned to a vibrational mode of H-O-H, while the  $1.630\text{ cm}^{-1}$  band could have been associated with water in the system. For the spectrum corresponding to the sample without heat treatment, Figure 3, bands can be identified as being associated with  $\text{NO}_3^-$  free, N-O bonds in  $1.383\text{ cm}^{-1}$  doubly degenerate tension (strong bond), and were located at  $830$  and  $750\text{ cm}^{-1}$  which corresponded to deformation modes (Cobo, 2005). The band located at  $525\text{ cm}^{-1}$  would have been associated with the vibration of Al-O bond (Nakamoto, 1962). The following bands were not associated with  $\text{NO}_3^-$  in the spectra of the samples treated at  $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1,200\text{ }^\circ\text{C}$  and  $1,500\text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 3): the  $1.383\text{ cm}^{-1}$  band characteristic of this functional group and bands appearing at  $811\text{ cm}^{-1}$ ,  $806\text{ cm}^{-1}$  and  $803\text{ cm}^{-1}$ , which may have corresponded to the formation of O-O triangular species bonds. Bands at  $627\text{ cm}^{-1}$  and  $558\text{ cm}^{-1}$  must have corresponded to the vibrations of the Al-O bond (Nakamoto, 1962). The shift of the band at  $627\text{ cm}^{-1}$  present in the spectrum of the sample treated at  $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ , at lower wave numbers, for treatments at  $1,200\text{ }^\circ\text{C}$  and  $1,500\text{ }^\circ\text{C}$ , indicated that the binding energy and stability of the functional groups became greater when samples were treated at high temperatures.

En español

Para los espectros de las muestras tratadas térmicamente (Figura 3), se lograron identificar las bandas asociadas a los enlaces O-Na-O que se ubicarían a  $456\text{ cm}^{-1}$ , a  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $448\text{ cm}^{-1}$ , a  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$ , y  $447\text{ cm}^{-1}$ , a  $1.500\text{ }^\circ\text{C}$  (Londoño, 2004).

### Difracción de rayos X (DRX)

Las principales fases cristalinas existentes en los sólidos obtenidos por el método de síntesis empleado en este trabajo, del sistema  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O - NaOH$ , y que fueron sometidos a diferentes tratamiento térmicos, se indican en la figura 4.

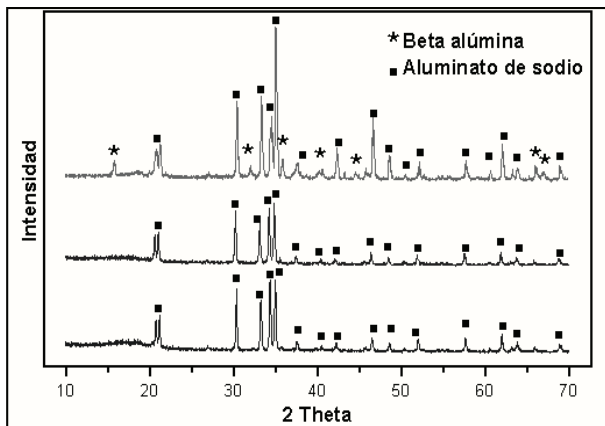


Figura 4. Difractogramas correspondientes a sólidos del sistema [2M]  $NaOH/[0.1M] Al(NO_3)_3$ , pH 11.24, tratados a  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1.500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

Los difractogramas de la figura 4 muestran que a  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$  se tiene como fase mayoritaria aluminato de sodio ( $NaAlO_2$ ) (PDF33-1200) bien cristalizado. Al tratar la muestra a  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$  se mantiene el aluminato de sodio ( $NaAlO_2$ ) como principal fase cristalina, donde los picos representativos están más definidos. La muestra tratada a  $1.500\text{ }^\circ\text{C}$  presenta una mezcla de fases, predominando el aluminato de sodio ( $NaAlO_2$ ). Además son evidentes algunos picos correspondientes a la fase  $\beta$ -alúmina ( $Na_2O(Al_2O_3)_{11}$ ).

### Análisis térmico diferencial (ATD) y análisis termogravimétrico (TG)

La curva de ATD correspondiente a la muestra sólida obtenida por precipitación controlada, a pH 11.24, se muestra en la figura 5.

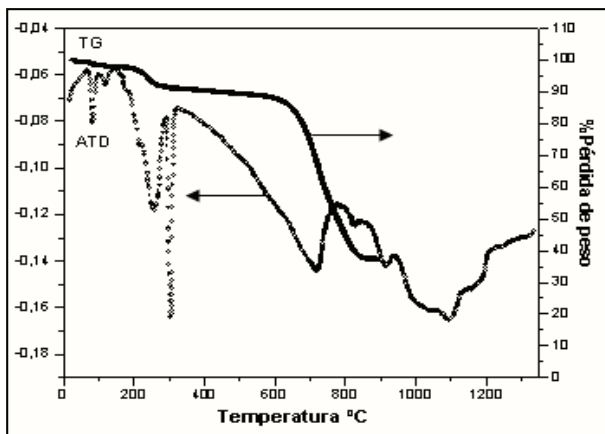


Figura 5. Curvas de ATD-TG de la muestra de [2M] de  $NaOH/[0,1\text{ M}]$  de  $Al(NO_3)_3$  obtenida por precipitación controlada.

In English

Bands associated with O-Na-O bonds were identified at  $456\text{ cm}^{-1}$  at  $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $448\text{ cm}^{-1}$  at  $1,200\text{ }^\circ\text{C}$ , and  $447\text{ cm}^{-1}$ , at  $1,500\text{ }^\circ\text{C}$  for the spectra of thermally-treated samples (Figure 3) (Londoño, 2004).

### X- ray diffraction (XRD)

The main crystalline phases present in the solids obtained by the synthesis method used in this study of the  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O - NaOH$  system were subjected to different thermal treatments (Figure 4).

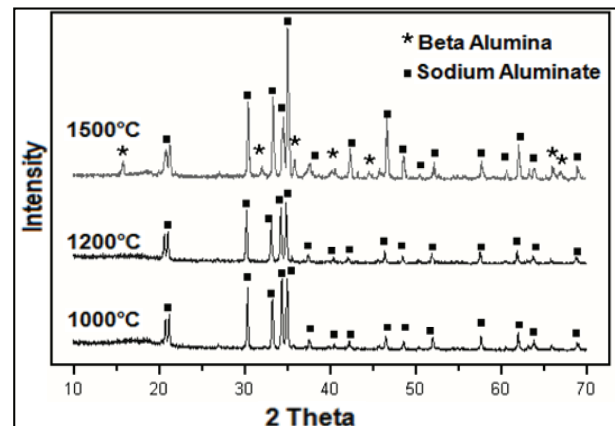


Figure 4. XRD patterns for solids from the [2M]  $NaOH/[0.1M] Al(NO_3)_3$ , system pH 11.24, treated at  $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1,200\text{ }^\circ\text{C}$  and  $1,500\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 hour

The diffractograms in Figure 4 show that the majority phase of well-crystallised sodium aluminate ( $NaAlO_2$ ) (PDF33-1200) was presented at  $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ . Sodium aluminate phase was still present as main crystalline when treating the sample at  $1,200\text{ }^\circ\text{C}$  where representative peaks were more defined. The sample treated at  $1,500\text{ }^\circ\text{C}$  presented a mixture of phases, predominantly sodium aluminate ( $NaAlO_2$ ). There were also peaks corresponding to  $\beta$ -alumina phase ( $Na_2O(Al_2O_3)_{11}$ ).

### Gravimetric and differential thermal analysis GDTA

The GDTA curve for the solid sample obtained by controlled precipitation, pH 11.24, is shown in Figure 5.

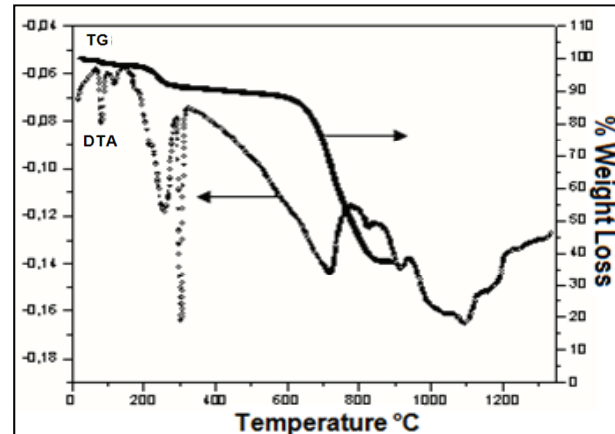


Figure 5. GDTA curves for the [2M] sample in  $NaOH/[0.1M]$  of  $Al(NO_3)_3$  obtained by controlled precipitation

## En español

En esta curva se observan dos picos endotérmicos alrededor de los 86 °C y 112 °C y que se pueden asociar a la volatilización del agua fisiorbida y a la de cristalización, respectivamente. Alrededor de los 258 °C se presenta un pico endotérmico, relacionado con una leve pérdida de peso en la curva TG, que se puede asociar, principalmente, a la deshidroxilación del NaOH (Arai, 1996). El pico endotérmico intenso a ~306 °C puede corresponder a la deshidroxilación de especies del tipo Al-OH, presentes en la muestra, que darían lugar a la formación de enlaces Al-O. Por otro lado, es posible que se produzca una eliminación progresiva del ion nitrato, ya que a partir de ~ 632 °C se manifiesta una rápida pérdida de peso que está asociada a un pico endotérmico en la curva de ATD.

A la temperatura de ~838 °C la muestra adquiere peso constante y los picos endotérmicos que se presentan a ~917 °C y ~1100 °C se podrían asociar a la formación y cristalización del aluminato de sodio, que es la fase mayoritaria observada en los difractogramas (Figura 4), desde 1.000 °C hasta 1.200 °C.

## Conclusiones

Las principales conclusiones que se pueden extraer de los resultados obtenidos en este trabajo son las siguientes:

La valoración potenciométrica permitió identificar las etapas que ocurren durante el proceso de síntesis, cuatro regiones, para las cuales se describieron los principales fenómenos fisicoquímicos que pueden ocurrir. Esto permitió estructurar un medio de control para el proceso y así poder garantizar la reproducibilidad de éste.

Tanto los resultados de espectroscopia infrarroja, como los de DRX, indican que a partir de 1.000 °C ya es evidente la formación del NaAlO<sub>2</sub>. La espectroscopia infrarroja permitió identificar las bandas correspondientes a las vibraciones del enlace Al-O y la banda asociada al enlace O-Na-O, que se ubica entre 456 cm<sup>-1</sup> y 448 cm<sup>-1</sup>. Al tratar térmicamente las muestras, a temperaturas mayores a 1.000 °C, las bandas asociadas a los enlaces Al-O y O-Na-O se desplazaron hacia menores números de onda, indicando una mayor fuerza de los enlaces y por lo tanto mayor estabilidad del compuesto formado.

Los difractogramas de rayos X de las muestras estudiadas posibilitaron determinar que la principal fase cristalina presente en las muestras era NaAlO<sub>2</sub> (PDF33-1200) y como fase minoritaria Na<sub>2</sub>O(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>11</sub> (PDF19-1177), específicamente en la muestra tratada a 1.500 °C.

Los resultados obtenidos en este trabajo constituyen la base para futuras investigaciones que traten sobre el uso de los aluminatos de sodio en la obtención de materiales catalíticos y cementantes, y de beta alúmina (Londoño, 2004; Ruiz, 2008), considerando su uso como electrolito sólido y sensor de gases, principalmente.

## Bibliografía / References

- Andersen, M. D., Jakobsen, H. J., Skibsted, J., Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by <sup>27</sup>Al y <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy., *Cement and Concret Research*, Vol. 34, 2004, pp. 857-868.
- Arai, Y., *Chemistry of powder production.*, 1a ed., London, Chapman & Hall, 1996, pp. 281.

## In English

This curve presented two endothermic peaks around 86°C and 112°C which may have been associated with the volatilisation of physisorbed water and crystallisation, respectively. An endothermic peak appeared around 258°C, associated with a slight weight loss in GDTA curve which might have been mainly associated with the dehydroxylation of NaOH (Arai, 1996). The intense endothermic peak at ~ 306°C may have corresponded to the de-hydroxylation of Al-OH type species present in the sample, which would have led to the formation of Al-O bonds. On the other hand, there could have been progressive elimination of the nitrate ion, because rapid weight loss was shown from ~ 632°C which was associated with an endothermic peak on the GDTA curve.

The sample had constant weight at ~838°C and endothermic peaks presented at ~917°C and ~1,100°C could have been associated with the formation and crystallisation of sodium aluminate which was the majority phase observed in the diffractograms (Figure 4) from 1,000° C to 1,200°C .

## Conclusions

Potentiometric titration identified the stages which occur during synthesis (four regions) for which the main physicochemical phenomena which can occur have been detailed. This allowed a means of control structure for the process and to ensure reproducibility.

Both the results of infrared spectroscopy and XRD indicated that NaAlO<sub>2</sub> training is already evident from 1,000°C onwards. Infrared spectroscopy identified bands corresponding to the vibrations of the Al-O bond and the band associated with the O-Na-O bond, located between 456 cm<sup>-1</sup> and 448 cm<sup>-1</sup>. Samples heat treated at temperatures above 1,000°C had bands associated with Al-O bonds and O-Na-O shifted towards lower wave numbers, indicating greater bond strength and therefore greater stability for the compound so formed.

The X-ray diffractograms of the samples studied revealed that the main crystalline phase present in the samples was NaAlO<sub>2</sub> (PDF33-1200) and Na<sub>2</sub>O(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>11</sub> (PDF19-1177) as a minority phase, specifically in the sample treated at 1,500°C.

The results will form the basis for future research which will discuss the use of sodium aluminate in obtaining catalytic and cementitious materials and beta alumina (Londoño, 2004; Ruiz, 2008), mainly considering their use as solid electrolyte and gas sensor.

- Cobo, J., Estudio de la síntesis de alúmina por el método de precipitación controlada (MCP)., Trabajo de Grado presentado a la Universidad del Cauca, para optar al título de Química, 2005.

- Fernández, J. F., Vaquerizo, J., (ed), *Introducción a la Electrocerámica.*, 1º ed, Madrid, Fundación Rogelio Segovia para el Desarrollo de las Telecomunicaciones., 2003.



- Ganguli, D., Chatterjee, M., Ceramic powder preparation: a handbook., Boston / Dordrecht / London, Kluwers Academic Publishers, 1997.
- Kaduk, J. A., Pei, S., The crystal structure of hydrated sodium aluminate  $NaAlO_2 \cdot 5/4 H_2O$  and its dehydration product., Journal Solid State Chemistry, Vol 115, 1995, pp. 126-139.
- Londoño, F., Síntesis y caracterización de  $\beta$ -Alúmina., Trabajo de Grado presentado a la Universidad del Cauca, para optar al título de Ingeniero Físico, 2004.
- Lota, J. S., Bensted, J., Pratt, P. L., Effect of sodium aluminate on class G oil well cement hydration at low and ambient temperatures., Proceedings of the 10 th International Congress on the Chemistry of cement, Vol. 3, 1997.
- Misra, C., Industrial alumina chemicals, ACS monograph., American Chemical Society, Vol. 184, and references therein, 1986, pp. 151-155.
- Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds., New York- London, John Wiley & Inc., 1962.
- Ring, T. A., Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis., New York, Academic Press., 1996.
- Ruiz, V., Síntesis de  $\beta$ -Alúmina por rutas químicas y estudio de su conformado Cerámico., Trabajo de Grado presentado a la Universidad del Cauca, para optar al título de Ingeniera Física, 2008.
- Georgakis, C., On the use of extensive variables in process dynamics and control., Chem. Eng. Sci., Vol. 41, 1986, pp.1471-1484.
- Hung, C., Chen, Y., Ward J.D., Yu, C., Dynamics of processes with recycle: Multifeed ternary systems., Ind. Eng. Res., Vol. 45, 2006, pp. 8864-8677.
- Luyben, W. L., Snowball effects in reactor/separator processes with recycle., Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 33, 1994, pp. 299-305.
- Monroy-Loperena, R., Solar, R., Alvarez-Ramirez, J., Balanced control scheme for reactor/separator processes with material recycle., Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 43, 2004, pp. 1853-1862.
- Tyreus, B. D., Luyben, W. L., Dynamics and control of recycle systems. 4. Ternary systems with one and two recycle streams., Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1993, pp.1154-1162.