

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO			
RAD:	13-252810- -2	FECHA:	2015-01-30 09:10:04
DEP:	2020 DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES	EVE:	378 FASE NACIONAL INCLUIDO CAPITULO I
TRA:	11 PCT-PATENTE DE INVENCION CAPITULOS I Y II	FOLIOS:	14
ACT:	519 PRESENTACION		

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C.,

Abogado(a)/Señor(a)
SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ

Asunto: Radicación: 13-252810- -2
 Trámite: 11
 Evento: 378
 Actuación: 519
 Oficio: 915
 Folios: 14

Patente de Invención	X			Patente de Modelo de Utilidad	
Vía Nacional					
Vía PCT (Fase Nacional)	X	Capítulo I	X	Capítulo II	
No. Solicitud Internacional	PCT/US2011/066012				
Fecha de Presentación Internacional	20/12/2011				

Como resultado del examen de fondo realizado, con fundamento en el Artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción:	Radicado N° 13-252810-00000-0000	24/Octubre/2013
Reivindicaciones:	Radicado N° 13-252810-00000-0000	24/Octubre/2013
Prioridad:	US 61/479,069	26/Abril/2011

2. Análisis de la Prioridad

Se acepta la reivindicación de prioridad porque ésta solicitud fue presentada dentro del plazo establecido (Art. 9 D 486) y su contenido técnico corresponde con el de la prioridad reivindicada.

3. Objeto de la invención

De acuerdo con lo establecido en el numeral 1.2.2.2 del capítulo primero del Título 10 de la Circular Única para efectos del examen de patentabilidad, se tendrá en cuenta la tasa pagada por la solicitante al momento de comenzar el examen para las reivindicaciones adicionales; esto es que cuando la solicitud contenga más de diez (10) reivindicaciones y no se haya pagado la tasa complementaria, sólo se estudiarán las cubiertas por la tasa pagada. En el presente caso se estudiarán las reivindicaciones 1 a 44 del capítulo reivindicatorio (Radicado N°. 13-252810-00000-0000).

Título de la solicitud: “Composiciones activas de antitranspirante y fabricación de las mismas”

El problema planteado en esta solicitud consiste en la necesidad de proporcionar composiciones que usen especies de aluminio de alta eficacia como agente antitranspirante.

Para resolver este problema técnico la solicitud en estudio proporciona una composición activa de antitranspirante que comprende una sal de aluminio, la sal de aluminio (i) que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1; y (ii) que tiene una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76ppm por RMN de ^{27}Al que está presente en una abundancia relativa en un espectro gráfico RMN de ^{27}Al que es mayor que cualquier otro catión de polihidroxioxoaluminio detectable por RMN de ^{27}Al .

El objeto de la presente solicitud se relaciona con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP): A61K 8/26; A61Q 15/00; C01F 7/00; C01F 7/56; C01G 25/00.

4. Reivindicaciones relativas a un uso (Art 14 D 486)

El uso de las reivindicaciones 38-43 no es patentable, de acuerdo con el Art 14. Puesto que corresponde al uso de una etapa de calentamiento para la obtención de un producto, más concretamente, las especies de catión polihidroxioxoaluminio detectables por RMN ^{27}Al . Se le recuerda a la solicitante que la materia a patentar debe corresponder a las categorías de producto o procedimiento, por lo que las reivindicaciones antes mencionadas no son elegibles para estudiar.

5. De la solicitud de patente

Reivindicaciones (Art 30 D 486, Art 22 PCT)

Las reivindicaciones 1-10 no son claras porque no es claro a que hace referencia el término “composición activa de antitranspirante”.

La reivindicación 1 no es clara porque se define al principio activo (especie de catión polihidroxioxoaluminio) de acuerdo a un resultado a alcanzar, es decir su capacidad para ser detectado por RMN ^{27}Al a 76ppm y su abundancia relativa en el mismo. Este tipo de caracterizaciones no es admisible debido a que la materia reclamada incluiría no solo la solución propuesta por la solicitante, sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a este mismo resultado. Por otra parte, la solicitante no define las características esenciales de la composición antitranspirante reclamada, tales como identidad (dada por nombre IUPAC, denominación común internacional o estructura) y proporción de los componentes (principio activo y excipientes) presentes en la misma, de forma que la caracterización está referida únicamente al principio activo.

Se sugiere a la solicitante definir las características esenciales de las composiciones reclamadas, incluyendo la estructura del catión de polihidroxioxoaluminio correspondiente al principio activo. Lo mismo es aplicable para las reivindicaciones 2 y 3.

La reivindicación 4 no es clara porque se definen los componentes de la composición, (sal de aluminio) de acuerdo a un resultado a alcanzar, es decir el área de un pico 4 en un cromatograma de exclusión por tamaño. Este tipo de caracterizaciones no es admisible debido a que la materia reclamada incluiría no solo la solución propuesta por la solicitante, sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a este mismo resultado, se sugiere a la solicitante definir las características esenciales de las composiciones reclamadas, incluyendo la estructura de la sal de aluminio.

Las reivindicaciones 5 y 6 no son claras ya que caracterizan la composición anti-transpirante reclamada usando la distribución de las especies de polihidroxioxoaluminio Al_{13} en un espectro de RMN ^{27}Al de la sal de aluminio usada como componente de la

composición, es decir usando únicamente un parámetro de la misma, sin definir sus características esenciales.

La reivindicación 9 no es concisa porque el término “solución amortiguadora” es muy amplio, dando lugar a un amplio número de composiciones posibles, las cuales no encuentran sustentadas. Se solicita definir las características técnicas de la composición reclamada, tales como la identidad del agente amortiguador, su concentración en la solución amortiguadora y el valor del pH de la misma.

La dependencia de la reivindicación 10 no es clara ya que hace referencia a la misma reivindicación 10. En segundo lugar el término “aminoácido”, corresponde a un grupo funcional de compuestos orgánicos, por lo que es muy general y da lugar a un amplio número de composiciones posibles, las cuales no encuentran sustentadas. Por último el término “quat” no es claro, ya que no define las características técnicas esenciales del componente amortiguador reclamado, por lo cual es inadmisibile.

Las reivindicaciones 12-15 no son claras porque se define la composición de acuerdo a un resultado a alcanzar, es decir el área de los picos 3, 4 y 5 en un cromatograma de exclusión por tamaño. Este tipo de caracterizaciones no es admisible debido a que la materia reclamada incluiría no solo la solución propuesta por la solicitante, sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a este mismo resultado. Se sugiere a la solicitante definir las características esenciales de las composiciones reclamadas.

La reivindicación 15 no aporta elementos nuevos a la composición reclamada, por el contrario se limita a repetir lo establecido en las reivindicaciones 12-14, por lo que se considera redundante y se solicita que sea eliminada.

La reivindicación 16 no es clara, ya que no define las características estructurales del componente adicional de la composición reclamada, es decir el nombre o la estructura del componente que comprende zirconio y su proporción en la composición. Tal como se encuentra escrito, la persona del oficio normalmente versada en la materia podría interpretar que la composición comprende zirconio metálico y no una sal del mismo como se especifica en la descripción (Pág. 13, líneas 16-18) o en la reivindicación 31.

La materia reclamada de acuerdo a las modalidades presentadas en las reivindicaciones 1-17 no se encuentra soportada en la descripción, ya que no se proporcionan ejemplos para composiciones anti-transpirantes con las características presentadas en las mismas, es importante resaltar que los ejemplos encontrados en la descripción (Págs. 27-30) se limitan a la caracterización por RMN de la sal de aluminio, mas no demuestran las composiciones que la comprendan ni tampoco su actividad como agente anti-transpirante, por lo que es evidente que la presente solicitud se refiere a la sal de aluminio y no a composiciones, aunque así sea indicado por la solicitante. Se sugiere limitar la solicitud a la materia que se ha producido y comprobado, es decir que se encuentra debidamente sustentada.

La reivindicación 18 no es clara porque a pesar de estar encabezada como “método para la fabricación de una composición”, hace referencia únicamente a la preparación o fabricación de una sal de aluminio, por lo cual es evidente que se refiere a la fabricación de la sal y no de la composición. Lo mismo es aplicable para la reivindicación 19.

La reivindicación 18 no es clara porque los términos “una sal inorgánica”, “una solución amortiguadora” son muy amplios y no permiten comprender los alcances de la materia reclamada, se solicita definirlos de acuerdo a lo señalado anteriormente (ver objeciones a reivindicaciones 1 y 9). Por otra parte los términos “por un tiempo suficiente para”, “por alrededor de” y “opcionalmente” no permiten definir las características de las etapas del proceso reclamado, por lo tanto no se comprenden los alcances de la materia reclamada. Se solicita definir de manera concreta las etapas del proceso.

La reivindicación 19 no es clara porque los términos “solución amortiguadora”, “solución acuosa de una base inorgánica” y “compuesto de zirconio” son muy amplios y no permiten comprender los alcances de la materia reclamada, se solicita definirlos de acuerdo a lo señalado anteriormente (ver objeciones a las reivindicaciones 1, 9 y 16), también se solicita definir un rango de pH en la etapa (II), ya que el término “pH ajustado” no es lo suficientemente descriptivo. Por otra parte los términos “por un tiempo suficiente para”, “al menos” y “opcionalmente” no permiten definir las características de las etapas del proceso reclamado, por lo tanto no se comprenden los alcances de la materia reclamada. Se solicita definir de manera concreta las etapas del proceso.

La reivindicación 23 no es clara, ya que el término “por alrededor de” es impreciso, se solicita reemplazarlo por un rango concreto.

La reivindicación 24 no es clara porque a pesar de que se encuentra encabezada como una reivindicación de procedimiento (método), se caracteriza usando un resultado a alcanzar del producto obtenido, es decir del cromatograma SEC de la sal de aluminio (Ver objeción a la reivindicación 4). En este sentido, es importante señalar que la sal de aluminio, el método para la obtención de la misma y las composiciones que las comprenden, son diferentes y que por lo tanto las reivindicaciones para cada una de ellas deben proporcionar las características esenciales correspondientes a cada una, estas son:

- Nombre y proporción de los componentes para la composición.
- Estructura o nombre para la sal.
- Estructura química y cantidades de los precursores, pH del medio de reacción, tiempos de las etapas, para el proceso de fabricación.

La reivindicación 26 no es clara porque el término “al menos” es impreciso, por lo que no permite comprender los alcances de la materia solicitada.

La reivindicación 30 no es clara por que caracteriza el procedimiento (método) usando características de la composición obtenida. Adicionalmente esta reivindicación no aporta elementos característicos adicionales a los proporcionados por la reivindicación 19, por lo que se considera redundante y se solicita que sea eliminada.

La dependencia de la reivindicación 31 no es clara ya que hace referencia a la misma reivindicación 31.

Las reivindicaciones 32-35 no son admisibles porque a pesar de que se encuentran encabezadas como reivindicaciones de procedimiento (método), se caracterizan usando como elementos característicos la distribución de especies en un espectro RMN ²⁷Al o el área de los picos 2, 3 y 5 en un cromatograma exclusión por tamaño de la sal de aluminio, es decir en términos de un resultado a alcanzar del producto obtenido (ver objeción a las reivindicaciones 4 y 5). Se solicita definir el método reclamado usando las características esenciales de las etapas que lo conforman y no de los productos obtenidos.

La reivindicación 36 no es clara porque el término “al menos” no es limitativo, por lo que dificulta comprender el alcance de la materia reclamada.

La reivindicación 37 no es clara porque los términos “sal inorgánica” y “solución amortiguadora” son muy amplios y no permiten comprender los alcances de la materia reclamada, se solicita definirlos de acuerdo a lo señalado anteriormente (ver objeciones a las reivindicaciones 1 y 16). Por otra parte el término “por un periodo de tiempo hasta” no permiten definir las características de las etapas del proceso reclamado, por lo que no se comprenden los alcances de la materia reclamada. Se solicita definir de manera concreta las etapas del proceso.

La reivindicación 44 no es clara porque se refiere a una composición antitranspirante, sin embargo se caracteriza por el método de producción del principio activo utilizado, es decir no define las características esenciales de la materia reclamada. Al respecto se le recuerda a la solicitante que una reivindicación de producto sólo puede ser definida en términos de su proceso de fabricación si el producto es nuevo e inventivo y no se puede definir por sus características estructurales. Se sugiere definirlo por sus características esenciales, tal como se menciono anteriormente.

Por último la reivindicación 44 hace referencia a los procedimientos de las reivindicaciones 18-37, sin embargo de acuerdo a la expresión *“una sal de aluminio producida por el método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 37”* en la que se señala que el producto de estos métodos **no** es la composición (tal como se expresa en el encabezado de las mismas), sino que es la sal de aluminio, por lo que existe una inconcordancia en el capítulo reivindicatorio. Se solicita hacer las aclaraciones respectivas.

El capítulo reivindicatorio no es conciso ya que presenta un excesivo número de reivindicaciones dependientes que no aportan elementos adicionales, y que por lo tanto se limitan a repetir las características de la materia reclamada.

Descripción (Art 28 D 486)

La descripción no divulga la materia reclamada de manera suficiente porque no se encuentran ejemplificadas las composiciones de antitranspirante reclamadas. Aunque el título y las reivindicaciones hacen referencia a una composición antitranspirante, la descripción no presenta sustento para ellas. Aunque se mencionan las formas farmacéuticas típicas para este tipo de producto (Pág. 27, líneas 1-6), la persona del oficio normalmente versada en la materia no podría comprender la solución propuesta por la solicitante y las ventajas de la misma sobre el estado de la técnica.

Si bien la solicitante relaciona el tamaño de la sal de aluminio con su eficacia para reducir el sudor (Pág. 1, líneas 17-19), no se observa que esta característica pueda ser atribuida a las sales de aluminio obtenidas por el procedimiento reclamado, por lo que tampoco es posible evidenciar el avance sobre el estado de la técnica asociado a las sales de aluminio obtenidas por el proceso planteado por la solicitante.

La descripción tampoco sustenta los procedimientos reclamados en las reivindicaciones 18, 19 y 37 (o alguna de sus modalidades), ya que no se ejemplifican procesos que cumplan con las características esenciales descritas en estas reivindicaciones. Aunque podría interpretarse que los materiales 1 y 2 se obtuvieron de acuerdo al procedimiento descrito en la reivindicación 18 (Ejemplos, Pág. 27-30), la descripción del mismo no permite tener certeza de que así sea, por otra parte se debe resaltar que la reivindicación 18 hace referencia a la preparación de una composición y no de una sal.

Por lo tanto la descripción únicamente soporta la obtención de sales de aluminio que tiene una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76ppm por RMN de ^{27}Al que está presente en una abundancia relativa en un espectro gráfico RMN de ^{27}Al que es mayor que cualquier otro catión de polihidroxioxoaluminio detectable por RMN de ^{27}Al . De forma que no existe coherencia entre la materia reclamada y la descrita.

6. Unidad de invención (Art 25 D 486)

La solicitud no cumple con el requisito de unidad de invención entre las cuatro reivindicaciones independientes puesto que el concepto común, sal de aluminio que tiene una especie de catión polihidroxioxoaluminio no es nueva ni inventiva de acuerdo a lo encontrado en el documento D1. (Análisis de patentabilidad para la reivindicación para el grupo inventivo 2).

Se le recuerda a la solicitante que son permitidas las combinaciones de reivindicaciones independientes de producto y procedimiento, siempre y cuando se tenga una reivindicación independiente para producto y una reivindicación independiente para procedimiento, en donde la reivindicación de procedimiento se encuentre adaptada para fabricar dicho producto el cual es nuevo e inventivo.

Por lo tanto, esta solicitud presenta 4 diferentes conceptos técnicos comunes inventivos así:

- Grupo I: Reivindicaciones 1-17. Composición activa antitranspirante, que comprende una sal de aluminio que la sal de aluminio (i) que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1; y (ii) que tiene una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76ppm por RMN de ^{27}Al que está presente en una abundancia relativa en un espectro grafico RMN de ^{27}Al que es mayor que cualquier otro catión de polihidroxioxoaluminio detectable por RMN de ^{27}Al .
- Grupo II: Reivindicación 18. Método de fabricación de una composición activa antitranspirante que comprende: (Divulgado en el documento D1)

I. Calentar una solución acuosa que contiene i) una primera sal de aluminio que contiene un catión polihidroxioxoaluminio Al_{30} y que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1, ii) una sal inorgánica, y iii) una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de un aminoácido, betaina, y quat, y una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es al menos 0.1:1, en donde el calentamiento es uno de

a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isócoro o bajo reacción hidrotérmica por un tiempo suficiente para formar una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al ; o

b) a 100°C a reflujo por alrededor de 10 días o más, opcionalmente por alrededor de 30 días o más,

Para formar una cuarta sal de aluminio

- Grupo III: Reivindicación 19. Método de fabricación de una composición activa antitranspirante que comprende:

I) Calentar una solución acuosa que contiene una primera sal de aluminio que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1 y una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de un aminoácido, betaína, y quat, y una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es al menos de 0.1:1, a una temperatura de 50°C a 100°C por un periodo de tiempo de 1 hora a 6 horas para obtener una primera solución de sal de aluminio;

II) Agregar a la primera solución de sal de aluminio una solución acuosa de una base inorgánica para obtener una segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado que tiene una relación molar $\text{OH}:\text{Al}$ en su mayoría de 2.6:1, u opcionalmente 2:1 a 2.6:1, y un pH de 2 a 5;

III) Calentar la segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado a una temperatura de 50°C a 100°C por un periodo de tiempo de al menos de 6 horas para obtener una tercera solución de sal de aluminio que contiene un catión polihidroxioxoaluminio Al_{30} ;

IV) Calentar la tercera solución de sal de aluminio a una de

- a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isócoro por un tiempo suficiente para formar una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al ; o
- b) a 100°C a reflujo por alrededor de 30 días o más;

V) Opcionalmente agregar una solución acuosa que contiene un compuesto de zirconio para la segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado para así obtener una segunda solución de sal aluminio-zirconio de pH ajustado que tiene una relación molar de aluminio a zirconio de 5:1 a 10:1.

- Grupo IV: Reivindicación 37. Método de fabricación de un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76ppm por RMN ^{27}Al caracterizado porque: (Divulgado en el documento D1) comprende almacenar una solución acuosa que contiene i) la sal de aluminio que contienen un catión polihidroxioxoaluminio Al_{13} y que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1, ii) una sal inorgánica, y iii) una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de 0.1:1 a una temperatura de 15°C a 60°C por un periodo de tiempo hasta que el catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al que está presente en una abundancia relativa en un espectrógrafo RMN de ^{27}Al que es más grande que cualquier otro catión polihidroxioxoaluminio por RMN de ^{27}Al

Se le sugiere a la solicitante restringir la materia a patentar en un solo concepto común inventivo especificando el avance tecnológico sobre el estado de la técnica. Esto se logra entre otras formas definiendo las características esenciales de las composiciones que se reclaman mostrando las características particulares como dependientes, sin perjuicio de la concisión de las nuevas reivindicaciones tanto independientes como dependientes.

La solicitante también puede realizar una o más de las divisionales de acuerdo a los grupos de conceptos técnicos inventivos presentados en esta solicitud, sin embargo, debido a que la descripción no presenta sustento para los grupos I, III y IV, las divisionales para estos implicarían la ampliación de la materia inicialmente presentada.

7. Determinación del Estado de la Técnica

El estado de la técnica se determinó con base en la fecha de presentación en fase nacional de la solicitud en estudio: octubre 24 de 2013 y se encontró el siguiente documento que anticipa el objeto de esta solicitud:

Ítem	Documento	Título	Fecha de presentación en fase nacional	Fecha de Publicación
D1	CO 2013 0248917	Composiciones	21/Octubre/2013	29/Noviembre/2013

Adicionalmente con base en la fecha de prioridad invocada: abril 26 de 2013, se encontraron los documentos que así mismo, anticipan el objeto de esta solicitud:

Ítem	Documento	Título	Fecha de Publicación
D2	WO 2009076591	Antiperspirant Active Compositions Having SEC Chromatogram Exhibiting High SEC Peak 4 Intensity	18/Junio/2009
D3	L. Allouche, F. Taulelle / Inorganic Chemistry Communications 6 (2003) 1167–1170	Conversion of Al_{13} Keggin e into Al_{30} : a reaction controlled by aluminum monomers	17/Julio/2003
D4	Z. Chen et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 292 (2007)	Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al_{13} and Al_{30} species in	18/Junio/2006

	110–118	hydrolytic polymeric aluminum solutions	
--	---------	---	--

El documento D1¹ divulga composiciones que comprenden cationes de polihidroxioxoaluminio y a la fabricación de los mismos. Donde estos materiales de aluminio pueden usarse para sales antitranspirantes entre otros (Pág. 1, líneas 5-10).

El documento D2² divulga composiciones que comprenden divulga una composición anti-transpirante que contiene una sal de aluminio con una relación molar de aluminio a cloruro de alrededor 0.3:1 a alrededor de 3:1, que muestra un cromatograma de exclusión por tamaño con una relación de intensidad de pico 4 a pico 3 SEC de por lo menos 7 y una intensidad de pico 4 mayor que una intensidad de pico 5 en solución acuosa, la composición puede incluir opcionalmente zirconio. El documento D2 enseña además métodos para la obtención de la misma. (Pág. 2, párrafo 0005).

El documento D3³ divulga la obtención de especies policatiónicas de Al₃₀ a partir de Al₁₃, y el seguimiento de este proceso usando RMN de ²⁷Al (Pág. 1167, resumen).

El documento D4⁴ divulga el efecto del tratamiento térmico en la formación y transformación de las especies de Al₃₀ y Al₁₃, y el seguimiento de este proceso usando RMN de ²⁷Al (Pág. 110, resumen).

8. Examen de Patentabilidad (Art 14 D486)

A continuación se realizará el análisis de patentabilidad para el grupo II.

Novedad (Art 16 D486)

La reivindicación 18 consiste en: *“Un método de fabricación de una composición activa de antitranspirante caracterizada porque comprende:”* (Radicado N°. 13-252810-00000-00000).

Comparación de las características técnicas esenciales, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D1
Método de la fabricación de una composición que comprende	Un método de fabricación de un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ²⁷ Al caracterizado porque comprende (reivindicación 8):
Calentar una solución acuosa que contiene: i) una primera sal de aluminio que contiene un catión polihidroxioxoaluminio Al₃₀ y que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1, ii) una sal inorgánica, y iii) una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de un aminoácido, betaina, y quat, y una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es al menos 0.1:1, en donde el calentamiento es uno de:	Calentar una solución acuosa que contiene i) una primera sal de aluminio que contiene un catión de polihidroxioxoaluminio Al₃₀, (Tricloruro de aluminio, clorhexahidrato de aluminio, diclorhidrato de aluminio y monoclorhidrato de aluminio, Pág. 10, líneas 9-12). ii) una sal inorgánica, y iii) una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es de al menos una de un aminoácido, betaina, y quat, y una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es de al menos 0.1:1, en donde el calentamiento es

1http://serviciospub.sic.gov.co/~oparra/serv_57/externas/DetallePatente.php?consultando=patentescolombianas¶metros=opparametros&vano=13&vtra=11&vnum=248917&vcon=%20%20&vcons=0&vcre=52802&vtem=QP
 2http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=WO&NR=2009076591A1&KC=A1&FT=D&ND=&date=20090618&DB=&&locale=en_EP
 3<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700303001667>
 4<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706004651>

	uno de
a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isócoro o bajo reacción hidrotérmica por un tiempo suficiente para formar una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ²⁷ Al; o	a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isocórico o bajo reacción hidrotérmica por un tiempo suficiente para formar una especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ²⁷ Al;
c) 100°C a reflujo por alrededor de 10 días o más, opcionalmente por alrededor de 30 días o más Para formar una sal de aluminio	b) a 100°C en reflujo por alrededor de 10 días o más, opcionalmente alrededor de 30 días más.

Las características esenciales del proceso de la reivindicación 18 (grupo inventivo II) habían sido divulgadas previamente en el documento D1, el cual da a conocer composiciones que comprenden cationes de polihidroxioxoaluminio y la fabricación de los mismos, el documento D1 también menciona que estos compuestos son útiles como antitranspirantes (Pág. 1, líneas 5-10).

En consecuencia, la reivindicación 18 no es nueva o carece de novedad, según lo divulgado en el documento D1.

Las reivindicaciones dependientes 20-23 no mencionan alguna característica que haga nuevo al método de la reivindicación 18, por lo cual se considera que no son nuevas.

Conclusión:

Las reivindicaciones 18 – 24 no cumplen el requisito de novedad (Art. 16).

A continuación se realizará el análisis de patentabilidad para el grupo IV:

La reivindicación 37 consiste en: “Un método de fabricación de un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ²⁷Al caracterizado porque comprende (...)” (Radicado N°. 13-252810-00000-00000).

Comparación de las características técnicas esenciales, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D1
Un método de fabricación de un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ²⁷ Al caracterizado porque comprende	Un método de fabricación de un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ²⁷ Al caracterizado porque comprende (Reivindicación 9)
Almacenar una solución acuosa que contiene i) sal de aluminio que contienen un catión polihidroxioxoaluminio Al ₃₀ , con relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1 ii) una sal inorgánica, y iii) una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de 0.1:1	Almacenar una solución acuosa que contiene: i) un catión de polihidroxioxoaluminio Al ₃₀ , ii) una sal inorgánica, y iii) una solución amortiguadora donde la solución amortiguadora es al menos una de un aminoácido, betaína, y quat, y una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es de al menos 0.1:1
a una temperatura de 15°C a 60°C hasta que el catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ²⁷ Al que está presente en una abundancia relativa en un espectrógrafo RMN de ²⁷ Al que es más grande que cualquier otro catión polihidroxioxoaluminio por RMN de ²⁷ Al.	a una temperatura de 15°C a 60°C por un periodo de tiempo hasta que el catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ²⁷ Al que está presente en una abundancia relativa en un espectro gráfico RMN de ²⁷ Al que sea más grande que cualquier otro catión de polihidroxioxoaluminio detectable por RMN de ²⁷ Al

Las características esenciales del proceso de la reivindicación 18 (grupo inventivo IV) habían sido divulgadas previamente en el documento D1, el cual da a conocer composiciones que comprenden cationes de polihidroxioxoaluminio y la fabricación de los mismos, el documento D1 también menciona que estos compuestos son útiles como antitranspirantes (Pág. 1, líneas 5-10).

En consecuencia, la reivindicación 37 no es nueva o carece de novedad, según lo divulgado en el documento D1 y por lo tanto no cumple con el requisito de novedad (Art. 16).

Nivel inventivo (Art 18 D486)

A continuación se realizará el análisis de patentabilidad para el grupo I

La reivindicación 1 consiste en: *“Una composición activa antitranspirante caracterizada porque (...)”* (Radicado Nº. 13-252810-00000-00000).

Comparación de las características técnicas esenciales, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D2	D3
Una composición activa antitranspirante caracterizada porque comprende:	Composición antitranspirante que comprende: (Reivindicación 1)	Sal de aluminio
una sal de aluminio que: (i) tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1; y (ii) tiene una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ²⁷ Al que está presente en una abundancia relativa en un espectrógrafo RMN de ²⁷ Al que es más grande que cualquier otro catión polihidroxioxoaluminio detectable por RMN de ²⁷ Al	Una sal de aluminio que tiene una relación molar de 0.3:1 a 3:1	que presenta señal a 76ppm en RMN ²⁷ Al (Pág. 1169)

El documento D2 se considera el estado de la técnica cercano a la solicitud definida en la reivindicación 1 porque divulga composiciones anti-transpirante que comprenden una sal de aluminio con una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1, la cual muestra un cromatograma de exclusión por tamaño con una relación de intensidad de picos 4 a 3 de por lo menos 7 y una intensidad de pico 4 mayor que una intensidad de pico 5 en solución acuosa, la composición puede incluir opcionalmente circonio. El documento D2 enseña además métodos para la obtención de estas composiciones. (Pág. 2, párrafo 0005). El documento D2 también menciona la relación molar OH a Al de 2:1 a 2.6:1 y la presencia opcional de soluciones amortiguadoras (betaina o glicina) en relación molar 0.1:1 a 3:1 (Pág. 22, Reivindicaciones 3 y 4).

La diferencia entre las composiciones reclamadas de acuerdo a la reivindicación 1 y aquellas descritas el documento D2 es que en las composiciones reclamadas en la presente solicitud se encuentra presente una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable mediante RMN ²⁷Al, la cual muestra una señal a 76ppm, mientras que en el documento D2 no se hace mención a este método de seguimiento y por lo tanto tampoco a dicha especie.

No hay evidencia de un efecto técnico inesperado resultado de la presencia de esta

especie en las composiciones anti-transpirantes solicitadas.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular como la necesidad de usar técnicas de seguimiento alternativas a las divulgadas en D2, que permitan la identificación de especies específicas de cationes de polihidroxialuminio.

Sin embargo, la identificación de especies policatiónicas de Al, con señales a 76 ppm en RMN ²⁷Al se había enseñado en el documento D3, el cual se refiere a la transformación de especies de Al₁₃ en Al₃₀ por medio del calentamiento y el seguimiento de los productos de la misma.

En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, consideraría el seguimiento de especies de policatiónicas de aluminio por medio de la técnica RMN ²⁷Al de acuerdo a lo enseñado en D3, como alternativa a los métodos de seguimiento divulgados en D2, llegando así al objeto de las reivindicación 1, por lo que se considera obvia.

Puesto que las reivindicaciones dependientes 2-17 no mencionan características inventivas adicionales tampoco se pueden considerar inventivas.

En conclusión, las reivindicaciones 1-17 cumplen el requisito de novedad (Art. 16), pero no cumplen con el requisito de nivel inventivo (Art. 18).

A continuación se realizará el análisis de patentabilidad para el grupo III:

La reivindicación 19 consiste en: *“Un método de fabricación de una composición activa de antitranspirante caracterizada porque comprende.”* (Radicado N°. 13-252810-00000-00000).

Comparación de las características técnicas esenciales, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D2	
Método de la fabricación de una composición que comprende	Método de la fabricación de una composición que comprende (Pág. 2, párrafo 0006)	Preparación de las muestras (Pág. 111)
I) Calentar una solución acuosa que contiene una primera sal de aluminio que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1 y una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de un aminoácido, betaina, y quat, y una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es al menos de 0.1:1, a una temperatura de 50°C a 100°C por un periodo de tiempo de 1 hora a 6 horas para obtener una primera solución de sal de aluminio;	I) Calentar una solución acuosa que contiene una sal de aluminio que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1 y opcionalmente una solución amortiguadora a una temperatura de 50°C a 95°C en reflujo por un periodo de tiempo de 1 hora a 5 horas para obtener una solución de sal de aluminio;	Calentar una solución acuosa de AlCl ₃ a 80-100°C
II) agregar a la primera solución de sal de aluminio una solución acuosa de una base inorgánica para obtener una segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado que	II) agregar una solución acuosa de una base inorgánica para obtener una solución de sal de aluminio de pH ajustado que tiene una relación molar OH: Al de 2:1 a 2.6:1, y un pH	Adicionar una solución acuosa de NaOH

tiene una relación molar OH:Al en su mayoría de 2.6:1, u opcionalmente 2:1 a 2.6:1, y un pH de 2 a 5	de 2 a 5 y	
III) Calentar la segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado a una temperatura de 50°C a 100°C por un periodo de tiempo de al menos de 6 horas para obtener una tercera solución de sal de aluminio que contiene un catión polihidroxioxoaluminio Al ₃₀ .	La adición puede hacerse gota a gota mientras se mantiene el calentamiento (reflujo de 75°-95°C) por 1 a 3 horas (Pág. 5, párrafo 0032).	Terminada la adición continuar el calentamiento por 20 min.
IV) calentar la tercera solución de sal de aluminio a una de a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isócoro por un tiempo suficiente para formar una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable detectable a 76 ppm por RMN de ²⁷ Al; o b) a 100°C a reflujo por alrededor de 30 días o más	No se menciona	Calentar por 12-48h a diferentes temperaturas (25°, 50°, 80°, 95° y 100°C).
V) opcionalmente agregar una solución acuosa que contiene un compuesto de zirconio a la segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado para así obtener una segunda solución de sal aluminio-zirconio de pH ajustado que tiene una relación molar de aluminio a zirconio de 5:1 a 10:1	III) opcionalmente agregar una solución acuosa que contiene un compuesto de zirconio a la segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado para así obtener una solución de sal aluminio-zirconio de pH que tiene una relación molar de aluminio a zirconio de 5:1 a 10:1.	No se menciona

El documento D2 se considera el estado de la técnica cercano a la solicitud definida en la reivindicación 1 porque divulga métodos para la obtención de composiciones composiciones anti-transpirantes que contienen una sal de aluminio con una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1, la cual muestra un cromatograma de exclusión por tamaño con una relación de intensidad de pico 4 a pico 3 SEC de por lo menos 7 y una intensidad de pico 4 mayor que una intensidad de pico 5 en solución acuosa, la composición puede incluir opcionalmente circonio (Pág. 2, párrafo 0005). El documento D2 también menciona la relación molar OH a Al de 2:1 a 2.6:1 y la presencia opcional de soluciones amortiguadoras (betaina o glicina) en relación molar 0.1:1 a 3:1 (Pág. 22, Reivindicaciones 3 y 4).

La diferencia entre el método reclamado de acuerdo a la reivindicación 19 y el mostrado en el documento D2 es que en la actual solicitud se incluye una etapa de calentamiento adicional después de la adición de la base inorgánica (etapa IV), mientras que en el documento D2 no se hace mención a dicha etapa.

No hay evidencia de un efecto técnico inesperado resultado de la inclusión de este paso adicional de calentamiento.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular como la necesidad de plantear métodos alternativos para la formación de

caciones de polihidroxi-aluminio a los a planteados en el documento D2.

Sin embargo, el calentamiento de las soluciones de sales de aluminio de pH ajustado para obtener especies de policationes de Al el seguimiento de los mismos por RMN ²⁷Al había sido divulgado en el documento D4, el cual se refiere a un estudio del efecto de el efecto del tratamiento térmico en la formación y transformación de las especies de Al₃₀ y Al₁₃, y el seguimiento de este proceso usando RMN de ²⁷Al (Pág. 110, resumen).

En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, incluiría un paso de calentamiento después de la adición de la base inorgánica, así como el seguimiento de especies de policationes de aluminio por medio de la técnica RMN ²⁷Al de acuerdo a lo enseñado en D4, como alternativa al métodos de producción y seguimiento divulgados en D2, llegando así al objeto de las reivindicación 19, por lo que se considera obvia.

Puesto que las reivindicaciones dependientes 25-36 no mencionan características inventivas adicionales tampoco se pueden considerar inventivas.

En conclusión, las reivindicaciones 19 y 25-36 cumplen el requisito de novedad (Art. 16), pero no cumplen con el requisito de nivel inventivo (Art. 18).

9. Conclusión

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud están afectados así:

Ítem	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	CO 2013 0248917	18-24, 37	Novedad
D2	WO 2009076591	1-17	Nivel inventivo
D3	L. Allouche, F. Taulelle / Inorganic Chemistry Communications 6 (2003) 1167–1170	1-17	Nivel inventivo
D4	Z. Chen et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 292 (2007) 110–118	19, 25-36	Nivel inventivo

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta (60) días contados a partir del día siguiente de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Se invita al solicitante se sirva indicar, si así lo considera, su renuncia al término faltante de sesenta (60) días para dar respuesta a este requerimiento y presentarla por escrito.

Finalmente, se le recuerda al solicitante que si como respuesta a este requerimiento llegara a modificar el capítulo reivindicatorio y éste contenga más de diez (10) reivindicaciones, no pagará la tasa de modificación voluntaria pero sí la correspondiente al pago por reivindicación adicional.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No. 10 de 2001.



JOSÉ LUIS SALAZAR LÓPEZ
Director de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 2015-02-03

Elaboró: Ruth Andrea Rodriguez

Revisó: Consuelo Leguizamon Leguizamon

Conversion of Al_{13} Keggin ϵ into Al_{30} : a reaction controlled by aluminum monomers

Lionel Allouche, Francis Taulelle *

*RMN et Chimie du Solide, Tectonique Moléculaire du Solide, UMR 7140 CNRS, Université Louis Pasteur,
4 Rue Blaise Pascal, Strasbourg Cedex F-67070, France*

Received 23 April 2003; accepted 3 May 2003

Published online: 17 July 2003

Abstract

In situ ^{27}Al NMR experiments under hydrothermal and room temperature conditions demonstrate that aluminum monomers are the species controlling the Al_{13} Keggin ϵ conversion into Al_{30} . New ^{27}Al NMR signatures of Keggin-type aluminum polycation are observed in solution. A chemical pathway is proposed to explain the isomerization process.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Al_{13} ; Al_{30} ; Aluminum polycations; ^{27}Al NMR; Isomerization

1. Introduction

The aluminum polycations offer unique charge and structural properties, which are particularly interesting for wastewater treatment [1], heterogeneous catalysis [2] and soil science [3]. Several chemical pathways were proposed in order to explain the formation of aluminum polycations $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ (Al_{13} K ϵ -J) [4–6]. The recent characterization of aluminum polycations containing δ -Keggin motives as $\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{18+}$ (Al_{30} K δ -T) [7] and $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ (Al_{13} K δ -N) [8] opens new avenues in the aqueous chemistry of aluminum (Fig. 1). For Al_{30} K δ -T, the ^{27}Al NMR in situ measurements demonstrated that the ϵ -Keggin $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ polycation (Al_{13} K ϵ -J) is the precursor species [7,9,10]. This article reveals the key role played by aluminum monomers in the conversion of Al_{13} K ϵ -J into Al_{30} K δ -T.

2. Experimental

2.1. Synthesis of Keggin-type aluminum polycations

Al_{13} K ϵ -J is the principal product of hydrolysis, at $h = n_{\text{base}}/n_{\text{Al}} = 2.46$, of a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution (10 ml, 5 mmol) by NaOH (1 M, 12.3 ml), at 90 °C, with vigorous stirring. The final pH of the solution is 3.7. The ^{27}Al NMR spectrum of the resulting solution (see Fig. 2(a)) shows the characteristic peaks of Al_{13} K ϵ -J (63 ppm) and monomers (0 ppm). When this solution is heated between 50 and 150 °C or aged during 6–24 months at 20 °C, Al_{13} K ϵ -J transforms into new aluminum polycations, especially Al_{30} K δ -T.

2.2. ^{27}Al NMR experiments

^{27}Al NMR spectra were recorded on a Bruker DSX500 spectrometer, with 130 MHz as the resonating frequency. A Bruker NMR probe BBO 10 mm and “hydrothermal” NMR tubes were especially designed to be aluminum free. The ^{27}Al NMR spectra were referenced to $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1 M), at pH 2 (0 ppm). $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ (0.1 M), at pH 9 (80 ppm), is used to quantify the amount of aluminum observable by NMR. The solution was placed into a 5 mm PE-Teflon NMR

* Corresponding author. Tel.: +388416067; fax: +388607550.

E-mail addresses: taulelle@chimie.u-strasbg.fr, taulelle.francis@noos.fr (F. Taulelle).

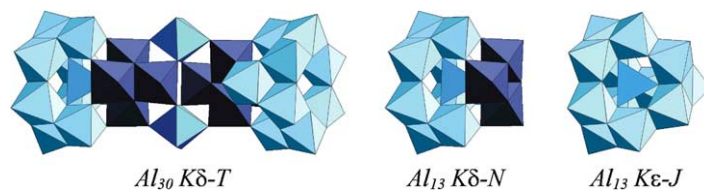


Fig. 1. Polyhedral representation of three Keggin aluminum polycations $Al_{30} K\delta-T$, $Al_{13} K\delta-N$ and $Al_{13} K\epsilon-J$.

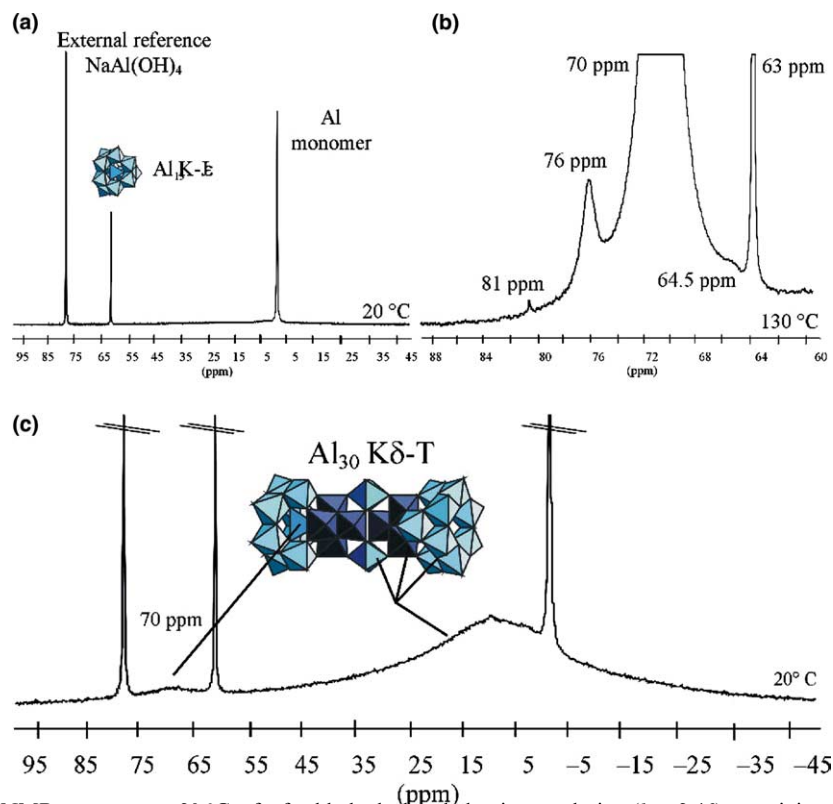


Fig. 2. (a) Referenced ^{27}Al NMR spectrum, at 20 °C, of a freshly hydrolyzed aluminum solution ($h = 2.46$) containing monomers and $Al_{13} K\epsilon-J$. (b) Expansion of the AlO_4 chemical shift range of a hydrolyzed solution ($h = 2.46$), after 12 h at 130 °C. (c) ^{27}Al NMR spectrum of an aged (6 months) hydrolyzed solution ($h = 2.46$), containing initially $Al_{13} K\epsilon-J$ and monomers.

tube, which was centered into the 10 mm NMR tube. ^{27}Al NMR parameters were repetition delay of 500 ms, frequency window of 20 kHz, and number of scans being 2048. The spectral analyses were performed with the Bruker WIN-NMR and the WINFIT [11] software.

3. Results and discussion

The ^{27}Al NMR spectrum of a solution containing $Al_{13} K\epsilon-J$ and monomers heated at 130 °C, during 15 h, presents five signals in the AlO_4 chemical shift range: 63, 64.5, 70, 76 and 81 ppm (Fig. 2(b)). $Al_{13} K\epsilon-J$ (63 ppm) and $Al_{30} K\delta-T$ (70 ppm) were unambiguously assigned [12]. As suggested in the literature, the signals at 64.5 and 76 ppm correspond to Keggin aluminum polycations having a central AlO_4 in a shell of AlO_6 [13–15]. A new signal, of very low intensity, appears at 81 ppm. At

80 ppm one finds the $Al(OH)_4^-$ signal, but this species does not exist at pH 3.7. The signal at 81 ppm must, therefore, be assigned to another Keggin polycation.

Temperature is not essential to produce $Al_{30} K\delta-T$. At 20 °C with aging, $Al_{30} K\delta-T$ spontaneously forms in a solution containing $Al_{13} K\epsilon-J$ and monomers (Fig. 2(c)). As the ^{27}Al NMR signal of $Al_{30} K\delta-T$ (70 ppm) is broader than 1500 Hz, its detection at room temperature is difficult. Increasing the temperature accelerates the conversion and enhances the ^{27}Al NMR observation by narrowing the ^{27}Al line.

The kinetics of $Al_{13} K\epsilon-J$ conversion was followed by periodically recording the ^{27}Al NMR spectrum, at 120 and 85 °C (see Figs. 3(a) and (b)). The spectra were analyzed by spectral decomposition and the results are plotted in Figs. 3(c) and (d). The evolution of the signal intensities with those time is consistent with a scheme of sequentially appearing species. These results agree with

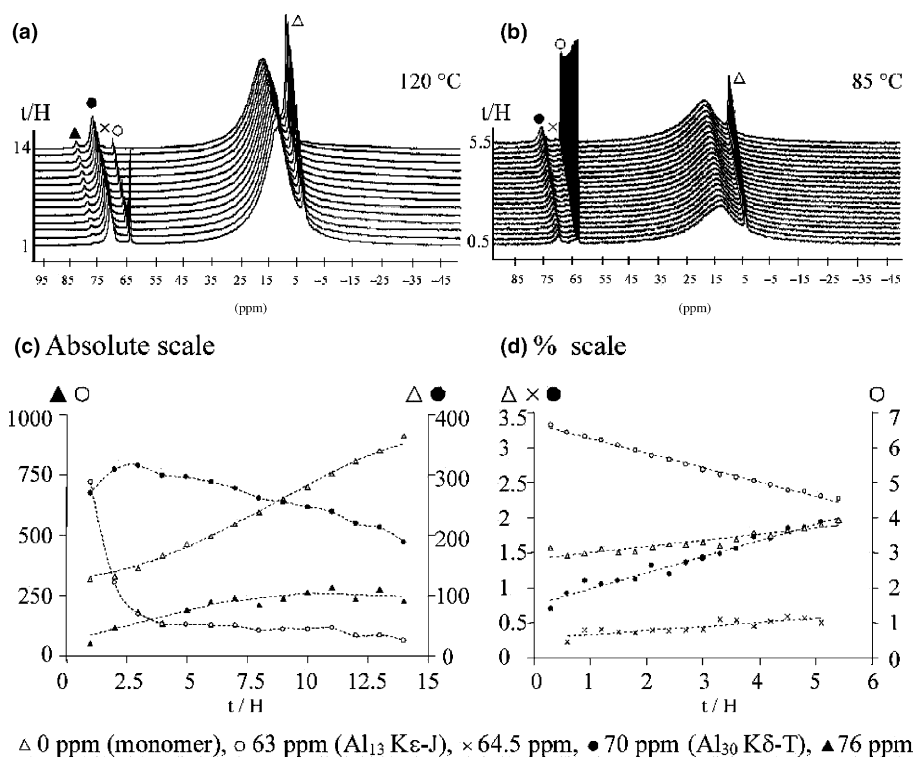


Fig. 3. ^{27}Al NMR in situ kinetic follow-up of partially hydrolyzed aluminum solutions ($h = 2.46$), recorded (a) during 14 h at 120 °C and (b) during 5.5 h at 85 °C. The kinetic evolution of NMR peak integrals is plotted (c) in absolute scale for the 120 °C experiments and (d) in percentage aluminum for the 85 °C experiments.

previously published obtained at 127 °C [7]. In the early stages of Al_{13} Kε-J (63 ppm) conversion into Al_{30} Kδ-T (70 ppm), a weak signal at 64.5 ppm, still unassigned, is present. This species is probably very similar to Al_{13} Kε-J, due to its close chemical shifts with Al_{13} Kε-J. Aluminum monomers (0 ppm) are also produced during the Al_{13} Kε-J transformation. Furthering the thermal treatment, two new species arise, with signals at 76 and 81 ppm. At 85 °C, the 76 ppm signal does not appear before 6 h. At both 120 and 85 °C the 81 ppm signal, though qualitatively detected, stays below 1%.

It is possible to obtain by direct synthesis, a pure Al_{13} Kε-J solution, with $h = 2.46$, $[\text{Al}] = 0.5 \text{ M}$ and $T = 100$ °C. The quantitative analysis of the ^{27}Al NMR spectrum confirms that Al_{13} Kε-J is the only species present in the sample (Fig. 4(a)) and that no monomers are present. This solution heated at 130 °C during 1 h, monitored by NMR in situ, does not exhibit any chemical transformation of Al_{13} Kε-J (Fig. 4(b)). The temperature narrows on the line width of the 11 ppm band, assigned to the 12 AlO_6 sites of Al_{13} Kε-J, but aluminum monomers represent less than 2% of the total aluminum amount. Al_{13} Kε-J can therefore be thermally decomposed in monomers, but very slowly. However, 5 min only after the appearance of aluminum monomers, Al_{30} Kδ-T (70 ppm) and other Keggin polycations (64.5 and 76 ppm) appear in solution, as reported in Fig. 3 and in the literature [13–15]. The same behavior is observed when

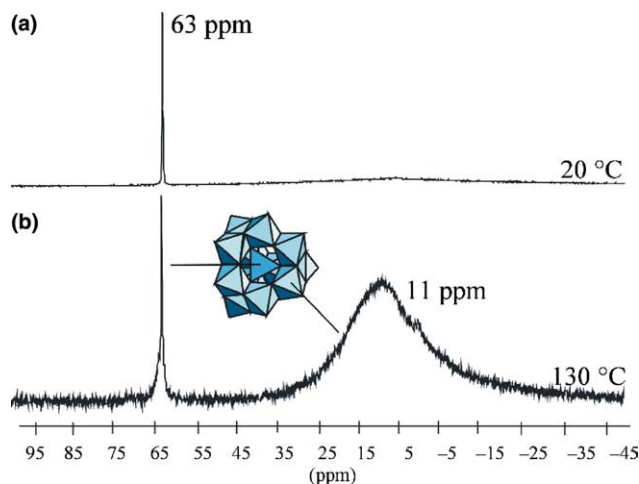


Fig. 4. (a) ^{27}Al NMR spectrum of a pure Al_{13} Kε-J solution, recorded at 20 °C and (b) at 130 °C, during 1 h.

aluminum monomers are deliberately added to the pure solution of Al_{13} Kε-J. The presence of aluminum monomers in solution is critical to promote the synthesis of Al_{30} Kδ-T, and they initiate the first step of Al_{13} Kε-J conversion into Al_{30} Kδ-T.

Based on these results, a chemical pathway is suggested, sketched in Fig. 5, to rationalize the transformation of Al_{13} Kε-J and the appearance of other aluminum polycations. Initially, Al_{13} Kε-J is supposed

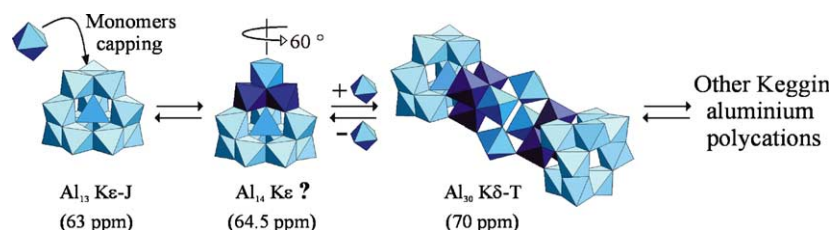


Fig. 5. Hypothetical Al_{13} Keggin-J isomerization and dimerization, initiated by aluminum monomers, to form Al_{30} Keggin-Delta-T.

to be “capped” by a monomer to form an intermediate species Al_{14} Keggin, which is provisionally assigned to the 64.5 ppm NMR signal. The NMR data recorded at 85 °C (Fig. 3(d)) show that the concentration of Al_{14} Keggin is low and remains almost constant. As Al_{13} Keggin-J decreases and Al_{30} Keggin-Delta-T increases, one may safely assume that Al_{14} Keggin is formed by Al_{13} Keggin-J during the first stage of transformation and consumed by formation of Al_{30} Keggin-Delta-T. This will lead for a period to a stationary, small amount of Al_{14} Keggin. Al_{14} Keggin would isomerize into Al_{14} Keggin-Delta and would further dimerize and react with two other monomers to produce Al_{30} Keggin-Delta-T. Casey et al. [16] demonstrated by ^{17}O NMR that the di- μ_2 -OH- μ_3 bridges, linking the trimer sub-units (di- μ_2 -OH- μ_3) in Al_{13} Keggin-J, are the most labile hydroxo-sites. It is therefore consistent that these sites allow the isomerization process of Al_{13} Keggin-J into its Keggin-Delta forms. The monomer by capping Al_{13} Keggin-J shares three μ_3 -hydroxo bridges with a trimer sub-unit of Al_{13} Keggin-J. This addition to Al_{13} Keggin-J imposes some structural distortions on the Keggin structure, stretching of Al–O bonds, facilitating the 60° rotation of the trimer sub-unit. Recently, it has been shown that fluorination of Al_{13} Keggin-J leads to partial substitution of di- μ_2 -OH bridges by fluorine and enhances the formation of Al_{30} Keggin-Delta-T [17].

After Al_{30} Keggin-Delta-T formation two other aluminum polycations signals appear successively in solution, at 76 and 81 ppm, being most likely Keggin containing objects. The ^{27}Al NMR chemical shift of aluminum sites is sensitive to the electronic density around the ^{27}Al nucleus. It is a function of the coordination number of aluminum, the chemical nature of the first coordination sphere, the angles and distances of chemical bonds. For an AlO_4 inside a Keggin unit, the chemical shift is therefore mainly a function of the average distance Al–O. Knowing the ^{27}Al NMR assignment of the AlO_4 sites of Al_{13} Keggin-J (63 ppm) and Al_{30} Keggin-Delta-T (70 ppm), a difference of +7 ppm appears between the ϵ and the δ -Keggin forms. As the chemical shift differences observed for the different species, 63, 70, 76 and 81 ppm, present an increment of 6 ± 1 ppm, we can infer the signals at 76 and 81 ppm signals, respectively, to Al_{13} Keggin-Gamma and Al_{13} Keggin-Beta. The Al_{13} Keggin-Delta-N has unfortunately not been characterized by NMR [8]. We can assume that its

chemical shift must be coincident with Al_{30} Keggin-Delta-T for the same reasons as above. This indicates a reverse order in stability for Keggin polycations than for polyanions for which it has been shown that the stability should be in the decreasing order from α to ϵ . Recently, Sécheresse and co-workers [18] have shown that the Keggin- ϵ isomer of a molybdenum polyanion could be stabilized by capping the Keggin structure by lanthanum. The α form of the aluminum Keggin polycation that is present in zunyite, stabilized by silicates externally connected to the tetrahedral polycation, is not yet observed in solution. But many indices, and especially this contribution, point to the direction that a proper choice of the capping species may lead to its stabilization, and its subsequent observation.

References

- [1] G. Cathalifaud, J. Ayele, M. Mazet, *Wat. Res.* 32 (1998) 2325.
- [2] G.L. Kerven, P.L. Larsen, F.P.C. Blamey, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59 (1995) 765.
- [3] E. Montarges, A. Moreau, L. Michot, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 165.
- [4] R.C. Turner, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 1910.
- [5] P.M. Bertsch, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51 (1987) 825.
- [6] J.P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, *From Solution to Solid State*, Wiley-VCH, 2000.
- [7] L. Allouche, C. Gérardin, T. Loiseau, G. Férey, F. Taulelle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 511.
- [8] J. Rowsell, L.F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (15) (2000) 3777.
- [9] G. Johansson, G. Lundgren, L.G. Sillén, R. Söderquist, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 769.
- [10] G. Johansson, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 771.
- [11] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70.
- [12] L. Allouche, C. Huguenard, F. Taulelle, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (2001) 525.
- [13] J.W. Akitt, J.M. Elders, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1347 (1988).
- [14] J.W. Akitt, *Prog. NMR Spectrosc.* 21 (1989) 1.
- [15] G. Fu, L.F. Nazar, A.D. Bain, *Chem. Mater.* 3 (1991) 602.
- [16] W.H. Casey, B.L. Phillips, M. Karlsson, S. Nordin, J.P. Nordin, D.J. Sullivan, S. Neugebauer-Crawford, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000) 2951.
- [17] L. Allouche, F. Taulelle, *Chem. Commun.* 2003, submitted.
- [18] P. Mialane, A. Dolbecq, L. Lismard, A. Mallard, J. Marrot, F. Sécheresse, *Angew. Chemie* 41 (2003) 2398.

Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al_{13} and Al_{30} species in hydrolytic polymeric aluminum solutions

Zhaoyang Chen, Zhaokun Luan, Jinghua Fan, Zhongguo Zhang, Xianjia Peng, Bin Fan*

State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

Received 17 November 2005; received in revised form 10 June 2006; accepted 13 June 2006
Available online 18 June 2006

Abstract

The effect of thermal treatment on the formation and transformation of Al_{13} and Al_{30} species in highly concentrated hydrolytic polymeric Al solutions (HPA) ($0.2\text{--}1.0\text{ mol L}^{-1}$) were studied quantitatively using high-field ^{27}Al nuclear magnetic resonance (NMR) and time-developed Al-Ferron complex colorimetry. The results indicate that the metastable Al_{13} species in HPA tends to polymerize and transform into Al_{30} and other high polymers upon thermal treatment. The polymerization and transformation are speed up by heating at high temperature. Al_{13} content in HPA decreases upon thermal treatment, and Al_{30} content increases. Al_{13} does not convert to Al_{30} quantitatively due to its aggregation and acidic dissociation reactions. Al_{13} species is a dominant nanosized Al species in freshly prepared HPA solutions, and its content reaches above 80.0% in HPA with $\text{Al}_T = 0.2\text{ mol L}^{-1}$ and optimal hydrolysis ratios (B) (*ca.* 2.3–2.4). But the content of Al_{30} becomes higher than that of Al_{13} when the HPA solution is heated at 95°C for more than 12 h. Al_{30} becomes the dominant nanosized Al species in HPA, and its content reaches 76.8% in sample with $\text{Al}_T = 0.2\text{ mol L}^{-1}$ and $B = 2.4$. Although Al_{30} is more stable than Al_{13} , it is also a metastable species during the process of Al hydrolysis, polymerization and precipitation. The decomposition and polymerization of Al_{30} are also speed up by increase the heating temperature. The optimal preparation temperature of Al_{30} is *ca.* 95°C . Al species in HPA solutions transform into more stable and inert species through inter-species polymerization and intra-species structure rearrangement upon thermal treatment. So Al_b contents decrease, and Al_c contents increase. Al_{30} cannot react with Ferron within 120 min, and it is classified as Al_c species in Al-Ferron analysis. The effect of thermal treatment on Al speciation in HPA solutions with different total Al concentration and B value were also investigated.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Aluminum hydrolysis; ^{27}Al NMR; Al-Ferron colorimetry; Nanosized Al_{13} and Al_{30} ; Species distribution; Polycation

1. Introduction

The aqueous chemistry of hydrolytic polymeric aluminum (HPA) solutions has been extensively investigated during the last 40 years [1–5]. Hydroxides and oxo-hydroxides of Al polycation species are widely used as flocculants in water treatment [6,7], as pillaring agents in clay minerals and inorganic oxides chemistry [8,9], as precursor materials in ceramics and catalytic materials [10], as antiperspirants in pharmaceutical and cosmetic [11], and as model compound in geochemistry [12,13]. In addition, Al hydrolysis also plays important roles in environmental science [14] and bio-toxicology [15]. A series of hydrolysis species form

depending on various factors, such as Al concentration, degree of basification, reaction temperature and time, bases adopted, rate and style for base addition and coexisting anions [16,17]. Many analytical instruments and experimental methods, such as potential titration, ^{27}Al nuclear magnetic resonance (NMR), X-ray powder diffraction (XRD), small angle X-ray diffraction and scattering, infrared and Raman spectroscopy, laser light scattering, electron microscopy, atomic force microscopy, Al-Ferron colorimetry and other wet chemical methods, have been employed in the study of Al speciation and the structural characterization of Al species. In spite of a great deal of literatures, the chemistry composition in hydrolyzed Al solutions is not completely determined yet due to the complexity of the solutions [1–5]. Only eleven Al species have been crystallized and identified in HPA solutions up to now. These species include: five monomers Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (aq) and $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; dimers $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$; trimers $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$;

* Corresponding author. Tel.: +86 1062849198; fax: +86 1062849198.

E-mail addresses: czy5150@163.com (Z. Chen),
befan@mail.njust.edu.cn (B. Fan).

two Keggin polymers $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ($\epsilon\text{-Al}_{13}$) and $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{18+}$ ($\delta\text{-Al}_{30}$); and two flat polymers $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$ and $[\text{Al}_8(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{10+}$ [1–5,18,19].

The Keggin $\epsilon\text{-Al}_{13}$ polycation received the most extensive attention in previous investigations on HPA solutions due to its ubiquity and high charges. Some “ Al_{13} -like” aggregations were found in some of previous ^{27}Al NMR studies on HPA solutions [20–22]. The nature of these species was not fully depicted until the identification of the Keggin Al_{30} polycation by Allouche et al. [23], and Rowsell and Nazar [24] using *in situ* ^{27}Al NMR and single crystal X-ray diffraction in 2000. The highly charged Al_{30} is consisted of two $\delta\text{-Al}_{13}$ Keggin units connected by a crown made of four hexa-coordinated aluminum atoms (AlO_6), and it is prepared by thermal treatment of the HPA solution containing $\epsilon\text{-Al}_{13}$ precursor.

Previous studies indicate that total Al concentration (Al_T), monomer concentration, temperature and aging have important effect on the conversion of Al_{13} to Al_{30} species. The conversion was accelerated by the increase in Al monomer concentration in HPA solutions [25]. Fluorination of Al_{13} also can enhance the formation of Al_{30} [26]. Although there are a few reports on Al_{30} species, and a great deal of progress has been achieved, most of these investigations were carried out in diluted solutions and were aimed to structural characterization. Shafran et al. [27,28] have studied the Al speciation in medium concentration at high temperature using improved ^{27}Al NMR quantification method. To date, much less was concerned on the formation and transformation of Al_{30} species in highly concentrated HPA solutions ($0.2\text{--}2.0\text{ mol L}^{-1}$). Our research results indicate that the conversion of Al_{13} to Al_{30} was accelerated by the increase in Al_T [29]. The effect of temperature on Al speciation in HPA solutions had been intensively studied before the identification of Al_{30} [30–33]. But how Al_{13} transforms into Al hydroxide upon thermal treatment is still not fully understood because this process include many complex steps, and the intermediate products are difficult to determine quantitatively. The identification Al_{30} sheds new light on the further investigation of the transformation mechanism of Al_{13} into unidentified high polymers and Al hydroxide.

In the field of water treatment, Al_{13} has long been thought to be the optimal coagulation/flocculation species in polyaluminum coagulants. The high content of Al_{13} is the goal of the production of polyaluminum coagulants [34]. However, the commercial polyaluminum coagulant contains only small amount of Al_{13} due to the aggregation of Al_{13} in highly concentrated HPA solutions [35]. But our research indicates that Al_{30} is another high active species in HPA solutions that responsible for coagulation/flocculation besides Al_{13} . Compared with Al_{13} species, Al_{30} achieves better turbidity removal within a broader dosage range and a wider pH range due to its high charge neutralization capacity and good flocs formation capacity [36]. Furthermore, the formation conditions of Al_{30} species are consistent with the preparing process of commercial polyaluminum coagulants. High temperature and long-term thermal treatment is inevitably needed during the preparation of polyaluminum coagulants. And high Al concen-

tration is absolutely necessary on consideration of application cost.

In the present research, the effect of thermal treatment on the formation and transformation of Al_{13} and Al_{30} species in highly concentrated HPA solutions were quantitatively studied using high field ^{27}Al NMR and Al-Ferron method. Scan electron micrograph was used to study the characteristics of sulfate precipitates of the HPA solutions. The research will help to elucidate the transformation mechanism of Al speciation in highly concentrated HPA solutions. At the same time, the research will provide theoretic guide for the development of coagulants with high content of Al_{13} or Al_{30} .

2. Materials and methods

The reagents used in current research are all of analytical grade. All solutions were prepared by deionized water, and glassware were washed with 5% hydrochloric acid and carefully rinsed with deionized water.

2.1. Sample preparation

The HPA samples with total Al concentration of 0.2 mol L^{-1} were prepared by the following methods: 80 ml AlCl_3 aqueous solution with Al concentration of 1.0 mol L^{-1} was added into a 500-ml glass reactor equipped with a Teflon anchor stirrer and a reflux condenser. And the solution was heated to a predetermined temperature (*i.e.* 80°C and 100°C) using a thermostatic apparatus, then 320 ml NaOH aqueous solution with a calculated concentration (0.6 mol L^{-1} and 0.45 mol L^{-1} for $B=2.4$ and 1.8, respectively) was pumped into the reactor through peristaltic pump at a speed of 4 ml min^{-1} under rapid stirring until the hydrolysis ratio ($B=[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$) reached a prearranged value. After the addition of NaOH solution finished, the reactants were continuously stirred and heated at a predetermined temperature, and samples were taken at different times. The samples with $\text{Al}_T=0.5\text{ mol L}^{-1}$ and 1.0 mol L^{-1} were prepared referring to the methods described above. All samples were rested at room temperature for five days before analysis and characterization.

The samples used for study on the effect of heating temperature were synthesized as described above except the following differences: after the addition of NaOH solution finished, the reactants were continuously stirred and heated at 80°C for 20 min, then the resultant was spilt into five portions, which were subsequently stirred and heated for 12 h at 25°C , 50°C , 80°C , 95°C and 100°C , respectively.

2.2. Liquid ^{27}Al NMR spectroscopy

^{27}Al NMR is the most powerful and exclusive way to describe Al speciation directly, which can measure the content of Al species quantitatively [37]. In the present research, ^{27}Al NMR spectra were generated at 70°C on a Fast Fourier Transformation spectrometer (JNM-ECA600, JOEL), which was operated at a field strength of 14.09 T, single pulse method, resonating frequency 156.39 MHz, X-pulse of $6.4\text{ }\mu\text{s}$, X-acq-duration 0.20 s, repetition time 0.50 s, relaxation delay

0.30 s, scans 2048, X-sweep 78.25 KHz. Samples were placed into a 5 mm NMR tube, and a coaxial capillary filled with the same volume of $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ aqueous solution and D_2O was inserted into the center of the sample tube. The coaxial capillary was used as the internal standard of Al content and the deuterium lock. The same operating conditions, NMR tube and capillary internal standard were adopted in the preparation of calibration curve and measurement of samples.

There are six signals in the typical ^{27}Al NMR spectra. The resonance signals at $\delta = 0$ ppm, 4 ppm and 80 ppm are assigned to Al monomer (Al_m), Al dimmers & trimers, and $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, respectively [37]. The resonance peaks at $\delta = 62.5$ – 63.0 ppm and 70 ppm (broad peak) are attributed to central tetrahedral Al in Al_{13} and Al_{30} , respectively. The broad peak at $\delta = 10$ – 12 ppm is corresponded to octahedral Al of Keggin external shells in Al_{13} and Al_{30} [23]. The octahedral Al is located in an asymmetric coordinated environment, and the extremely fast spin relaxation shortens the relaxation time and broadens the linewidth [37]. Due to the overlapping of the peaks at $\delta = 4$ ppm and 10–12 ppm, areas of these peaks cannot be accurately integrated. In addition, there exist other polymeric Al species in hydrolytic polyaluminum solution which cannot be identified using current high-field ^{27}Al NMR, and these undetected Al and Al at $\delta = 4$ ppm are named as Al_u in the current research.

The peak areas in the ^{27}Al NMR spectra were integrated on condition that the peak area of 80 ppm was set as 1.0. To quantitatively analyse the concentration of various species in sample solutions, five standard AlCl_3 aqueous solutions with known Al^{3+} concentration were used as a primary standard. The concentration of various species with different chemical shift could be calculated through the calibration curve equation. The concentration for 62.5 ppm and 70 ppm signal were multiplied by 13 and 15, respectively, to obtain the concentration of Al_{13} and Al_{30} , respectively. The concentration of Al_u was calculated by Al_T minus Al_m , Al_{13} and Al_{30} .

2.3. Time-developed Al-Ferron complex colorimetry

The kinetically based Al-Ferron method is an indirect colorimetric analysis [38], which is widely applied to study on Al speciation in HPA solutions. The Ferron reagent was prepared referring to the methods described by Parker and Bertsch [38]. The operation procedures are as follows: 10 ml Ferron reagent was added into a 50 ml colorimetric cylinder, and it was diluted to the scale with deionized water. A measured amount of sample was injected into it using a micro-injector. The sample and reagent were mixed vigorously and were pipetted into a 10 mm path-length quartz cuvette. Then it was placed into a UV-vis spectrophotometer (DR/4000U, HACH) to test its absorbance at a wavelength of 370 nm at a frequency of one reading per minute. All these operations finished within 1 min. The Al concentration in colorimetric solution maintained $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Based on the difference of the dissociation and complex reaction kinetic rate between Ferron and hydrolyzed Al species, Al species in HPA solutions can be divided into three types [39]: monomeric species (Al_a) (reacting with Ferron from 0 min to 1 min), planar oligomeric and medium polymeric species

(Al_b) (reacting with Ferron from 1 min to 120 min), and three-dimensional species or sol-gels (Al_c) (reacting with Ferron after 120 min and non-reacting with Ferron). The pseudo first-order rate constant (k) of Al-Ferron complex reaction from 1 min to 60 min was estimated according to the methods described by Luan [40]. Al_T was measured by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (Vista-MPX ICP-AES, VAR-IAN). B value was measured by chemical analysis according to the Chinese standard GB 15892-1995.

2.4. Scan electron microscopy

The sulfate precipitates of Al polynuclear species were prepared by adding a calculated amount of $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ aqueous solution to a measured amount of HPA solutions under stirring. The molar ratio of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+}$ was 0.33. After 10 min stirring, the solution was rest 3 days at room temperature. The white precipitates were collected by filtration using a $0.45 \mu\text{m}$ Millipore filter membrane. The precipitates were air-dried for 24 h at room temperature before taking scan electron micrographs (SEM) on a Hitachi S-3000 N scanning electron microscope.

3. Results and discussion

3.1. Effects of thermal treatment on the conversion of Al_{13} into Al_{30}

Fig. 1 shows the ^{27}Al NMR spectra of the HPA solutions, which were prepared at 80°C , then were heated at 95°C for different duration. The contents of Al species in these solutions measured by ^{27}Al NMR quantitative analysis are listed in Table 1.

As can be seen from Table 1, the content of Al_m changes very little upon thermal treatment. Al_{13} content decreases rapidly firstly, and the decrease slows down when the solutions were heated for more than 12 h. In contrast, the content of Al_{30} increases rapidly firstly, and the increase also slows down when heated for more than 12 h. The sum of Al_{13} and Al_{30} decreases. Thus, the content of Al_u increases stably. Thermal treatment on HPA solutions promotes the decay of Al_{13} and the formation of Al_{30} . Although Al_{13} species does not convert into Al_{30} species quantitatively, a close relationship between the decrease of Al_{13} content and the increase of Al_{30} content can be clearly seen from the data listed in Table 1. The transformation of Al_{13} into Al_{30} and Al_u is favored not only by thermal treatment, but also by increase in Al_T . The detailed Al species distribution and changing tendency in HPA solutions are dependent on Al_T and B value. This will be described in detail in the following sections.

For the samples with $\text{Al}_T = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ and $B = 2.4$, the content of Al_{13} decreases from 81.45% to 16.51% when the heating time increases from 40 min to 12 h. However, upon heating, the content of Al_{30} increases firstly, and reaches a maximum of 76.76%, then decreases slowly when the solution was heated further. Al_{30} becomes the dominant nanosized polynuclear Al species after heating for 12 h. The same changing tendency can

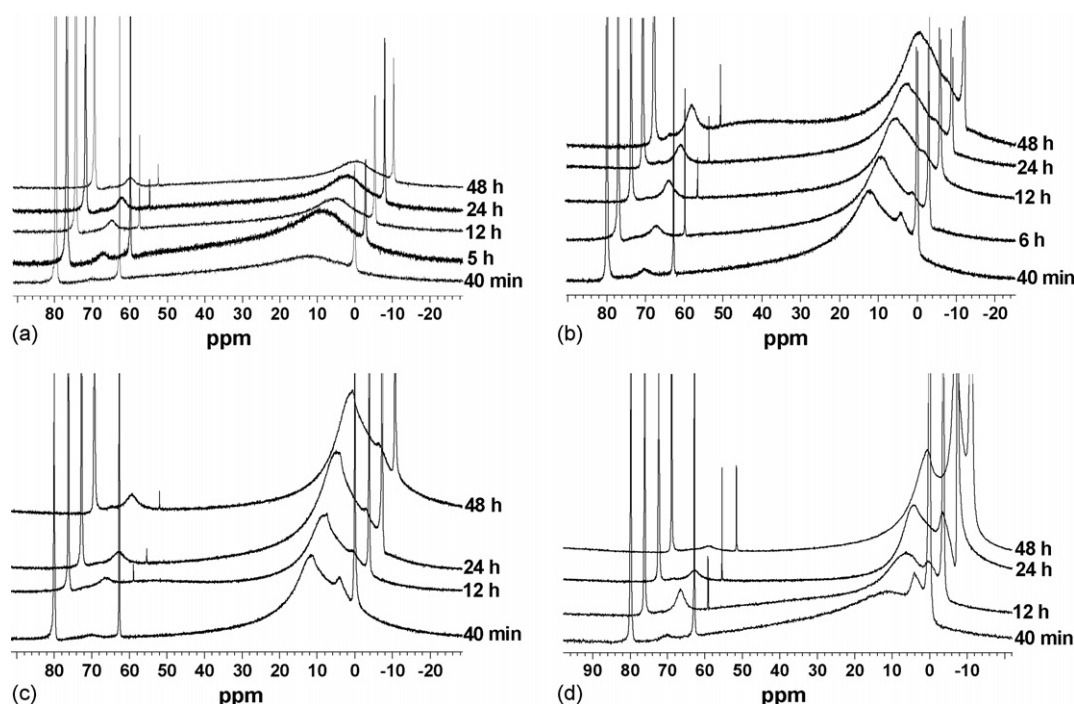


Fig. 1. ^{27}Al NMR spectra of HPA solutions which were heated at $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different durations after being synthesized at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) $\text{Al}_\text{T} = 0.2\text{ mol L}^{-1}$, $B = 2.4$; (b) $\text{Al}_\text{T} = 0.5\text{ mol L}^{-1}$, $B = 2.4$; (c) $\text{Al}_\text{T} = 1.0\text{ mol L}^{-1}$, $B = 2.3$; (d) $\text{Al}_\text{T} = 0.2\text{ mol L}^{-1}$, $B = 1.8$.

be seen for the sum of Al_{13} and Al_{30} . Because the tetrahedral coordinated Al (AlO_4) which forms at locally high pH and interfacial disequilibrium during the process of synthesis does not form in the acidic solutions during thermal treatment [41], the AlO_4 in Al_{30} can only be originated from the conversion of Al_{13} and a small quantity of residual AlO_4 in Al sol–gels which are soluble in solutions. The AlO_4 encapsulated in sol–gels could

not be detected by liquid ^{27}Al NMR as it locates in asymmetry chemical environment. These AlO_4 can exist in acidic solutions for a long time due to the shield of the outer Al sol–gels. Heating treatment enhances the acidic peptization and dissolution of the sol–gels [42], which may accounts for the increase of the sum of AlO_4 in Al_{13} and Al_{30} during thermal treatment for some samples.

Table 1

Al species distribution measured by ^{27}Al NMR in HPA solutions which were synthesized at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and then heated at $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different duration

Heating times	Al_T (M)	B	Species distribution									
			Al_m		Al_{13}		Al_{30}		Al_u		$\text{Al}_{13} + \text{Al}_{30}$	
			MCA (M)	RTA (%)	MCA (M)	RTA (%)	MCA (M)	RTA (%)	MCA (M)	RTA (%)	MCA (M)	RTA (%)
40 min	0.20	2.40	0.0095	4.73	0.1629	81.45	un	un	0.0276	13.82	0.1629	81.45
5 h	0.20	2.40	0.0081	4.07	0.1019	50.93	0.0628	31.42	0.0272	13.58	0.1647	82.35
12 h	0.20	2.40	0.0073	3.66	0.0330	16.51	0.1535	76.76	0.0061	3.07	0.1865	93.27
24 h	0.20	2.40	0.0107	5.34	0.0129	6.45	0.1461	73.07	0.0303	15.14	0.1590	79.52
48 h	0.20	2.40	0.0100	5.01	0.0021	1.07	0.1435	71.76	0.0443	22.16	0.1457	72.83
40 min	0.50	2.40	0.0260	5.20	0.2420	48.39	0.0470	9.40	0.1851	37.01	0.2890	57.79
6 h	0.50	2.40	0.0272	5.44	0.0991	19.81	0.1061	21.22	0.2677	53.53	0.2052	41.03
12 h	0.50	2.40	0.0297	5.93	0.0243	4.85	0.1654	33.07	0.2808	56.15	0.1896	37.92
24 h	0.50	2.40	0.0233	4.65	0.0058	1.16	0.1756	35.12	0.2954	59.07	0.1814	36.28
48 h	0.50	2.40	0.0243	4.86	0.0064	1.27	0.1924	38.48	0.2770	55.39	0.1988	39.75
40 min	1.00	2.30	0.0695	6.95	0.1036	10.36	0.0743	7.43	0.7526	75.26	0.1779	17.79
12 h	1.00	2.30	0.0723	7.23	0.0671	6.71	0.0882	8.82	0.7724	77.24	0.1553	15.53
24 h	1.00	2.30	0.0838	8.38	0.0072	0.72	0.1473	14.73	0.7617	76.17	0.1545	15.45
48 h	1.00	2.30	0.0811	8.11	0.0021	0.21	0.1602	16.02	0.7566	75.66	0.1623	16.23
40 min	0.20	1.80	0.0456	22.80	0.1128	56.38	0.0301	15.04	0.0116	5.78	0.1428	71.42
12 h	0.20	1.80	0.0467	23.34	0.0057	2.86	0.0808	40.39	0.0668	33.41	0.0865	43.25
24 h	0.20	1.80	0.0513	25.65	0.0089	4.46	0.0715	35.74	0.0683	34.15	0.0804	40.20
48 h	0.20	1.80	0.0498	24.90	0.0115	5.73	0.0270	13.52	0.1117	55.85	0.0385	19.25

MCA: Molar concentration of aluminum in HPA solutions; RTA: ratio of total aluminum concentration; un: undetected by ^{27}Al NMR method.

Table 2

Al species distribution measured by Al-Ferron methods in HPA solutions which were synthesized at 80 °C and then heated at 95 °C for different duration

Heating times	Species distribution			Al _a /Al _m	Al _b /Al ₁₃	Al _b /(Al ₁₃ + Al ₃₀)	Al _c /Al _u	<i>k</i> (min ^{−1})
	Al _a (%)	Al _b (%)	Al _c (%)					
40 min	8.43	78.27	13.30	1.78	0.96	0.96	0.96	0.0282
5 h	10.30	65.98	23.72	2.53	1.30	0.80	1.75	0.0294
12 h	6.57	23.13	70.30	1.80	1.40	0.25	22.90	0.0283
24 h	11.27	14.58	74.15	2.11	2.26	0.18	4.90	0.0235
48 h	9.39	7.44	83.17	1.87	6.95	0.10	3.75	0.0180
40 min	11.35	43.70	44.95	2.18	0.90	0.76	1.21	0.0246
6 h	10.77	20.29	68.94	1.98	1.02	0.49	1.29	0.0240
12 h	10.65	7.82	81.53	1.80	1.61	0.21	1.45	0.0104
24 h	9.90	4.51	85.59	2.13	3.89	0.12	1.45	0.0145
48 h	6.87	5.52	87.61	1.41	4.35	0.14	1.58	0.0126
40 min	13.04	41.01	45.95	1.88	3.96	2.31	0.61	0.0287
12 h	8.65	8.50	82.85	1.20	1.27	0.55	1.07	0.0296
24 h	6.08	4.00	89.92	0.73	5.56	0.26	1.18	0.0168
48 h	4.96	5.38	89.66	0.61	25.62	0.33	1.19	0.0119
40 min	23.96	62.54	13.49	1.05	1.11	0.88	2.34	0.0314
12 h	23.90	10.83	65.27	1.02	3.79	0.25	1.95	0.0292
24 h	25.75	9.25	65.00	1.00	2.07	0.23	1.90	0.0292
48 h	24.08	10.50	65.42	0.97	1.83	0.55	1.17	0.0267

There are various other species except for Al₁₃ and A₃₀ species in HPA solutions, *e.g.* Al_m, oligomer and Al_u. Although the amounts of these species are small, the existing of these species imposes great influence on the Al speciation and stability [25]. As the basicity of Al inter- or intra-species are different [43], the species which is over basified may act as a basifier, and the species which is under basified may act as Lewis acid. Acid–base neutralization reaction facilitates the capping of Al_m on the trimer of Al₁₃, and forming ε-Al₁₄. Thermal treatment promotes the isomerization of ε-Al₁₄ into δ-Al₁₄ [25]. At the same time, the internal structure in some species are dissociated and rearranged [44]. As a result, the Al hydrolysis ratios and dimension inter- or intra-species are averaged by thermal treatment. The homogenization slowed up the reaction-limited aggregation, and enhanced the stability of solutions [45].

Three types of Al species measured by Al-Ferron method and rate constant (*k*) as well as the comparison between ²⁷Al NMR and Al-Ferron methods are listed in Table 2. As the heating time increases, the content of Al_a changes very little, Al_b decreases continuously, while Al_c increases continuously. The increase in Al_c indicates that the reactivity of Al species in solution reduces by thermal treatment. This indicates thermal treatment promotes the transformation of Al species into high polymers and slow reacting species. The species transformation mainly proceeds through the inter-species polymerization and the intra-species structure adjustment or rearrangement.

Comparing the data listed in Tables 1 and 2, the changing tendency of Al species derived from Al-Ferron method is consistent with that obtained from ²⁷Al NMR. Many previous experiments carried out in diluted solutions have demonstrated that Al_b and Al₁₃ are almost equivalent. But there exists a sizable difference between the data (Al_m, Al₁₃ and Al_u vs. Al_a, Al_b and Al_c) obtained by these two methods. As can be seen from Table 2, Al_b/Al₁₃ > 1.0, and the ratio increases with the

prolonging of heating due to the more rapid decrease of Al₁₃. Al_b/(Al₁₃ + Al₃₀) < 1.0, and the ratio decreases with the prolonging of heating. This suggests that most of Al₁₃ have reacted with Ferron within 1–120 min. While Al₃₀ is more stable against the decomposition promoted by H⁺ and ligand, so it cannot react with Ferron within 1–120 min. The *k* values of all samples are in the same order of magnitude, and range from 0.0104 min^{−1} to 0.0314 min^{−1}. The *k* values observed in current research agree reasonably well with the determinations made by several investigators for Al₁₃ polymer [40,46]. The consistency of *k* values indicates that the species reacting with Ferron within 1–60 min condense with a similar pattern and polymerization degree.

Our other research indicates that appropriate thermal treatment can enhance the stability of HPA solutions, and prevent gelling and precipitating. A clear solution almost cannot be obtained without thermal treatment or synthesized at high temperature especially for the samples with Al_T higher than 1.0 mol L^{−1}. Wang et al. [33] reported that the hydrolytic Al solutions prepared at 70 °C have better stability than those prepared at 25 °C upon aging. When HPA solutions are prepared at low temperature, the hydrolytic ratios and dimensions inter- and intra-species are different due to the limitation of diffusion kinetic limitation. The reactivity of Al species is high because there exist many structural defects and active site on Al species, and which favors gelatinization of solutions. However, these defects are remedied by structural rearrangement and adjustment during thermal treatment. So the reactivity between Al species and Ferron reagent decline, and the content of Al_c increases. It should be noted that the reactivity is not only related to the polymerization degree of Al species, but also related to the internal structure of Al species. Thermal treatment imposes greater influence on the later than on the former. Fitzgerald and Johnson [30] also reported that heating treatment could lead the decomposition of large molecular weight polymeric species to intermediate

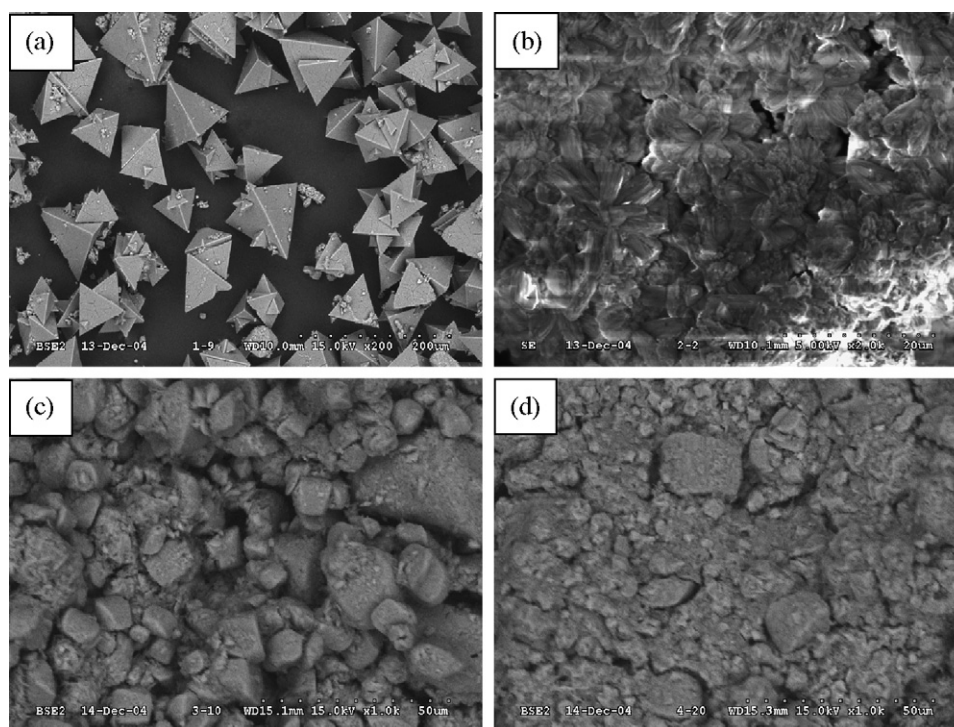


Fig. 2. Scanning electron micrographs of sulfate precipitates obtained from the samples with $Al_T = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ and $B = 2.4$, which was heated at 95°C for different periods after being synthesized at 80°C . (a) 40 min; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 48 h.

molecular weight polymeric species in highly hydrolyzed, concentrated Al chlorohydrate solutions. This is likely one of the reasons that the stability of the concentrated HPA solutions is enhanced by thermal treatment. But it should be pointed out that excessive thermal treatment at high temperature will lead to irreversible polymerization and precipitation, and deteriorate the stability of solutions.

Fig. 2 shows the scanning electron micrographs of sulfate precipitates obtained from samples with $Al_T = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ and $B = 2.4$. The samples were heated at 95°C for different duration after synthesized at 80°C . The tetrahedral shaped crystal in Fig. 2a is the typical crystal of Al_{13} -sulfate. The ovoid-shaped crystal in Fig. 2b is assigned to crystals of Al_{30} -sulfate [23]. Fig. 2c and d are mainly composed of large sized irregular particles and amorphous fine powders. The amount of fine powders increases with the prolonging of heating. These fine powders are possibly attributed to the sulfate of high polymerization degree and low charge species.

3.2. Effect of Al_T and B values on Al speciation during thermal treatment

Comparing the spectra with $Al_T = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, 0.5 mol L^{-1} and 1.0 mol L^{-1} and $B = 2.3$ – 2.4 in Fig. 1, we can see that Al speciation in HPA solutions is affected by Al_T . The NMR signal at 4 ppm cannot be observed in samples with $Al_T = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ and $B = 2.4$. But there exist clear NMR signal at 4 ppm in samples with $Al_T = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ and 1.0 mol L^{-1} and $B = 2.3$ – 2.4 . The intensity of resonance peak at 4 ppm increases with the increas-

ing of Al_T , which indicates that the concentration of oligomers such as dimer and trimer increase with the increase in Al_T . At the same time, the intensity of 4 ppm weakens during thermal treatment. Another faint NMR signal is found at 75.6 ppm in samples with $Al_T = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ and 1.0 mol L^{-1} which were heated for more than 12 h at 95°C . The NMR signal was attributed to other high polymer that containing tetrahedral coordinated Al [22,23]. But the peak area cannot be integrated due to the weak signal intensity.

As can be seen from Table 1, with the increase in Al_T , the content of Al_m increases slightly, and the content of Al_{13} , Al_{30} and the sum of Al_{13} and Al_{30} decrease, respectively. But Al_u content increases. Increase of Al_T accelerates the polymerization of Al species. And the changing tendency of Al species is consistent with the results measured by Al-Ferron method (Table 2). Al_a content in the samples heated for 40 min increases with the increase in Al_T . But the content of Al_a in samples heated for 48 h decreases with the increase in Al_T . Al_b content decreases, and Al_c content increases with the increase in Al_T . This suggests that the polymerization reaction of Al species caused by thermal treatment is speed up by the increase in Al_T .

The influences of thermal treatment on the Al species distribution in HPA solutions weakens with the increase in Al_T . Thermal treatment imposes a great influence on the species distribution of samples with $Al_T = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, but has less effect on the samples with $Al_T = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ and 1.0 mol L^{-1} . The Al species distribution in HPA solutions is governed by multifold factors. Both heating and increasing Al_T accelerate the polymerization of Al species. In samples with relative low Al_T (e.g.

0.2 mol L⁻¹), thermal treatment governs the species distribution, but for samples with relative high Al_T (e.g. 1.0 mol L⁻¹), Al_T becomes the dominant factor which affect the Al species distribution.

Although Al_m changes very little during the process of thermal treatment, the molar concentration of Al_m in HPA solutions increases with the increase of Al_T due to the increase in Al_T and the slightly increase in the content of Al_m. From the molar concentration listed in Table 1, we can see that the initial concentration (*i.e.* 40 min samples) of Al₁₃ and Al₃₀ are different for samples with different Al_T, but the final concentration of Al₁₃ and Al₃₀ are less different when heated for 48 h at 95 °C. The final concentration of Al₁₃ ranges from 0.0021 mol L⁻¹ to 0.0064 mol L⁻¹, and Al₃₀ ranges from 0.1435 mol L⁻¹ to 0.1924 mol L⁻¹. Although the Al species in HPA solutions are the kinetic intermediate products during Al salts hydrolysis, the above results indicate there exist evident pseudo-equilibrium between Al₁₃ and Al₃₀ as well as Al_m and undetected Al species. Thermal treatment speeds up the conversion rate of metastable species to more stable species. The final equilibrium may be independent on Al_T, but the time needed to reach equilibrium is related to heating temperature.

Comparing the variation of Al species distribution in samples with Al_T=0.2 mol L⁻¹, *B*=1.8 and *B*=2.4, it can be seen that Al_m content increases greatly when *B* value decreases. With the prolongation of thermal treatment, the majority of Al₁₃ are converted to Al₃₀ in samples with Al_T=0.2 mol L⁻¹, *B*=2.4, and the content of Al_u and AlO₄ change slightly. But the high content of Al_m accelerates the conversion of Al₁₃ to Al₃₀ for samples with Al_T=0.2 mol L⁻¹, *B*=1.8, as a result, the content of Al₃₀ reaches 15.04% when heating for 40 min. At the same time, the conversion of Al₁₃ and Al₃₀ to other species also increases. So Al_u species increases continuously and the total content of Al₁₃ and Al₃₀ decreases. Because there exist large difference between *B* value (*B*=1.8) of the solutions and the theoretic *B* value of Al₁₃ (*B*=2.46) and Al₃₀ (*B*=2.4), Al₁₃ and Al₃₀ in solutions with *B*=1.8 are located in extremely non-equilibrium chemical environment. On one hand, thermal treatment accelerates the polymerization of Al₁₃ species, on the other hand, the acidic decomposition of Al₁₃ and Al₃₀ are also accelerated by thermal treatment. The later becomes the dominant reaction for samples with a low *B* value upon heating, so the total content of Al₁₃ and Al₃₀ decreases, and Al_u increases.

Comparing the content of Al_u and Al_c in samples with Al_T=0.2 mol L⁻¹, *B*=1.8 and *B*=2.4 listed in Tables 1 and 2, respectively, the content of Al_u in samples with *B*=1.8 are larger than that with *B*=2.4 when heated for more than 12 h, but the content of Al_c in samples with *B*=1.8 are lower than that with *B*=2.4. This indicates that Al_u in these two samples are different on the aspects of chemical structure and polymerization degree. The Al_u species in samples with *B*=2.4 are composed of high polymers, but the Al_u species in samples with *B*=1.8 are composed of oligomers. This can be verified by the obvious resonance signals at 4 ppm in Fig. 1d, and the signals at 4 ppm intensifies upon heating. However, there is no visible resonance signal at 4 ppm in Fig. 1a.

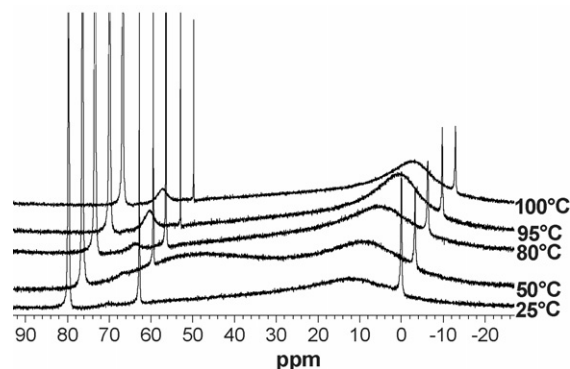


Fig. 3. ²⁷Al NMR spectra of HPA solutions which were heated for 12 h at different temperatures after being synthesized at 80 °C (Al_T=0.2 mol L⁻¹, *B*=2.4).

3.3. Effects of heating temperature on the conversion of Al₁₃ to Al₃₀

Fig. 3 shows the ²⁷Al NMR spectra of HPA samples with Al_T=0.2 mol L⁻¹ and *B*=2.4, the samples were prepared at 80 °C, and heated for 12 h under different heating temperature. The effect of heating temperature on Al speciation in HPA solutions measured by ²⁷Al NMR and Al-Ferron method are shown in Figs. 4 and 5, respectively. As can be seen from Fig. 4, Al_m content nearly does not change under all heating temperature, and it maintains between 4.0% and 5.0%. With the increase in heating temperature, Al₁₃ content decreases, and Al₃₀ content increases. This indicates that increasing heating temperature accelerates the conversion of Al₁₃ to Al₃₀. The sum of Al₁₃ and Al₃₀ increases first when heating temperature increases from 25 °C to 80 °C, and reaches a maximum, then decreases as the heating temperature increases further. Increasing heating temperature imposes two opposite effects on the sum of Al₁₃ and Al₃₀. The dissolution of Al sol-gels which enveloping around the AlO₄ undetected by ²⁷Al NMR is enhanced by increasing temperature, at the same time, the polymerization and acidic decomposition of Al₁₃ and Al₃₀ are speed up by increasing

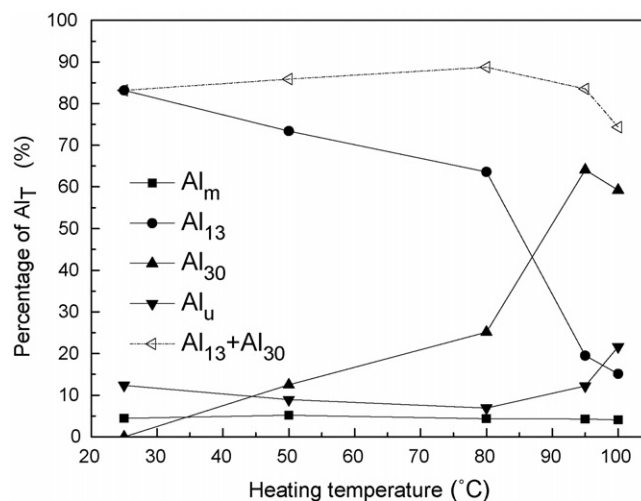


Fig. 4. Effect of heating temperature on Al speciation in HPA solutions measured by ²⁷Al NMR. (Synthesis temperature, 80 °C; heating time, 12 h; Al_T=0.2 mol L⁻¹.)

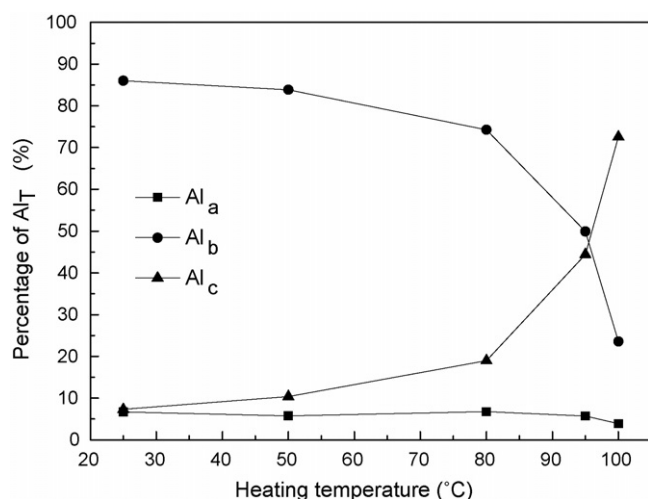


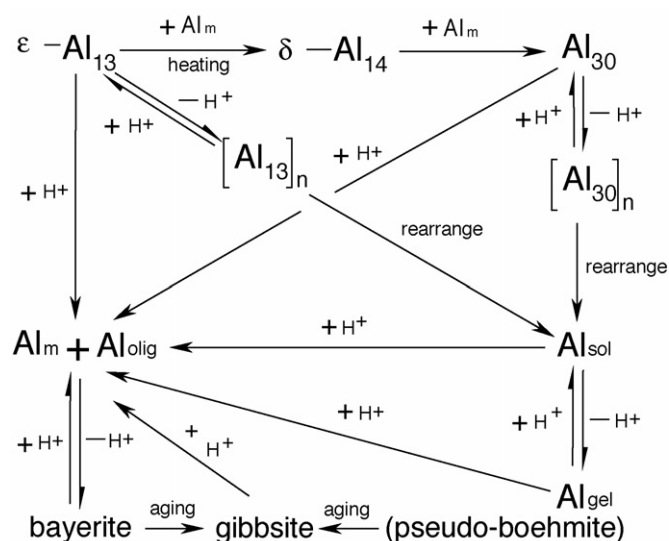
Fig. 5. Effect of heating temperature on Al speciation in HPA solutions measured by Al-Ferron method. (Synthesis temperature, 80 °C; heating time, 12 h; $Al_T = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$.)

temperature. When heating temperature increases from 25 °C to 80 °C, the former effect is greater than the later, so the sum of Al_{13} and Al_{30} increases. But when heating at a temperature higher than 80 °C, the depletion reaction of Al_{13} and Al_{30} species become dominant, so the sum of Al_{13} and Al_{30} decreases. This is the reason why the samples were synthesized at 80 °C. Synthesis at this temperature can assure the maximum content of AlO_4 in HPA solutions.

As can be seen from Fig. 5, with the increase in heating temperature, Al_a content decreases slightly, Al_b content decreases, and Al_c content increases largely. The amount of Al that reacts with Ferron reagent within 120 min decreases from 92.69% to 27.45% when heating temperature increased from 25 °C to 100 °C. The transformation of Al species into high polymerization degree and inert species accelerates with the increase of heating temperature. And more dense polymers with compact structure formed. The polymers are more stable against the dissociation promoted by proton and ligand than that of heating at low temperature.

3.4. Species transformation mechanism

The schematic diagram on the formation and transformation of Al species in HPA solutions upon thermal treatment are shown in Scheme 1. Thermal treatment has two opposite effects on Al speciation in HPA solution. Thermal treatment accelerates the agglomeration and polymerization of Al species in HPA, results in the formation of inert and high polymers. At the same time, thermal treatment facilitates the dissociation and dissolution of Al species by H^+ in solutions. But the former is more significant than the later for samples with high B values. As can be seen from Scheme 1, since thermal treatment provides the activation energy for the isomerization of $\epsilon-Al_{13}$ to $\delta-Al_{14}$, and facilitates the isomerization reaction, the conversion of Al_{13} to Al_{30} via $\delta-Al_{14}$ is accelerated by thermal treatment. At the same time, the clustering and agglomeration of Al_{13} and Al_{30} are also accelerated by thermal treatment and



Scheme 1. Schematic diagram on the formation and transformation of Al species in HPA solutions upon thermal treatment.

elevated Al_T . The clusters of $[Al_{13}]_n$ and $[Al_{30}]_n$ consist primarily of a repeating Keggin structural unit. These clusters grow with a fractal structure, and transform into amorphous sol-gels with a pseudo-boehmite structure by a cluster-cluster aggregation. The sol-gels then slowly transform to gibbsite through solid squeezing and structural self-assembling [47,48]. The coordination number of the tetrahedral Al increases through the cleavage of Al–O–Al bond of AlO_4 during the process of transformation [48]. The rate of cluster-cluster aggregation increases with the increase in Al_T . The clusters also can be dissociated and rearranged at high temperature, and transform into a more compact structure with a high fractal dimension. As Al_{30} species is more stable than Al_{13} species at high temperature [23], the content of Al_{30} increases upon thermal treatment. But Al_{13} does not convert to Al_{30} quantitatively, since the species such as Al_{13} and Al_{30} in HPA solutions can dissociate to monomers and oligomers by H^+ besides polymerizing into high polymers. The dissociation is irreversible. Bayerite can form by recrystallization of these monomers and oligomers and ultimately convert to gibbsite by aging [47].

4. Conclusions

The combination of high-field ^{27}Al NMR and time-developed Al-Ferron complex colorimetry are effective methods to investigate Al species distribution in HPA solutions quantitatively, especially for Al_{13} and Al_{30} species with a Keggin structure. Thermal treatment has an important influence on the formation and transformation of Al_{13} and Al_{30} species in highly concentrated HPA solutions ($0.2\text{--}1.0 \text{ mol L}^{-1}$). The metastable Al_{13} species in HPA tends to polymerize and convert to Al_{30} and other high polymeric species. The rates of polymerization and transformation are speed up by heating at high temperature. The optimal heating temperature for the formation of Al_{30} is ca. 95 °C. Al_{13} content in HPA solution decreases upon thermal treatment, and Al_{30} content increases. But Al_{13} does not convert

to Al_{30} quantitatively due to the clustering, agglomeration and acidic dissolution of Al_{13} and Al_{30} . The Al_{13} species is a dominant nanosized species in freshly prepared HPA solutions, and its content reaches above 80.0% in HPA with $\text{Al}_\text{T} = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ and optimal B values (ca. 2.3–2.4). The content of Al_{30} becomes higher than that of Al_{13} when this solution is heated at 95°C for 12 h. And Al_{30} becomes the dominant nanosized Al species in HPA solutions. Its content reaches 76.8% in samples with $\text{Al}_\text{T} = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ and $B = 2.4$.

The influence of thermal treatment on the Al species distribution depends on Al_T and B value. The content of Al_{13} species decreases with the increase of Al_T and with the increase of difference between B value of solution and theoretic B values of Al_{13} . And correspondingly, the contents of Al_{30} and the sum of AlO_4 decrease. The effect of Al_T on Al speciation increases with the increase in Al_T . For HPA solutions with $B = 1.8$, the acidic dissolution of Al species exceeds polymerization upon heating treatment.

Although Al_{30} is more stable than Al_{13} , it is also a metastable species during the process of Al hydrolysis, polymerization and precipitation. The decomposition and polymerization of Al_{30} were also sped up by rising the heating temperature. Thermal treatment facilitates the inter-species polymerization and the intra-species structural rearrangement. Al species in HPA solutions tend to transform into more stable and inert species, which were more tolerated to the proton and ligand promoted decomposition. Al_b contents decrease, and Al_c contents increase. Al_{30} does not react with Ferron within 120 min.

Acknowledgements

This work was financially supported by the National High Technology Research and Development Key Program of China (863 Program) (Grant No. 2002AA601290) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20577061).

References

- [1] P.M. Bertsch, D.R. Parker, in: G. Sposito (Ed.), *The Environmental Chemistry of Aluminum*, CRC Press, New York, 1996, p. 117.
- [2] J.P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State*, Wiley & Sons, Chichester, 2000, p. 53.
- [3] C.F. Baes Jr., R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley & Sons, New York, 1976, p. 112.
- [4] S.P. Bi, C.Y. Wang, Q. Cao, C.H. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 441.
- [5] W.H. Casey, B.L. Phillips, G. Furrer, *Rev. Mineral. Geochem.* 44 (2001) 167.
- [6] J.M. Duan, J. Gregory, *Adv. Coll. Interf. Sci.* 100 (2003) 475.
- [7] D.J. Pernitsky, PhD Thesis, University of Massachusetts, 2001.
- [8] M.L. Occelli, J.A. Bertrand, S.A.C. Gould, J.M. Dominguez, *Micropor. Mesopor. Mater.* 34 (2000) 195.
- [9] S. Aceman, N. Lahav, S. Yariv, *Appl. Clay Sci.* 17 (2000) 99.
- [10] M. Wang, M. Muhammed, *Nanostructured Mater.* 11 (1999) 1219.
- [11] J.J. Fitzgerald, in: K. Laden (Ed.), *Antiperspirants and Deodorants*, Dekker, New York, 1988, p. 119.
- [12] B.L. Phillips, W.H. Casey, M. Karlsson, *Nature* 404 (2000) 379.
- [13] W.H. Casey, T.W. Swaddle, *Rev. Geophys.* 41 (2003) 1008.
- [14] G. Furrer, B.L. Phillips, K.U. Ulrich, R. Pöthig, W.H. Casey, *Science* 297 (2002) 2245.
- [15] D. Hunter, D.S. Ross, *Science* 251 (1991) 1056.
- [16] D.R. Parker, P.M. Bertsch, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 914.
- [17] H.X. Tang, *Acta Sci. Circumstant.* (in Chinese) 18 (1998) 1.
- [18] W. Seichter, H.J. Mögel, P. Brand, D. Salah, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 795.
- [19] W.H. Casey, M.M. Olmstead, B.L. Phillips, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4888.
- [20] J.W. Akitt, A. Farthing, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1981) 1624.
- [21] J.W. Akitt, J.M. Elders, X.L.R. Fontaine, A.K. Kundu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) 1889.
- [22] G. Fu, L.F. Nazar, *Chem. Mater.* 3 (1991) 602.
- [23] L. Allouche, C. Gérardin, T. Loiseau, G. Férey, F. Taulelle, *Angew Chem. Int. Edit* 39 (2000) 511.
- [24] J. Rowsell, L.F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3777.
- [25] L. Allouche, F. Taulelle, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 1167.
- [26] L. Allouche, F. Taulelle, *Chem. Commun.* (2003) 2084.
- [27] K. Shafran, O. Deschaume, C.C. Perry, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 836.
- [28] K. Shafran, C.C. Perry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2005) 2098.
- [29] Z.Y. Chen, C.J. Liu, Z.K. Luan, Z.G. Zhang, Y.Z. Li, Z.P. Jia, *Chin. Sci. Bull.* 50 (2005) 2010.
- [30] J.J. Fitzgerald, L.E. Johnson, *J. Magn. Reson.* 84 (1989) 121.
- [31] P.H. Hsu, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 286.
- [32] J.J. Klopogge, D. Seykens, J.W. Geus, J.B.H. Jansen, *J. Non-Cryst. Solids* 142 (1992) 87.
- [33] S.L. Wang, M.K. Wang, Y.M. Tzou, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 231 (2003) 143.
- [34] B.Y. Gao, Q.Y. Yue, B.J. Wang, *Chemosphere* 46 (2002) 809.
- [35] W.Z. Wang, P.H. Hsu, *Clays Clay Miner.* 42 (1994) 356.
- [36] Z.Y. Chen, B. Fan, X.J. Peng, Z.G. Zhang, J.H. Fan, Z.K. Luan, *Chemosphere* 64 (2006) 912.
- [37] J.W. Akitt, *Prog. NMR Spectrosc.* 21 (1989) 1.
- [38] D.R. Parker, P.M. Bertsch, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 908.
- [39] H.X. Tang, Z.K. Luan, in: H.H. Hahn (Ed.), *Chemical Water and Wastewater Treatment*, vol. IV, Springer, Berlin, 1996.
- [40] Z.K. Luan, PhD Thesis, Research Center for Eco-Environmental Sciences of Chinese Academy of Sciences (in Chinese), 1997.
- [41] P.M. Bertsch, *Soil Sci. Am. J.* 51 (1987) 825.
- [42] E. Morgado Jr., Y.L. Lam, L.F. Nazar, *J. Coll. Interf. Sci.* 188 (1997) 257.
- [43] J.R. Rustad, *Rev. Miner. Geochem.* 44 (2001) 169.
- [44] R.J.M.J. Vogels, J.T. Klopogge, P.A. Buining, D. Seykens, J.B.H. Jansen, J.W. Geus, *J. Non-Cryst. Solids* 191 (1995) 38.
- [45] T.D. Waite, J.K. Cleaver, J.K. Beattie, *J. Coll. Interf. Sci.* 241 (2001) 333.
- [46] J.Y. Bottero, J.E. Poirier, F. Fiessinger, *Prog. Water Technol.* 12 (1980) 601.
- [47] J.Y. Bottero, M. Axelos, D. Tchoubar, J.M. Cases, J.J. Fripiat, F. Fiessinger, *J. Coll. Interf. Sci.* 117 (1987) 47.
- [48] S.M. Bradley, R.A. Kydd, R.F. Howe, *J. Coll. Interf. Sci.* 159 (1993) 405.