

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE ESPONJAS METÁLICAS
BASADAS EN ALÚMINA/ALUMINIO COMO POSIBLE
SOPORTES DE CATALIZADORES**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Rivero P., Sayidh S.
Para optar al Título de
Ingeniera Química

Caracas, 2011

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE ESPONJAS METÁLICAS BASADAS EN ALÚMINA/ALUMINIO COMO POSIBLE SOPORTES DE CATALIZADORES

TUTOR ACADÉMICO: MSc. Adriana García

TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Joaquín L. Brito

CO-TUTOR INDUSTRIAL: Lic. Franklin J. Méndez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Rivero P., Sayidh S.
para optar al Título de
Ingeniera Química

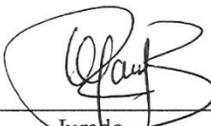
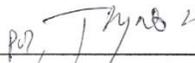
Caracas, 2011

Caracas, Octubre 2011

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Sayidh S. Rivero Prince, titulado:

“Diseño y caracterización de esponjas metálicas basadas en alúmina/aluminio como posible soporte de catalizadores”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

 _____ Jurado Prof. Luis García		 _____ Jurado Ing. Yraida Díaz
 _____ Tutor académico Prof.ª Adriana García		 _____ Tutor Industrial Dr. Joaquín L. Brito
	 _____ Tutor Industrial Lic. Franklin J. Méndez	

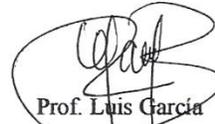
Caracas, 31 de Octubre de 2011

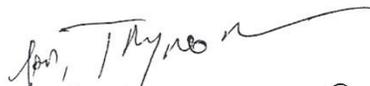
Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química
Attn. Prof. José Ángel Sorrentino
Director.- Presidente y demás miembros
Del Consejo de Escuela de Ingeniería Química

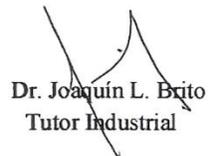
Estimado Prof. José A. Sorrentino y demás miembros del Consejo de Escuela de Ingeniería Química, los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado de la bachiller: Sayidh Salome Rivero Prince, C.I.: 16.889.374, cuyo título es: **“DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE ESPONJAS METÁLICAS BASADAS EN ALÚMINA/ALUMINIO COMO POSIBLE SOPORTE DE CATALIZADORES”** nos dirigimos ante este honorable cuerpo con la finalidad de dejar constancia del alto nivel de calidad del trabajo realizado, en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados, lo que ameritó que se le asignara la nota máxima obtenible en estos casos: Veinte puntos (20). Asimismo, hemos decidido solicitar ante este cuerpo que se le conceda una **Mención Honorífica** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado y por su significativo aporte en la investigación, desarrollo y producción de nuevos soportes y/o catalizadores estructurados, sintetizados con materia prima nacional, para su futura utilización en reacciones catalíticas de interés comercial, como por ejemplo, hidrodesulfuración, hidrogenación selectiva, reformado con vapor, entre otras.

Atentamente,


Ing. Yraida Diaz
Jurado


Prof. Luis Garcia
Jurado


Profra. Adriana Garcia
Tutora Académica


Dr. Joaquín L. Brito
Tutor Industrial


Lic. Franklin J. Méndez
Tutor Industrial

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por regalarme esta maravillosa vida; porque a lo largo del camino me has enseñado a esperar y a confiar en TI. *El tiempo de Dios es perfecto.*

A la Universidad Central de Venezuela, *la casa que vence las sombras*, por abrirme las puertas y permitir llenarme de valiosos conocimientos para ser una excelente profesional.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, por permitirme llevar a cabo el último paso para alcanzar mi gran meta, ofreciéndome su apoyo durante todo el proceso.

A mi tutora Adriana García, mi mentora, por su apoyo, confianza, comprensión y por haberme guiado con paciencia siempre que lo necesité en estos años de trabajo. *Infinitamente agradecida.*

Al Dr. Joaquín Brito, por abrirme las puertas de su laboratorio para que pudiera desarrollar este trabajo y por su excelencia como tutor. *Gracias por su apoyo, confianza y valiosas sugerencias.* Al Lic. Franklin Méndez, por guiarme y apoyarme a lo largo de este trabajo de grado, y brindarme su amistad.

A mi madre, por apoyarme en cada segundo de mi vida, por confiar en mí y querer siempre lo mejor para mí. *Sin ti esto no hubiera sido posible, Te Amo.* Y a mis hermanos, porque siempre han estado ahí para mí ya sea con una palabra de aliento, un consejo o con un chiste que me haga reír. *Juntos no hay imposibles.*

A la Ing. Yraida Díaz, por siempre querer lo mejor para nosotros, por estar siempre ahí ayudándonos y aconsejándonos, por su receptividad y su amistad. *Eres una excelente persona, y me siento afortunada de haberte conocido, Dios te bendiga.*

Al Prof. Luis García, por sus explicaciones llenas de conocimiento y palabras de aliento en tiempos difíciles. Por su saludo particular “*Dra.*” que me hacían sentir que para alcanzar algo solo se necesita soñarlo y decretarlo. *Que orgullo haber sido su alumna, Gracias.*

Prof. Trino Romero, Profa. Johliny Casanova, Prof. Leonardo Oropeza, Prof. Humberto Kum y Prof. Jaime Hernández por sus consejos, sugerencias y enseñanzas no solo en este trabajo sino en toda mi formación académica y espiritual.

Al Sr. Alberto Fuentes (IVIC), Prof. Carlos Gil (FI-UCV), Prof. David Mendi (FI-UCV) y al Prof. Joaquín Lira (USB) por toda la ayuda y excelente disposición que me brindaron durante este tiempo. *Este trabajo cuenta con un pedacito de cada uno de ustedes, Gracias.*

A la empresa Metaltos por su comprensión y rapidez en los servicios prestados para que pudiese culminar este trabajo. *Fueron una casualidad de gran causalidad, Gracias.*

A Franca, Erika y Emily por su apoyo incondicional en buenas y malas, por su amistad, y por entenderme y aceptarme tal como soy. Franca gracias por enseñarme cada día un poco de tu humildad, conseguí en ti algo más que una amiga, conseguí una hermana. Erika gracias por alegrar mis días con tus chistes, y por enseñarme el significado de la frase “fecha tope”☺. Emily, en poco tiempo te convertiste en una gran amiga, gracias por tus consejos, tus palabras positivas y tus chistes en momentos de estrés. *Las quiero.*

A Adriana, Yuris, Gadd y New, por ser no solo mis compañeros de estudio sino también grandes amigos. A Julia, porque nunca has dejado de creer en mí y de darme ánimos, eres una gran amiga.

A los chicos del Laboratorio 59: Sr. Pedro, Yanet, Raquel, Eberth, José A., Julio, Adriana, Andrea, Marialvert, Douglas, Zuleima, Marcel, Kimberly por hacer especial mi paso por ese laboratorio.

A Miguel Ríos, mi prepa, mi jefe, gracias por toda la ayuda y amistad incondicional. *Ha sido un placer trabajar contigo.*

A los que no he nombrado pero que formaron y forman parte de mi vida. Gracias a ustedes estoy aquí en este momento, así que mi triunfo también les pertenece. *Dios los bendiga a todos.*

Rivero P., Sayidh S.
**DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE ESPONJAS METÁLICAS BASADAS
EN ALÚMINA/ALUMINIO COMO POSIBLE SOPORTE DE
CATALIZADORES**

Tutora Académica: Prof^a Adriana L. García. Tutor Industrial: Dr. Joaquín L Brito. Tutor Industrial: Lic. Franklin J. Méndez

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
Año 2011, 104p.**

Palabras Claves: catálisis, esponjas metálicas, alúmina, aluminio, proceso de sinterización-disolución, SDP, *whiskers*.

Resumen

En el presente Trabajo Especial de Grado fueron planteadas las bases teóricas y metodológicas para el diseño de esponjas de aluminio como posible soporte de catalizadores, utilizando el proceso de sinterización-disolución (Sintering and Dissolution Process, SDP). Para ello se mezcló polvo de aluminio con cloruro de sodio con tamaños de partículas y fracciones en peso determinados; dichas mezclas fueron compactadas y sinterizadas en un flujo de N₂. La preforma resultante se enfrió a temperatura ambiente y las partículas de cloruro de sodio fueron disueltas en agua caliente. A fin de diseñar esponjas de aluminio que puedan funcionar como posible soporte de catalizadores, se estudiaron algunas de las variables del proceso de formación: tamaño de partículas de cloruro de sodio, fracción en peso de aluminio, presión de compactación, tiempo y temperatura de sinterización, y formación de alúmina superficial; ésta última se obtuvo aumentando el tiempo de sinterización y/o sometiendo a las estructuras a oxidación térmica en un flujo de aire sintético. El criterio de selección utilizado para definir las condiciones óptimas de la síntesis, fue la generación de estructuras de alta porosidad, resistencia mecánica, y alúmina superficial tipo *whiskers* (estructuras filamentosas), así como las de menor costo de producción. La inspección visual del material permitió demostrar que la fracción en peso de aluminio y presión de compactación son factores determinantes en la conservación de la forma final de las esponjas. Por otra parte, la caracterización fisicoquímica muestra que bajo las condiciones de síntesis se obtienen poros interconectados indicando la formación de materiales celulares de poro abierto. Adicionalmente, se observó que el aumento del tiempo y temperatura de sinterización favorecen la formación de *whiskers* sobre la superficie, así como la oxidación térmica por un tiempo de 2 h. En la mayoría de los casos, las esponjas obtenidas presentaron una porosidad mayor a 60% tal como lo especifica el proceso SDP, y resistencia mecánica mayor a 3 MPa. En función a los parámetros analizados, se seleccionó una fracción en peso de aluminio de 0.55, presión de compactación 25 MPa, temperatura de sinterización 650°C, y un tiempo de 8 h como las condiciones

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I.....	3
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
I.2. OBJETIVOS.....	4
I.2.1. Objetivo General.....	4
I.2.2. Objetivos Específicos.....	4
CAPÍTULO II	6
MARCO REFERENCIAL.....	6
II.1 GENERALIDADES DE CATÁLISIS	6
II.2 LECHOS CATALÍTICOS EMPACADOS.....	10
II.3 CATALIZADORES ESTRUCTURADOS.....	11
II.3.1 Clasificación y diferencias de los catalizadores estructurados	11
II.3.2 Aplicaciones de los catalizadores estructurados en procesos catalíticos.....	12
II.4 MATERIALES CELULARES METÁLICOS.....	13
II.5 PROCESO DE SINTERIZACIÓN-DISOLUCIÓN	16
II.5.1 Modificaciones realizadas al proceso de sinterización-disolución.....	18
II.6 FORMACION DE ALÚMINA EN SUPERFICIES METÁLICAS	19
II.6.1 Oxidación anódica	19
II.6.2 Oxidación térmica.....	20
II.6.3 Tratamiento químico.....	20
II.7. CALIDAD DE LAS ESPONJAS DE ALUMINIO COMO SOPORTE DE CATALIZADORES.....	20
II.7.1 Choque térmico.....	21

II.7.2 Fuerza de corte.....	21
II.7.3 Baño de ultrasonido	21
CAPÍTULO III.....	22
MARCO METODOLÓGICO.....	22
III.1. SÍNTESIS DE ESPONJAS DE ALUMINIO.....	22
III.1.1 Mezcla de polvos de aluminio y cloruro de sodio.....	22
III.1.2 Compactación de la mezcla.....	23
III.1.3 Sinterización de las preformas	23
III.1.4 Disolución del cloruro de sodio.....	24
III.2. FORMACIÓN DE LA CAPA DE ALÚMINA SUPERFICIAL	24
III.2.1 Tiempo de sinterización	24
III.2.2 Oxidación térmica	24
III.3. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA	25
III.3.1 Difracción de rayos-X (DRX)	25
III.3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	26
III.3.3 Densidad relativa.....	26
III.3.4 Análisis Textural	27
III.3.5 Porosimetría por intrusión de helio	27
III.3.6 Resistencia Mecánica	27
III.4. RECUBRIMIENTO Y ENSAYO DE ADHERENCIA.....	28
III.4.1 Recubrimiento de estructuras con solución coloidal adherente	28
III.4.2 Preparación del <i>slurry</i> catalítico.....	29
III.4.3 Recubrimiento de estructuras con <i>slurry</i>	30
III.4.4 Prueba de adherencia en baño ultrasónico	30

III.5. MANUAL TÉCNICO PARA LA ELABORACIÓN DE ESPONJAS DE ALUMINIO COMO POSIBLES SOPORTES DE CATALIZADORES.....	32
CAPÍTULO IV	33
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	33
IV.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES	33
IV.2 EFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO EN LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DE LAS ESPONJAS DE ALUMINIO	35
IV.2.1 Tamaño de las partículas de NaCl.....	35
IV.2.2 Fracción en peso Al.....	36
IV.2.3 Presión de compactación.....	38
IV.2.4 Temperatura de sinterización	40
IV.3 FORMACIÓN DE ALÚMINA SUPERFICIAL	41
IV.3.1 Tiempo de sinterización	44
IV.3.2 Oxidación térmica	46
IV.4. ANÁLISIS TEXTURAL	49
IV.5. RESISTENCIA MECÁNICA, POROSIDAD Y DENSIDAD RELATIVA ...	51
IV.6. ENSAYOS DE ADHERENCIA.....	52
IV.6.1 Recubrimiento de la solución coloidal adherente	52
IV.6.2 Preparación del <i>slurry</i> catalítico.....	52
IV.7 MANUAL TÉCNICO PARA LA ELABORACIÓN DE ESPONJAS DE ALUMINIO COMO POSIBLES SOPORTES DE CATALIZADORES.....	57
CONCLUSIONES	58
RECOMENDACIONES.....	60
BIBLIOGRAFÍA	61
APÉNDICES.....	67

APÉNDICE A. CÁLCULO DE LA DENSIDAD RELATIVA DE ESPONJAS DE ALUMINIO	67
APÉNDICE B. CÁLCULO DE POROSIMETRÍA POR INTRUSIÓN DE HELIO	67
APÉNDICE C. CÁLCULO DE ADHERENCIA DEL RECUBRIMIENTO CATALITICO.....	70
APÉNDICE D. TARJETAS PDF PARA LA IDENTIFICACION DE FASES EN PATRONES DE DRX	71
APÉNDICE E. RESISTENCIA MECÁNICA DE ESPONJAS METÁLICAS	73
APÉNDICE F. ANÁLISIS TEXTURAL DE ALGUNAS ESPONJAS DE ALUMINIO	73
APÉNDICE G. ISOTERMAS DE FISISORCION Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE POROS	74
APÉNDICE H. MANUAL TECNICO PARA LA ELABORACION DE ESPONJAS DE ALUMINIO COMO POSIBLE SOPORTE DE CATALIZADORES.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Perfil energético en una reacción catalizada y no catalizada.....	7
Figura 2. Esquema de una reacción catalítica	9
Figura 3. Formas de partícula de catalizadores	10
Figura 4. Material celular de poro cerrado.....	14
Figura 5. Material celular de poro abierto.....	14
Figura 6. Proceso de fabricación de materiales celulares	14
Figura 7. Modelos de esponjas de aluminio para distintas aplicaciones.....	16
Figura 8. Esquema SDP para la preparación de esponjas de aluminio	17
Figura 9. Micrografía por MEB de una esponja de aluminio	18
Figura 10. Agitador mecánico <i>Mistral Multi-Mixer</i>	23
Figura 11. Troquel cilíndrico de acero.....	23
Figura 12. Prensa hidráulica <i>Perkin-Elmer</i>	23
Figura 13. Mufla <i>Felisa</i> [®]	24
Figura 14. Recubrimiento de esponjas de aluminio	29
Figura 15. Bomba perfusora.....	29
Figura 16. Baño ultrasónico <i>Cole Parmer</i>	31
Figura 17. Caracterización estructural de los polvos precursores: (A) aluminio (B) cloruro de sodio.....	34
Figura 18. Caracterización morfológica de los polvos precursores: MEB	34
Figura 19. Caracterización morfológica de los polvos precursores: histograma	34
Figura 20. Aspecto de algunas de las esponjas de aluminio: efecto del tamaño de partículas de NaCl.....	36
Figura 21. Imágenes representativas obtenidas por MEB de una esponja.....	36
Figura 22. Aspecto de algunas de las esponjas de aluminio: <i>efecto de la fracción en peso de aluminio</i>	37
Figura 23. Aspecto de algunas de las esponjas de aluminio: <i>efecto de la presión de compactación</i>	38
Figura 24. Patrones de DRX de algunas esponjas de aluminio producidas	39

Figura 25. Familia de planos cristalográficos observados en las esponjas de aluminio	40
Figura 26. Imágenes MEB de algunas esponjas de aluminio.....	41
Figura 27. Imágenes MEB representativa de algunas esponjas de aluminio: <i>formación de alúmina</i> (A) 15 MPa; (B) 20 MPa; (C) 25 MPa.....	42
Figura 28. Patrón de DRX mostrando señales de alúmina en las esponjas de aluminio	43
Figura 29. Imágenes MEB de algunas esponjas de aluminio: <i>Efecto del tiempo de sinterización</i> (A) 2 h; (B) 6h; (C) 8h y <i>temperatura de sinterización</i> (1) 640 °C; (2) 650°C	45
Figura 30. Imágenes MEB de algunas esponjas de aluminio obtenidas a 650°C	46
Figura 31. Imágenes MEB de algunas esponjas de aluminio sintetizadas: <i>Efecto de la oxidación térmica a 500°C/aire sintético</i> (A) 640°C; (B) 650°C.....	47
Figura 32. Patrón de DRX mostrando señales de alúmina en las esponjas de aluminio	48
Figura 33. Isotermas de fisisorción de algunas esponjas de aluminio	50
Figura 34. Distribución de tamaño de poro por BJH de algunas esponjas de aluminio	50
Figura 35. Imagen MEB de una esponja de aluminio sintetizada.....	56
Figura 36. Isotermas de fisisorción de esponjas de aluminio	74
Figura 37. Distribución de tamaño de poro por BJH de algunas esponjas de aluminio	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Uso de catalizadores sólidos en procesos industriales [Fogler, 2001].....	8
Tabla 2. Análisis químico EDX de algunas esponjas de aluminio: <i>efecto presión de compactación</i>	42
Tabla 3. Análisis químico EDX de algunas esponjas de aluminio: <i>efecto tiempo de sinterización</i>	45
Tabla 4. Análisis químico EDX de algunas esponjas de aluminio: <i>efecto de la oxidación térmica</i>	48
Tabla 5. Propiedades texturales de algunas esponjas de aluminio.....	49
Tabla 6. Propiedades físicas de algunas esponjas de aluminio	51
Tabla 7. Características de los <i>slurries</i> preparados para el recubrimiento catalítico ..	53
Tabla 8. Ensayo de adherencia para algunas esponjas de aluminio sin recubrimiento catalítico	54
Tabla 9. Ensayo de adherencia de algunas esponjas de aluminio con un solo recubrimiento catalítico.....	54
Tabla 10. Ensayo de adherencia de algunas esponjas de aluminio con dos recubrimientos catalíticos.....	55
Tabla 11. Porosidad de esponjas metálicas con y sin recubrimiento catalítico	55
Tabla 12. Densidades relativas para distintas fracciones en peso de aluminio.....	67
Tabla 13. Porosidad de algunas esponjas metálicas con y sin recubrimiento catalítico	69
Tabla 14. Adherencia para esponjas de aluminio sin recubrimiento catalítico.....	70
Tabla 15. Adherencia de esponjas de aluminio con un solo recubrimiento catalítico	71
Tabla 16. Adherencia para esponjas de aluminio con doble recubrimiento catalítico	71
Tabla 17. Resistencia mecánica de algunas esponjas de aluminio.....	73
Tabla 18. Algunas propiedades texturales de las esponjas de aluminio	73

INTRODUCCIÓN

Gran parte de los procesos industriales que se llevan a cabo en reactores catalíticos de lecho empacado presentan problemas debido a la contraposición de las variables de transferencia de masa y caída presión, afectando directamente la eficiencia de la reacción. Asimismo, los gradientes de temperatura que dan lugar a la formación de puntos calientes o fríos ocasionan la aparición de productos secundarios, siendo necesario el diseño de estructuras que puedan ser utilizadas como soporte de catalizadores, ya que éstos confieren propiedades químicas y mecánicas que favorecen a este tipo de reacciones catalíticas.

El aumento en la demanda del desarrollo de soportes y nuevas vías de producción en la últimas décadas, han hecho de los materiales celulares de porosidad abierta (esponjas metálica) un gran atractivo de investigación en este campo; ya que éstos poseen alta porosidad con canales interconectados, baja densidad, buena conductividad térmica, alta resistencia mecánica, reciclables y de fácil manipulación, con múltiples aplicaciones, específicamente como soporte catalítico e intercambiadores de calor. El material de partida para el diseño de estas estructuras, dependerá de las condiciones del proceso en el cual se van a utilizar; para reacciones que ocurran a temperaturas $<600^{\circ}\text{C}$, se recomienda el uso de aluminio como material de diseño, ya que éste, además de ser materia prima nacional, puede sufrir una oxidación en su superficie proporcionando un ambiente apto para el anclaje del catalizador.

No obstante, las vías de producción de estas estructuras aún requieren de desarrollo e investigación a fin de disminuir los costos de producción. Es por esto, que este Trabajo Especial de Grado (TEG) plantea como objetivo principal, el diseño de una metodología de síntesis de esponjas de aluminio utilizando el proceso de sinterización-disolución para su aplicación como posible soporte de catalizadores.

El presente TEG consta de cinco capítulos en los cuales se fundamenta la investigación realizada. En el CAPÍTULO I se trazan los fundamentos de la

investigación en donde se muestra el planteamiento del problema sobre la importancia del diseño de nuevos soportes catalíticos estructurados, así como los objetivos que delimitan la investigación. El CAPÍTULO II está constituido por un marco referencial que sustenta el desarrollo del TEG, basado en fundamentos teóricos e investigaciones que preceden a este trabajo.

En el CAPÍTULO III se describen las etapas involucradas para la síntesis y caracterización de las esponjas de aluminio, así como la formación de la capa de alúmina superficial requerida para el anclaje posterior de un catalizador y su respectiva caracterización. Por otra parte, el CAPÍTULO IV está conformado por los resultados obtenidos y discusiones correspondientes tomando en cuenta los parámetros más importantes con relación a la síntesis y caracterización de las esponjas.

Esto permitió demostrar que la síntesis de las esponjas de aluminio con una fracción en peso de 0.55, presión de compactación de 25MPa, temperatura de sinterización de 650°C por un tiempo de 8 h son las condiciones óptimas para obtener esponjas de alta resistencia mecánica y porosidad con formación de alúmina tipo *whiskers* (estructuras filamentosas) en la superficie con alto grado de adherencia. Finalmente, en el CAPÍTULO V, se presentan las conclusiones obtenidas y las recomendaciones para la realización de trabajos posteriores.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se muestran los fundamentos que fueron utilizados para la realización de este proyecto de investigación, refiriéndose al planteamiento del problema, así como los objetivos planteados y alcanzados.

I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Existen diversos procesos en la industria de refinación y petroquímica que emplean reactores catalíticos empacados; éstos tienen múltiples ventajas tales como ofrecer un contacto eficaz fluido-catalizador gracias al comportamiento similar al modelo flujo pistón que se evidencia. Asimismo, de acuerdo al diseño del reactor, se puede favorecer no solo un flujo axial sino también radial, generando poca pérdida de carga. Sin embargo, para reacciones que son altamente exotérmicas o endotérmicas se han reportado gradientes o zonas locales con diferencias de temperaturas, denominadas “*puntos calientes*” o “*puntos fríos*” respectivamente, capaces de disminuir la actividad del catalizador [Levenspiel, 2007]. Un caso de interés son las reacciones de hidrotratamiento, especialmente la de hidrodesulfuración de crudos, donde se ha observado la formación de productos indeseables, como isomerizaciones y oligomerizaciones. A fin de disminuir este tipo de inconvenientes, en reacciones de importancia comercial, los investigadores han puesto su interés en el diseño y desarrollo de nuevos materiales y/o estructuras capaces de conferir al catalizador la posibilidad de disipar calor, y propiedades importantes como: resistencia mecánica y baja caída de presión.

En los últimos años, se ha reconocido la existencia de materiales porosos y/o celulares que, de acuerdo al método de producción, poseen distintas combinaciones de propiedades mecánicas, físicas y químicas útiles en diversos campos [Gutiérrez-Vázquez y Otoño, 2008]. Un caso particular es un tipo de material celular metálico denominado *esponjas metálicas*, definidos como cuerpos sólidos porosos

multifuncionales, de baja densidad, resistentes a la corrosión, de fácil manipulación, no contaminantes, reciclables y utilizables como materiales funcionales, por ejemplo: absorción de vibraciones, intercambiadores de calor y *superficie para catálisis*.

Venezuela es uno de los países más importantes del mundo en cuanto a petroquímica y refinación se refiere, por lo que se hace estratégicas y necesarias las investigaciones y desarrollos tecnológicos que permitan mejorar los procesos productivos. Un tipo de material celular que resulta de gran atractivo para las investigaciones son las esponjas de aluminio, porque además de poseer las cualidades antes mencionadas, Venezuela es uno de los mayores productores, haciendo de la materia prima disponible para la síntesis. No obstante, uno de los retos para la producción de este tipo de materiales porosos se encuentra en el proceso de fabricación, ya que éste, es un factor clave para disminuir los costos de producción; por lo que este TEG se ha orientado hacia el diseño de una metodología de síntesis de esponjas de aluminio utilizando el proceso de sinterización-disolución (*Sintering and Dissolution Process, SDP*) con una capa de alúmina porosa en la superficie del material celular, a fin de evaluar sus propiedades como posibles soportes de catalizador para reacciones exotérmicas.

I.2. OBJETIVOS

I.2.1. Objetivo General

Diseñar una metodología para la síntesis de esponjas de aluminio mediante el proceso SDP para su aplicación como posible soporte de catalizadores.

I.2.2. Objetivos Específicos

- Determinar el efecto del tamaño de partículas del cloruro de sodio en la porosidad de la esponjas, en un intervalo de <90, 90-150 y 150-212 μm
- Determinar el efecto de la fracción en peso de aluminio en la porosidad y resistencia mecánica de las esponjas, en un intervalo de 0.35 a 0.55.

- Determinar el efecto de la presión de compactación en un intervalo de 5 a 25 MPa sobre la porosidad, resistencia mecánica y formación de alúmina en la superficie de las esponjas de aluminio.
- Determinar el efecto de la temperatura de sinterización, entre 640-650°C, sobre la porosidad, resistencia mecánica y formación de alúmina en la superficie de las esponjas de aluminio.
- Determinar el efecto del tiempo de sinterización sobre la porosidad, resistencia mecánica y formación de alúmina en la superficie de las esponjas de aluminio, en un intervalo de 2 a 8 h.
- Caracterizar fisicoquímicamente las esponjas de aluminio y la alúmina superficial formada mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido acoplado a un analizador elemental de energía dispersiva de rayos X, densidad relativa, análisis textural, porosimetría por intrusión de helio y resistencia mecánica.
- Determinar las condiciones más favorables para la formación de esponjas de aluminio con una alta resistencia mecánica, alta porosidad y mayor rugosidad en la superficie (formación de alúmina).
- Elaborar un manual técnico para la síntesis de esponjas metálicas basadas en alúmina/aluminio como posible soporte de catalizadores en función a las condiciones óptimas obtenidas.

CAPÍTULO II

MARCO REFERENCIAL

En la siguiente sección se presentan las descripciones de investigaciones que preceden a este trabajo, a fin de conocer las bases teóricas de la síntesis de este tipo de materiales.

II.1 GENERALIDADES DE CATÁLISIS

Desde hace más de 2000 años, la humanidad ha hecho uso de sustancias que en pequeñas cantidades son capaces de afectar el curso de una reacción química. Dicha sustancia, llamada catalizador, ha logrado desempeñar un papel económico de gran importancia en el mercado mundial para los procesos químicos e industriales. En ese sentido, se ha definido un catalizador como una sustancia que modifica la velocidad de una reacción sin afectar el equilibrio de la misma, experimentando poco o ningún cambio al final del proceso; su estudio y uso viene asociado a lo denominado catálisis [Fogler, 2001].

Toda reacción química puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que la otra y ésta será la que determine la rapidez global de la transformación. Por lo que, catalizar una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo sólo en presencia de un catalizador. La intervención de éste, abre un camino nuevo a la reacción compuesto por reacciones elementales con menor energía de activación (Figura 1) [Gates *et al.*, 1979][Fuentes y Díaz, 1998].

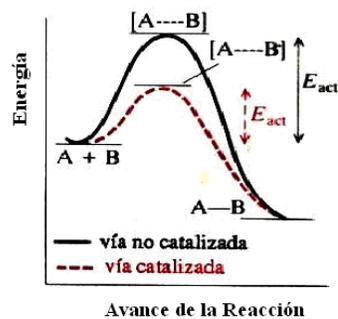


Figura 1. Perfil energético en una reacción catalizada y no catalizada [Fuentes y Díaz, 1998]

Por otra parte, de acuerdo al estado de agregación en la que actúan los catalizadores, la catálisis puede ser clasificada como: homogénea y heterogénea. En la **catálisis homogénea**, el catalizador forma una sola fase con al menos uno de los agentes reaccionantes. Mientras que en la **catálisis heterogénea** intervienen más de una fase, es decir, el catalizador está presente en una fase distinta a la de la mezcla de reacción. La catálisis heterogénea es la más común ya que resulta un atractivo económico en procesos donde la mezcla de reacción está en estado líquido o gaseoso, y el catalizador en estado sólido, por ejemplo: hidrodesulfuración de fracciones de crudo, síntesis de amoníaco, hidrogenación de olefinas, entre otros [Levenspiel, 2007]. Para este trabajo de investigación sólo se considerarán los aspectos referidos a la catálisis heterogénea.

En un proceso catalítico heterogéneo, es común el uso de catalizadores sólidos ya que estos ofrecen la ventaja de una mayor estabilidad térmica y fácil separación de los fluidos reactantes. La eficiencia de éste depende, en gran medida, de las características del catalizador, ya que debe ser: altamente **selectivo**, para llevar a cabo la reacción de interés eliminando o reduciendo al mínimo la formación de productos secundarios; **activo**, para favorecer la velocidad de reacción optimizando el rendimiento del(los) producto(s) deseado(s); y **estable**, para mantener sus propiedades en el tiempo sin desactivación apreciable. Asimismo, debe contar con propiedades físicas como **área superficial**, relacionada directamente con la actividad intrínseca del catalizador, y **porosidad**, relacionada con la superficie de los sólidos catalíticos con influencia en la adsorción química de los reactantes [Romo y Criollo, 1989].

Este tipo de catalizadores consisten en tres componentes elementales: *fase activa*, responsable de la actividad catalítica; *promotor*, agente que al ser agregado en pequeñas cantidades, da lugar al aumento de los efectos deseables como actividad, selectividad y/o estabilidad; y *soporte*, que debe presentar alta área superficial para una mejor distribución del(los) componente(s) activo(s) [James, 1992].

A su vez, éstos catalizadores se pueden clasificar en másicos o soportados. Los *catalizadores másicos*, son sólidos constituidos únicamente por sustancias activas de tipos mono-, bi- o multi-metálico; éstos últimos diseñados esencialmente para seguir estudiar la correlación entre los componentes sin la interacción y dispersión ofrecida por el soporte; y los *catalizadores soportados*, son sólidos cuya(s) especie(s) activa(s) están depositadas sobre un material que, en principio, debe poseer alta superficie y/o porosidad. En éste último, se obtiene una mejor dispersión de la(s) fase(s) activa(s) por un efecto sinérgico entre el precursor y el soporte, ejemplo de estos lo constituyen: alúmina, sílice, carbón activado, entre otros [Perry, 1997]. En la Tabla 1 se muestran algunos procesos industriales que emplean catalizadores sólidos.

Tabla 1. Uso de catalizadores sólidos en procesos industriales [Fogler, 2001]

Proceso	Catalizador	Producto
Alquilación	Sílice–Alúmina	Etilbenceno
Craqueo catalítico	Alúmina–Sílice	Gasolina
Deshidrogenación	Óxido de cromo–Alúmina	Butadieno
Hidrogenación	Cromito de zinc	Metanol
Reformado	Platino	Hidrocarburos aromáticos

Las reacciones catalíticas heterogéneas cuentan con un proceso global el cual está dividido en siete pasos elementales (Figura 2): (1) Transferencia de masa de los reactivos desde el seno del fluido hasta la superficie externa de la partícula del catalizador; (2) Transferencia de masa desde la superficie externa de la partícula del catalizador (boca del poro), a través de los poros hasta la superficie catalítica interna; (3) Adsorción del reactivo en la superficie interna del catalizador; (4) Reacción en la superficie interna del catalizador; (5) Desorción de los productos de la superficie interna a la superficie externa del catalizador; (6) Difusión interna de los productos, desde el interior de la partícula hasta la superficie externa del catalizador, y

(7) Difusión externa de los productos de la superficie externa del catalizador hasta el seno del fluido.

Los pasos 1 y 7 están dados por la dinámica molecular del sistema y por las características difusionales de reactantes y productos; mientras que los pasos 2 y 6 están condicionados por la estructura porosa del catalizador y la velocidad de la transformación química. Por otra parte, los pasos 3 y 5 dependen de las energías de activación de la adsorción y desorción de los reactantes y los productos que intervienen en el proceso, mientras que el paso 4 depende de las características de transformación química del catalizador respecto a las especies adsorbidas. Si los pasos de difusión son muy rápidos en comparación con los pasos de reacción, los procesos de transferencia no afectan la velocidad global de reacción. Sin embargo, si los pasos de reacción son muy rápidos en comparación con los pasos de difusión, la transferencia de masa afectará significativamente la velocidad de la reacción [Fogler, 2001].

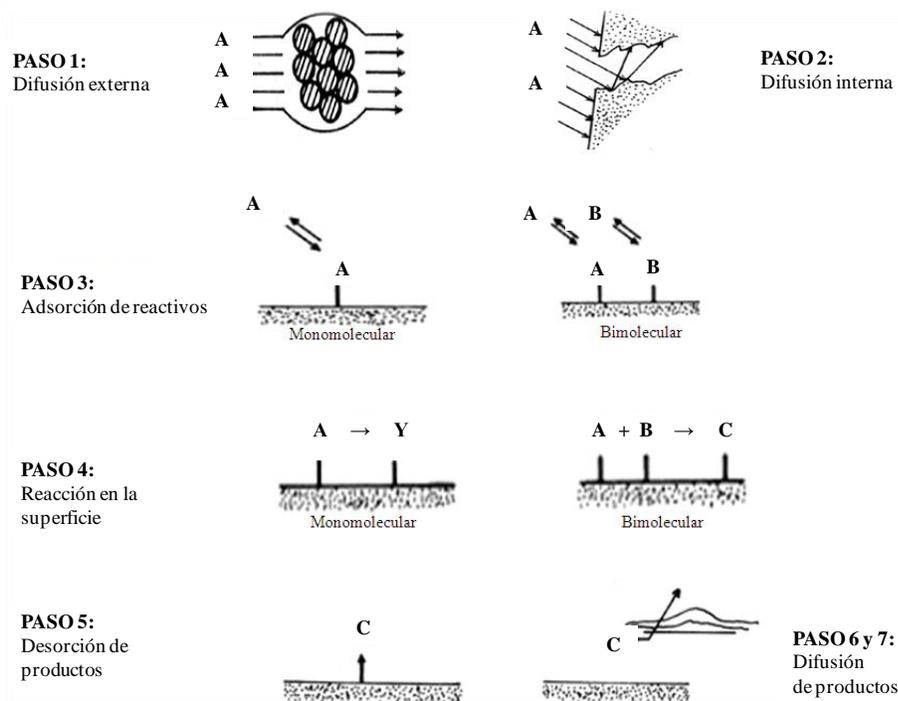


Figura 2. Esquema de una reacción catalítica [Fogler, 2001].

Un aumento de la velocidad del fluido y/o la reducción del tamaño de partícula del catalizador sirve para reducir las limitaciones difusionales presentes en los lechos catalíticos, pero ocasionan un aumento de presión en el sistema. Cuando ambos efectos quieren optimarse, se recomienda separar las funciones físicas de las catalíticas utilizando lechos catalíticos empacados y/o soportes estructurados [Levenspiel, 2007].

II.2 LECHOS CATALÍTICOS EMPACADOS

Un lecho catalítico empacado, es un reactor tubular que contiene una masa de partículas a través del cual circula la mezcla reaccionante, y es utilizado en parte importante de los procesos catalíticos industriales. Las partículas de catalizador pueden variar de tamaño y forma: granulares, esféricas, cilíndricas e incluso soportadas en estructuras metálicas y/o cerámicas (Figura 3) [Costa *et al.*, 1998][Macías *et al.*, 2004]. Su utilización data de la década de 1940 pero su mayor desarrollo se ha visto en los últimos 20 años. Si se analizan algunos de los procesos en los que son utilizados como la síntesis de amoníaco y metanol, hidrodesulfuración, reformado catalítico, isomerización, entre otros, se puede justificar la importancia de estos reactores en los procesos industriales.

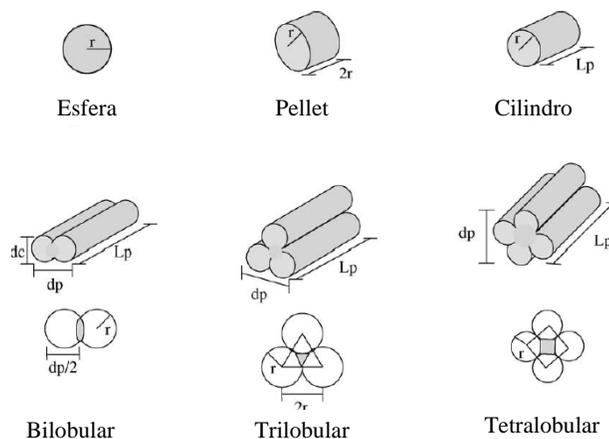


Figura 3. Formas de partícula de catalizadores [Macías, 2004]

Como se menciona anteriormente, este tipo de reactores ofrecen un contacto eficaz entre el catalizador y la mezcla reaccionante gracias a su comportamiento similar al

modelo flujo pistón. Asimismo, de acuerdo al diseño del reactor, se puede obtener un flujo radial y axial que disminuyen la caída de presión en el sistema; sin embargo, poseen una conductividad calorífica baja por lo que el control de la temperatura resulta difícil en reacciones exotérmicas o endotérmicas donde existen gradientes de temperaturas capaces de desactivar al catalizador. Por otra parte, las partículas pequeñas de catalizador dan paso al taponamiento del reactor generando grandes caídas de presión lo que a su vez produce efectos negativos sobre la velocidad de reacción. Las variables presentes en el proceso pueden contraponerse de tal forma que afectan tanto la transferencia de masa como la transferencia de calor, por lo que cuando los efectos de la caída de presión y las limitaciones difusionales se quieren optimizar, se recomienda utilizar catalizadores estructurados [Levenspiel, 2007].

II.3 CATALIZADORES ESTRUCTURADOS

Los soportes estructurados son arreglos tridimensionales con canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y presentan una superficie sobre la cual se puede adherir una capa de catalizador [Burgos *et al.*, 2000]. Este tipo de soportes posee una estructura compacta de fácil manejo que reducen los problemas de fricción presentes en los catalizadores granulares, aumentan la resistencia mecánica, incrementan la actividad catalítica y disminuyen las limitaciones difusionales [Burgos *et al.*, 2001].

II.3.1 Clasificación y diferencias de los catalizadores estructurados

Los catalizadores estructurados se pueden clasificar, de acuerdo a la configuración y/o diseño, en monolitos (cerámicos y metálicos) y materiales celulares de poros abiertos (cerámicos y metálicos); su principal diferencia está vinculada al patrón de flujo desarrollado en su interior. En el caso de los monolitos el flujo se desarrolla en canales longitudinales dando origen a una baja homogeneidad térmica radial; a su vez poseen limitaciones relacionadas a la fragilidad, especialmente los monolitos cerámicos [Hickman y Schmidt, 1992]. Por otra parte, en los materiales celulares de poro abierto el flujo desarrollado es turbulento debido a que las conexiones entre sus

cavidades favorecen la mezcla de los fluidos de reacción mejorando la transferencia de masa y aumentando la contribución radial y longitudinal de la temperatura, a expensas de un ligero aumento de la pérdida de carga [Voecks, 1998].

Otra diferencia de gran importancia es el material de diseño del soporte; los soportes estructurados cerámicos presentan una buena resistencia a golpes térmicos, poseen propiedades plásticas y están hechos de un material refractario; mientras que las estructuras de tipo metálicas ofrecen ventajas en relación a sus propiedades conductoras, térmicas y mecánicas.

II.3.2 Aplicaciones de los catalizadores estructurados en procesos catalíticos

Las múltiples ventajas que ofrecen el uso de catalizadores estructurados han permitido aumentar sus horizontes de aplicación ocupando un lugar de importancia en procesos de gran impacto ambiental, como: la eliminación de NO_x con NH_3 para calderas e instalaciones dispuestas a producir N_2 y H_2O , utilizando catalizadores de reducción catalítica selectiva; la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles, hidrocarburos y monóxido de carbono, generado por los motores de combustión interna mediante el uso de catalizadores de triple efecto que conforman los convertidores catalíticos; y la adsorción de NO_x basados en recubrimiento catalítico de un soporte estructurado con materiales absorbentes, tales como: óxidos alcalinos y óxidos metálicos de tierras raras [González, 2005]. Asimismo, en las últimas décadas, se han utilizado algunos empaques metálicos como catalizadores o soportes de catalizadores para reacciones de importancia comercial; éstos materiales estructurados, tales como monolitos, telas, alambres, Sulzer Katapak-S y esponjas, han demostrado mejores propiedades hidrodinámicas, especialmente con respecto a la distribución de flujo y contacto gas-líquido, en comparación con los empaques convencionales, como partículas esféricas, anillos Rasching, entre otros.

Hoy en día, los catalizadores monolíticos se emplean en procesos como: la oxidación selectiva de hidrógeno a peróxido de hidrógeno [Burgos *et al.*, 2001]; la deshidrogenación en fase gas del etilbenceno a estireno [Addiego *et al.*, 2001]; la oxidación fotocatalítica de COV, la purificación de aguas residuales en reactores

trifásicos; y en procesos de oxidación parcial para la obtención de gas de síntesis [González, 2005]. Mientras que las esponjas metálicas, materiales de interés en este TEG, se ha utilizado en diferentes procesos catalíticos a nivel de laboratorio [Giani *et al.*, 2005]; entre los más destacados, se pueden mencionar: la oxidación del amoníaco para obtener ácido nítrico [Campbell, 1993], la neutralización de los gases de escapes en los motores de combustión interna [Pestryakov *et al.*, 1996], la oxidación catalítica de metano, [Podyacheva *et al.*, 1997], la hidrogenación selectiva de 2-cloro-5-cianopiridina [Tanaka *et al.*, 1999], la oxidación parcial de metanol, etanol y etilenglicol [Pestryakov *et al.*, 2002], la oxidación de compuestos orgánicos volátiles [Sanz *et al.*, 2008] y, la producción de hidrógeno vía *Water-Gas Shift* [Wang *et al.*, 2009].

Una alternativa en los soportes metálicos, para aplicaciones en las que no son necesarias altas temperaturas, es la utilización de aluminio como material de partida o sustrato, gracias a la capacidad de éste a oxidarse superficialmente produciendo una capa de alúmina adherente [Burgos *et al.*, 2001]. Éste trabajo de investigación se enfocó en el estudio de los materiales celulares metálicos de porosidad abierta como posible soporte estructurado.

II.4 MATERIALES CELULARES METÁLICOS

Los materiales celulares (MC) están formados por una red de celdas o polígonos unidos entre sí; pudiéndose obtener a partir de aleaciones o metales puros. Éstos materiales, tienen una mezcla de propiedades mecánicas, físicas y químicas que los hacen multifuncionales [Fernández *et al.*, 2008]. Los MC metálicos son relativamente isotrópicos con una distribución aleatoria de poros en su interior. Dentro de ellos podemos encontrar las *espumas metálicas* (Figura 4) con propiedades de tipo estructural, ofreciendo alta rigidez, resistencia y aislamiento acústico; y las *esponjas metálicas* (Figura 5) con propiedades funcionales, ofreciendo resistencia térmica y superficial [Gutiérrez-Vázquez y Oñoro, 2008].

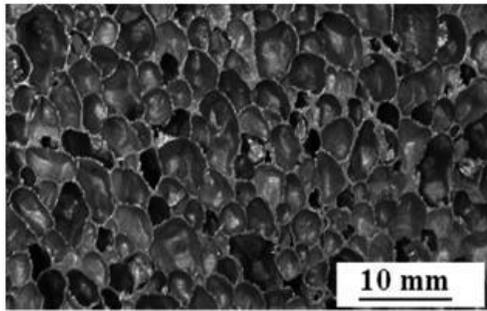


Figura 4. Material celular de poro cerrado [Gutiérrez-Vázquez y Oñoro, 2008]

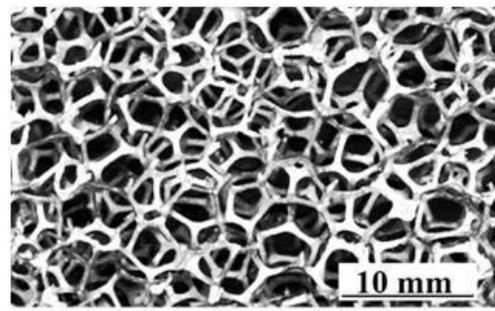


Figura 5. Material celular de poro abierto [Gutiérrez-Vázquez y Oñoro, 2008]

Los MC se pueden clasificar con diferentes criterios: el primero de ellos consiste en dividir los procesos como espumación directa o indirecta [Banhart, 2001] y el otro radica en el estado de la materia prima a partir del cual tiene lugar la formación del MC [Fernández *et al.*, 2008] estableciendo, así, tres familias generales: procesos a partir de fundidos metálicos (estado líquido), de sólidos metálicos (estado sólido) y por deposición gaseosa (estado gaseoso). Dicha clasificación puede observarse en la Figura 6.

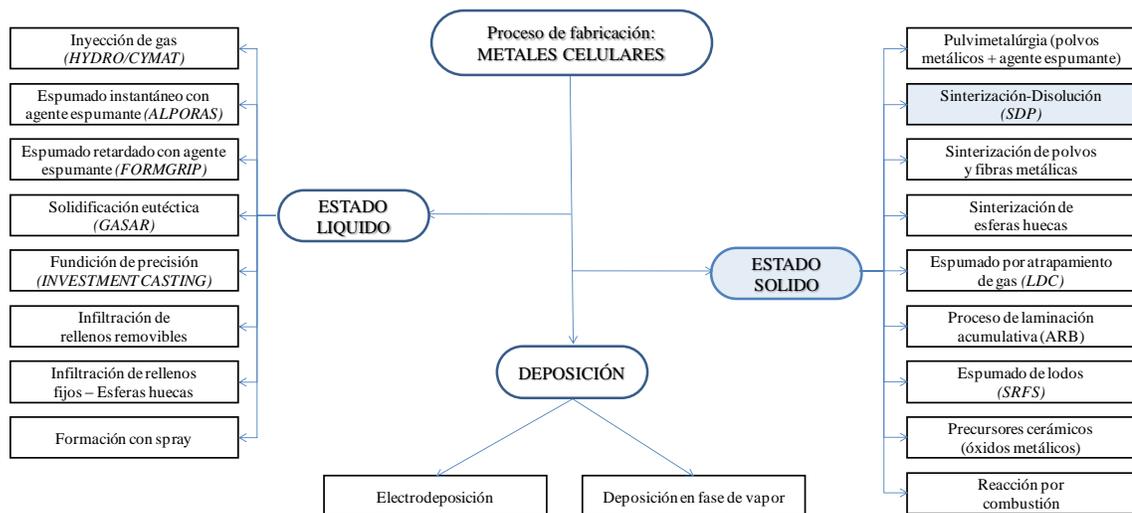


Figura 6. Proceso de fabricación de materiales celulares [Fernández *et al.*, 2008]

Los estudios y procesos de producción de los MC, datan de la década de 1940 cuando se propuso la producción de espumas con una aleación de metales donde uno de ellos

era vaporizado debido a su bajo punto de fusión; este proceso era muy costoso y en aquel entonces no era económicamente sostenible [Sosnick, 1948]. Para 1958 se obtuvieron las primeras esponjas vertiendo sal sobre aluminio fundido y luego disolviendo la sal, pero sus propiedades no fueron vistas como material tecnológico sino como una curiosidad científica [Zhou, 2007]. Posteriormente, en 1959, *United Aircraft Corporation* desarrolló una patente para la fabricación de espumas mezclando polvo metálico con un formador de gas por descomposición a altas temperaturas; sin embargo, enfriar las espumas resultaba un desafío en la producción [Allen *et al.*, 1963]. Para 1967, se planteó un método en el cual agregaban agentes espumantes sobre el metal semifundido para mejorar la estructura con costos de producción mucho más atractivos [Hardy y Peisker, 1967].

No ha sido sino desde 1980 que los centros de investigación y las empresas han volcado su interés en estos nuevos materiales y en el desarrollo de nuevos métodos de producción que disminuyan los problemas asociados a costos de producción y calidad de las esponjas, de manera que puedan ser más competitivas en el mercado industrial [Gibson y Ashby, 1997].

Las esponjas metálicas, específicamente las fabricadas con aluminio, poseen una alta resistencia térmica y mecánica lo que permite su aplicación como soporte catalítico en reacciones exotérmicas. El uso de aluminio como material de fabricación se fundamenta no solo en su bajo costo, sino en la capacidad que tiene éste de oxidarse cuando es sometido a diversos tratamientos, formando una capa de alúmina porosa con buenas propiedades térmicas y mecánicas sobre la cual se puede soportar el catalizador formulado. En la Figura 7 se muestran algunos modelos de esponjas de aluminio.



Figura 7. Modelos de esponjas de aluminio para distintas aplicaciones

En este trabajo de investigación, se elige el proceso de sinterización-disolución como método de síntesis de MC, como es señalado en la Figura 6.

II.5 PROCESO DE SINTERIZACIÓN-DISOLUCIÓN

Los procesos de fabricación de esponjas de aluminio por ruta sólida han avanzado últimamente, en lo que a innovación y optimización se refiere. Dentro de éstos, los procesos pulvimetalúrgicos se han posicionado como los de mayor investigación y evolución [Fernández *et al.*, 2009]. El proceso de sinterización-disolución (SDP, *Sintering and Dissolution Process*) es un método novedoso desarrollado en la Universidad de Liverpool [Zhao y Sun, 2001]. Éste método consiste en la mezcla de polvos en relaciones determinadas, según la porosidad deseada, de un metal y un material que permita su remoción al final del proceso. En el estudio inicial, se mezcló polvo de aluminio (Al) con una sal (NaCl); posteriormente éstos polvos fueron compactados y sinterizados a temperaturas cercanas al punto de fusión del Al ($T_f=660^\circ\text{C}$) pero alejadas del punto de fusión del NaCl ($T_f=801^\circ\text{C}$). Una vez sinterizada la preforma, se procedió a disolver la sal con un baño de agua caliente a fin de obtener una esponja de aluminio. En la Figura 8 se puede observar el esquema del método propuesto.

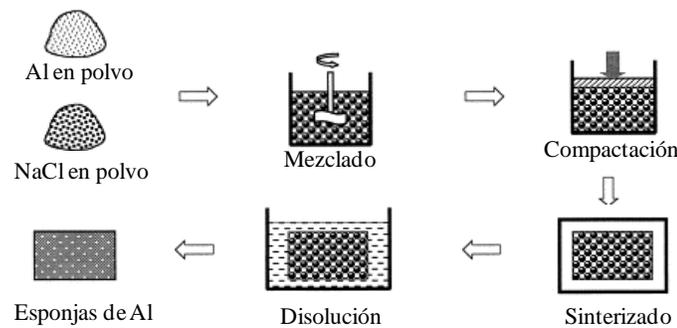


Figura 8. Esquema SDP para la preparación de esponjas de aluminio [Zhao y Sun, 2001]

Para la manufactura de las estructuras, los investigadores utilizaron partículas de Al por debajo de $1000\ \mu\text{m}$ y partículas de NaCl entre $300\text{-}1000\ \mu\text{m}$; éstos fueron mezclados a relaciones de peso entre 20 y 70% de Al y compactados a una presión de 200 MPa. Los autores demostraron que si la sinterización se realizaba a una temperatura menor a 640°C , la unión entre las partículas de aluminio sería muy baja, y si se realizaba a una temperatura mayor a 700°C la diferencia de densidad entre el aluminio fundido y el cloruro de sodio sólido daría como resultado la separación parcial de los componentes, por lo que la fase de sinterización la realizaron a una temperatura de 680°C por un tiempo de 2 h siendo necesario el uso de un molde para mantener la geometría de la estructura.

Utilizando el método SDP es posible controlar el tamaño y distribución de los poros; asimismo, se pueden obtener esponjas de alta calidad y con propiedades reproducibles, como altas porosidades (50-85%), tamaños de celdas entre $300\text{-}1000\ \mu\text{m}$, y una buena relación costo-beneficio. La elevada superficie específica y conductividad térmica del aluminio permite que con estos materiales puedan construirse medios eficientes para la transferencia de calor. En función a lo anterior, se ha decidido, estudiar la fabricación de MC con porosidad abierta por el método SDP en el diseño de un soporte estructurado. En la Figura 9 se observa una micrografía de una esponja de aluminio fabricada por el método SDP bajo las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

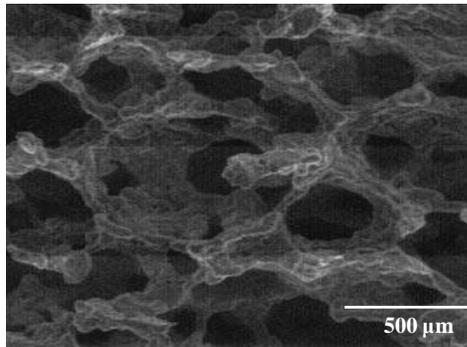


Figura 9. Micrografía por MEB de una esponja de aluminio fabricada por SDP [Zhao y Sun, 2001]

II.5.1 Modificaciones realizadas al proceso de sinterización-disolución

El aluminio, que corresponde al material de partida de la estructura, tiende a generar una capa protectora de óxido de aluminio amorfo de 3 nm de grosor a temperatura ambiente, que impide la sinterización adecuada de la preforma de la esponja. Esta capa puede crecer de 20 a 30 nm cuando la temperatura supera los 650°C por lo que se recomienda, para estructuras con aplicaciones no catalíticas, utilizar presiones elevadas cuando se lleve a cabo el proceso de compactación para originar el quiebre de los óxidos [Zhao y Sun 2001]. Otro estudio indicó que los polvos de Mg pueden ser utilizados para mejorar la aglomeración de partículas y evitar la formación de óxidos de aluminio en las esponjas [Zhao et al., 2004]; sin embargo, esta ruptura no es suficiente para dar lugar a la unión fuerte de las partículas de aluminio [Lumley et al., 1999]. En ese sentido, investigadores propusieron que el mecanismo de disminución del óxido amorfo por las partículas de Mg era consecuencia del consumo de O_2 y la formación de $MgAl_2O_4$, produciendo un mejor contacto metálico y una menor oxidación durante la sinterización [Sun y Zhao, 2005].

Para aumentar la porosidad de las espumas de aluminio producidas por SDP, se ha propuesto la utilización de esferas cerámicas preparadas con partículas de $\alpha-Al_2O_3$, alcohol polivinílico, agua, bentonita y carboximetil celulosa o hidroxipropil-metil celulosa debido a que estas son deformables y pueden ser removidas fácilmente con vibraciones ultrasónicas en agua [Chou y Song, 2002]. Estos autores demostraron que

la porosidad y densidad pueden ser manipuladas con facilidad modificando el tamaño del molde cerámico, de igual manera que en el caso del NaCl en el trabajo original.

Las espumas de aluminio obtenidas por SDP poseen pobres propiedades mecánicas, lo cual puede ser debido a la forma cúbica de los cristales de NaCl utilizados [Zhao *et al.*, 2004]; a fin de disminuir este efecto, se han utilizado en su lugar, partículas esféricas de carbamida o urea, las cuales son removidas previamente a la etapa de sinterización evitando así la formación de productos frágiles [Jiang *et al.*, 2005]. En contraste, se ha demostrado que con la utilización de una chispa de plasma durante el proceso de sinterización se producen esponjas con una mejor capacidad de absorción que las esponjas de aluminio procesadas por sinterización en horno eléctrico, lo que fue asociado a cambios en la microestructura de la esponja producida [Wen *et al.*, 2003].

El punto cuestionable con las aplicaciones de las espumas de aluminio producidas por SDP, es la presencia de NaCl residual. Una cantidad excesiva de éste no sólo puede resultar en la corrosión de la esponja producida sino también en aumentar la relación de densidad, lo que a su vez, deteriora las propiedades estructurales, mecánicas y químicas del producto final.

II.6 FORMACION DE ALÚMINA EN SUPERFICIES METÁLICAS

En la literatura es posible encontrar varios métodos para formar alúmina en la superficie de estructuras metálicas basadas en aluminio, a fin de obtener una mejor superficie de anclaje para el catalizador [Meille, 2006], entre los más importantes se pueden mencionar:

II.6.1 Oxidación anódica

Se aplica una corriente directa a un electrolito en contacto con la superficie para generar la oxidación del aluminio y la disolución del sustrato, obteniéndose una capa altamente porosa. Dicha capa puede tener el espesor necesario para la impregnación directa del catalizador; sin embargo, si se desea aumentar el área superficial, se puede realizar un tratamiento térmico posterior. Las variables que se deben controlar en este

proceso son: duración de tratamiento, temperatura, densidad de la corriente, concentración del electrolito, aditivos en la solución electrolítica y la composición del soporte. Con este método se garantiza que sus poros posean dimensiones y morfologías similares, su textura puede modificarse y su metodología de preparación es reproducible mediante el ajuste de condiciones experimentales [Voecks, 1998] y [Meille, 2006].

II.6.2 Oxidación térmica

Permite la modificación de la estructura superficial aplicando calor bajo una atmósfera de aire lográndose una delgada capa de alúmina. La temperatura del tratamiento depende básicamente del material de la estructura y afectará directamente en el grosor de la capa de alúmina [Meille, 2006].

II.6.3 Tratamiento químico

La estructura es sumergida en una solución de ácido clorhídrico para limpiar y aumentar la rugosidad de la superficie formando una *pseudo*-capa accesible a la quimisorción de pequeñas partículas cargadas; posteriormente, la estructura se sumerge en ácido nítrico para lograr la formación de la capa de alúmina.

II.7. CALIDAD DE LAS ESPONJAS DE ALUMINIO COMO SOPORTE DE CATALIZADORES

Un aspecto de importancia en el diseño de soportes estructurados, es conocer la calidad del recubrimiento catalítico que éste posee. Para ello, se debe determinar la carga o cantidad de material catalítico retenido en la superficie del soporte, y el grado de adherencia del material sobre la superficie metálica. A continuación se muestran algunos de los métodos disponibles para realizar ensayos de adhesión [Zhao *et al.*, 2003].

II.7.1 Choque térmico

Consiste en el seguimiento de las pérdidas de peso de una muestra recubierta con una capa de material catalítico al exponerse a elevadas temperaturas de calcinación e introducida posteriormente en agua destilada para producir la contracción del material debido al cambio brusco de temperaturas.

II.7.2 Fuerza de corte

Consiste en la aplicación de la prueba ASTM D-732 para medir el esfuerzo cortante aplicado a la interface de un material conformado por dos capas de distinta naturaleza, hasta llegar al punto de separación de fases. Esta prueba permite obtener una medida de resistencia del material a la tensión aplicada por un objeto en su superficie.

II.7.3 Baño de ultrasonido

Se efectúa el seguimiento de las pérdidas de peso de una muestra con una capa de material catalítico sometida a vibración ultrasónica a un valor de frecuencia de vibración y tiempo de exposición definido [Zhao *et al.*, 2003].

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se muestra el procedimiento experimental utilizado para el diseño y caracterización de las esponjas de aluminio. El cual está conformado por cuatro fases principales: (1) Síntesis de esponjas de aluminio; (2) Formación de la capa de alúmina superficial; (3) Caracterización de las esponjas sintetizadas y, (4) Recubrimiento y ensayos de adherencia de las esponjas sintetizadas.

III.1. SÍNTESIS DE ESPONJAS DE ALUMINIO

Como se mencionó anteriormente, para la elaboración de las esponjas de aluminio, se utilizó el proceso de sinterización-disolución (*Sintering and Dissolution Process*, SDP) [Zhao y Sun, 2001].

A fin de diseñar esponjas de aluminio que puedan funcionar como posible soporte de catalizadores, se estudiaron algunas de las variables del proceso de formación: tamaño de partículas de NaCl ($t_{p(\text{NaCl})}$), fracción en peso de Al (f_{Al}), presión de compactación (P_c), tiempo (t_s) y temperatura (T_s) de sinterización.

III.1.1 Mezcla de polvos de aluminio y cloruro de sodio

Se prepararon mezclas Al/NaCl variando el t_{NaCl} (<90, 90-150 y 150-212 μm) y f_{Al} (0.35, 0.45, 0.50 y 0.55). Dichas mezclas se llevaron a cabo utilizando un agitador mecánico (Figura 10) por un periodo aproximado de 2 h garantizando el mezclado homogéneo de los polvos.



Figura 10. Agitador mecánico *Mistral Multi-Mixer*

III.1.2 Compactación de la mezcla

La mezcla precursora preparada anteriormente se colocó en un troquel cilíndrico de *Acero Especial KNL* (Figura 11), y utilizando una prensa hidráulica (Figura 12) se compactaron las mezclas de Al/NaCl a fin de obtener las preformas cilíndricas de las esponjas de aluminio, de diámetro 2.54 cm y espesor 0.2 cm. Dicha compactación fue realizada a distintas presiones (5, 15, 20 y 25 MPa).



Figura 11. Troquel cilíndrico de acero



Figura 12. Prensa hidráulica *Perkin-Elmer*

III.1.3 Sinterización de las preformas

El proceso de sinterización se llevó a cabo a dos temperaturas diferentes (640 y 650°C), por un tiempo de reacción de 2 h bajo una atmósfera de N_2 a flujo constante (10 mL/min), utilizando una mufla con entrada y salida de flujo (Figura 13).



Figura 13. Mufla *Felisa*®

III.1.4 Disolución del cloruro de sodio

Se disolvió la sal utilizada durante la formación de las preformas utilizando un baño con agua desionizada a 45°C aproximadamente, verificando en cada lavado el cloruro de sodio residual por medio de la reacción de precipitación con nitrato de plata:



III.2. FORMACIÓN DE LA CAPA DE ALÚMINA SUPERFICIAL

Como se menciono anteriormente, en la bibliografía existe una gran variedad de métodos para la formación de alúmina en la superficie de materiales metálicos [Meille, 2006]. En este trabajo se probaron algunos de ellos, a fin de encontrar cual(es) forma(n) el material poroso de mayor calidad (mejores propiedades texturales, superficiales y morfológicas).

III.2.1 Tiempo de sinterización

El aumento del tiempo de sinterización permite la migración de aluminio a la superficie de la preforma formándose alúmina al entrar en contacto con O₂; por lo tanto este parámetro fue aumentado de 2 a 6 y 8 h.

III.2.2 Oxidación térmica

Posterior a la sinterización de las esponjas de aluminio bajo una atmósfera de N₂, con las distintas condiciones mencionadas, se procedió a realizar un tratamiento térmico.

Éste consistió en calcinar las estructuras a una temperatura de 500°C por un tiempo de 2 y 4 h bajo un flujo de aire sintético (100 mL/min).

III.3. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

Las técnicas de caracterización utilizadas, permitieron explicar algunas de las propiedades y características fisicoquímicas de los sólidos de estudios, como: estructura química, naturaleza y composición superficial, propiedades texturales y resistencia mecánica, y con esto inferir cual(es) de las esponjas sintetizadas presentan las propiedades necesarias para soportar catalizadores formulados. Entre los métodos de caracterización empleados se tienen:

III.3.1 Difracción de rayos-X (DRX)

La difracción por un sólido cristalino resulta ser una poderosa herramienta que permite conocer en detalle la estructura de la materia a nivel molecular, obteniendo así información de las fases cristalinas. Puesto que todos los sólidos poseen su difractograma característico, se considera que la difracción permite obtener la huella dactilar de la muestra en estudio [Romo y Criollo, 1989]. Esta técnica se utilizó para elucidar la estructura y pureza cristalina de los sólidos precursores (NaCl y Al). De igual manera, determinar los posibles cambios estructurales ocasionados por oxidación durante el procesamiento de las esponjas de aluminio; así como verificar la presencia de NaCl en las estructuras finales. Para ello se utilizó un difractómetro *SIEMENS D-5005*, usando radiación de Cu-K α ($\lambda=1.5456\text{\AA}$) y filtro de Ni. Los patrones de difracción fueron obtenidos entre 20-80°/2 θ con una velocidad de paso de 0.02°/s, mientras que la identificación de las fases fue realizada con la librería JCPDS [ICDD, 1995].

III.3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Esta es una técnica de visualización y análisis de las características estructurales de las muestras sólidas, adaptado al estudio de la morfología de la superficie. Su análisis proporciona datos como textura, tamaño y forma de la muestra [Romo y Criollo, 1989]. Esta técnica permitió analizar la morfología de los precursores, los canales de las esponjas de aluminio así como la conformación de la alúmina formada; utilizando un microscopio de barrido marca *JEOL* modelo *JSM-6390* con un microanalizador acoplado de **Energía dispersiva de rayos-X (EDX)** marca *OXFORD INSTRUMENTS* modelo 7582, el cual permitió, a partir de los espectros de energía, corroborar los componentes presentes en las esponjas sintetizadas; ya que está basada en el principio fundamental de que cada elemento posee una estructura atómica particular que emite rayos-X permitiendo diferenciar los elementos unos de otros.

III.3.3 Densidad relativa

Para dar una indicación directa de la porosidad, las esponjas de aluminio se caracterizaron por medidas de densidad relativa, que es la relación entre la densidad de la esponja de aluminio a las del *bulk* de aluminio. Teóricamente, la densidad relativa es equivalente a la fracción de volumen de aluminio en la preforma Al/NaCl si la preforma es 100% densa, y si las partículas de NaCl en la preforma se eliminan en el proceso de disolución. La densidad relativa de las esponjas metálicas resultante se calcularon por la siguiente ecuación [Zhao y Sun, 2001] (Apéndice A):

$$\rho_r = \frac{(f_{Al} \cdot \rho_{NaCl})}{(f_{Al} \cdot \rho_{NaCl}) + (1 - f_{Al}) \rho_{Al}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

ρ_r : densidad relativa (adim)

f_{Al} : fracción en peso de aluminio en la mezcla Al/NaCl (adim)

ρ_{NaCl} : densidad de NaCl (Kg/m³)

ρ_{Al} : densidad de Al (Kg/m³)

III.3.4 Análisis Textural

Aunque es posible que todos los sólidos adsorban gases en algún grado, la adsorción por regla general no es muy pronunciada, a menos que el adsorbente posea una superficie considerable por unidad de masa. Por esto, se realizaron medidas de fisisorción de las esponjas de aluminio con un analizador automático *MICROMETRICS-ASAP 2010* a la temperatura del N₂ líquido para determinar área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), volumen de poro (V_p) a una presión relativa de 0.98 y distribución de tamaño de poro por el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

III.3.5 Porosimetría por intrusión de helio

Es una técnica que consiste en determinar la cantidad de volumen vacío en función del volumen total de la muestra. Basada en la Ley de Boyle, donde un volumen conocido de He es lentamente presurizado y luego expandido isotérmicamente en un volumen vacío desconocido; después de la expansión, la presión de equilibrio resultante estará dada por la magnitud del volumen desconocido [Meyer *et al.*, 1994]. Esta técnica permitió determinar la porosidad de las muestras por medio de las medidas volumen vacío en función del volumen total de las muestras con un analizador *HELIUM POROSIMETER CORE LABORATORIES INC*; para esto se inyectan 100 psig de He a la celda del volumen de referencia para luego reinyectarlo a la celda del volumen desconocido y así obtener el volumen vacío requerido para calcular la porosidad (Apéndice B).

III.3.6 Resistencia Mecánica

Se realizaron pruebas de compresión de las espumas de aluminio seleccionadas a fin de determinar el esfuerzo máximo que pueden soportar las estructuras bajo una carga de deformación, utilizando para ello una prensa hidráulica *PERKIN-ELMER* con presiones de 0.1 a 30 MPa.

III.4. RECUBRIMIENTO Y ENSAYO DE ADHERENCIA

A fin de determinar cuál(es) de la(s) esponjas de aluminio sintetizadas pudieran ser utilizadas como soporte de catalizadores, se calculó el porcentaje de adherencia de una carga catalítica en las estructuras, utilizando diferentes condiciones de síntesis mediante un ensayo de adherencia por baño de ultrasonido. Para ello se siguieron 3 pasos fundamentales:

III.4.1 Recubrimiento de estructuras con solución coloidal adherente

La mejor adherencia de materiales catalíticos se logra utilizando una estrategia adicional que busca mantener o mejorar la afinidad química entre la fase de la solución coloidal catalítica y el sustrato metálico. Esta estrategia consiste en recubrir la estructura con una suspensión coloidal de un agente adherente, generalmente suspensiones coloidales de sílice y/o alúmina preparadas en el laboratorio o adquiridos comercialmente, tales como: Bohemita, LUDOX, NYACOL, SiO₂ de DuPont, entre otras; luego se lleva a cabo un proceso de secado y calcinado del mismo. Una vez realizado estos pasos, se procede a realizar el recubrimiento con una solución coloidal catalítica [Zhao *et al.*, 2003].

En este caso, la solución coloidal adherente utilizada fue alúmina coloidal comercial *NYACOL Al2O₃*®. El recubrimiento fue realizado por el método de deposición catalítica vía húmeda (*washcoating*) el cual consistió en introducir las estructuras en la alúmina coloidal a una velocidad de 1.7 cm/min (Figura 14); una vez sumergidas las estructuras en su totalidad, se dejaron en reposo dentro de la solución durante 15 s, para luego ser retiradas a la misma velocidad de inmersión. Posteriormente, las estructuras se secaron en una estufa a 80°C por 30 min y se llevaron a una mufla por un tiempo de 3 h a una temperatura de 500°C bajo una rampa de calentamiento de 3°C/min.



Figura 14. Recubrimiento de esponjas de aluminio empleando una bomba perfusora



Figura 15. Bomba perfusora

Con la finalidad de llevar a cabo el recubrimiento a una velocidad constante que pueda garantizar la carga homogénea de las estructuras, se utilizó una bomba perfusora que es un dispositivo utilizado para realizar inyecciones a velocidad gradual; en este caso se le realizaron modificaciones al equipo (Figura 15) de manera que se pudiera colocar la esponja metálica en un extremo y realizar el recubrimiento de la misma. Una vez realizado el recubrimiento de las esponjas con *NYACOL Al20*, se procedió a realizar el recubrimiento de ellas con una solución coloidal catalítica denominado *slurry*.

III.4.2 Preparación del *slurry* catalítico

Ésta comprende una de las etapas más importantes del proceso de fabricación de catalizadores estructurados, ya que de sus propiedades fisicoquímicas dependerá la calidad del recubrimiento obtenido, el cual se verá reflejado en el desempeño y durabilidad del catalizador estructurado final [Romo y Criollo, 1989]. El *slurry* preparado para el recubrimiento está conformado por agua desionizada, alúmina coloidal como agente aglutinante (*NYACOL*), y 12% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como material catalítico. Estos componentes fueron mezclados a temperatura ambiente y manteniéndose en agitación por un período de 8 h; pasado el tiempo se detuvo la

agitación y se estudiaron las dispersiones por un tiempo de 5 h a fin de evaluar la posible separación de fases, para luego continuar con la agitación por un período de 24 h. Para este TEG fue necesario realizar un barrido de dispersiones a fin de determinar el *slurry* que cumpliera con las características de viscosidad y estabilidad requerida. El pH del *slurry* fue controlado entre 3-4 unidades con HNO₃ al 50%; el tamaño de partícula del material catalítico fue <15 μm, obtenido utilizando un *shatterbox* de carbonato de tungsteno, y la viscosidad controlada entre 3-7 cP medida por un viscosímetro de *BROOKFIELD DV-II VISCOSIMETER*.

III.4.3 Recubrimiento de estructuras con *slurry*

El recubrimiento fue realizado por el mismo método descrito para el recubrimiento de la solución coloidal adherente, bajo las mismas condiciones de velocidad de inmersión, secado y calcinado. Por otra parte, se estudió el efecto de las deposiciones múltiples en la porosidad y grado de adherencia de las estructuras por lo que se hicieron dos series iguales de muestras. **SERIE 1:** se le realizó un recubrimiento de la carga catalítica, seguido de secado y calcinado; **SERIE 2:** se le realizaron dos recubrimientos; un primer recubrimiento con el *slurry* seguido de secado, posteriormente un segundo recubrimiento, secado y calcinado final.

III.4.4 Prueba de adherencia en baño ultrasónico

Para las pruebas de adherencia se utilizó un baño ultrasónico *COLE-PARMER* (Figura 16) el cual operó con una intensidad de 40 kV. Las estructuras recubiertas fueron pesadas y sumergidas en *beakers* individuales con acetona; éstos se colocaron dentro del baño ultrasónico por un periodo de 30 min a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo, se removieron las estructuras y se secaron a 80°C por 45 min para garantizar la evaporación total de la acetona contenida en las estructuras. Finalmente, se pesaron las muestras y se determinó la cantidad de carga desprendida de la superficie y, con esto, calcular el porcentaje de adherencia (Apéndice C).



Figura 16. Baño ultrasónico *Cole Parmer*

Es importante mencionar que este ensayo se realizó también para estructuras sin cargas catalíticas a fin de evaluar el porcentaje de adherencia de la alúmina superficial de las estructuras.

III.5. MANUAL TÉCNICO PARA LA ELABORACIÓN DE ESPONJAS DE ALUMINIO COMO POSIBLES SOPORTES DE CATALIZADORES

El manual técnico comprende la descripción de los procedimientos que deben seguirse para llevar a cabo la síntesis de las esponjas como posibles soportes de catalizadores bajo las condiciones óptimas obtenidas en este TEG, permitiendo así garantizar la reproducibilidad y confiabilidad de los resultados.

Para la realización de este manual se hizo un compendio de la metodología diseñada para la síntesis de las estructuras; tomando en cuenta que en éste se deben definir y listar los procedimientos que se van a desarrollar, comenzando por lo más sencillo e importante, es decir, aquellos que son necesarios para la realización del servicio. Asimismo, el contenido debe ser lo suficientemente preciso como para que los que ejecuten las actividades lo lleven a cabo de manera satisfactoria, y que cualquier persona, después de consultar la documentación, pueda conocer de manera fácil y precisa el funcionamiento del proceso.

En términos generales, el manual técnico elaborado contiene: Objetivo, Alcance del manual, fundamentos del método técnico empleado, esquema experimental, procedimiento experimental, información de seguridad, higiene y ambiente, y referencias.

CAPÍTULO IV**RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y sus análisis respectivos para alcanzar los objetivos planteados en este TEG. En principio, se describirá la caracterización de los precursores utilizados en la fabricación de las esponjas de aluminio seguido del efecto de cada una de las variables del proceso en la síntesis de las esponjas de aluminio, como: tamaño de las partículas de NaCl, fracción en peso de Al, presión de compactación y temperatura y tiempo de sinterización. Así como, la formación de alúmina superficial y su evaluación como posible soporte de catalizadores.

IV.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES

Los precursores utilizados para la preparación de las esponjas de aluminio son principalmente polvos de Al elemental (ALFA-AESAR) y NaCl (RESEARCH ORGANICS). En la Figura 17 se muestran los difractogramas obtenidos por DRX de estos polvos precursores. El patrón DRX del polvos de Al (Figura 17A) presenta señales a $38.1^\circ(111)$, $44.6^\circ(200)$, $65.0^\circ(220)$ y $78.1^\circ(311)/2\theta$ características de Al metálico (●) cristalizado en el sistema cúbico (Tarjeta PDF # 04-0787, Apéndice D1). Por otro lado, el patrón DRX del NaCl (Figura 17B) presenta señales a $31.8^\circ(200)$, $45.5^\circ(220)$, $56.5^\circ(222)$, $66.3^\circ(400)$ y $75.3^\circ(420)/2\theta$ características de NaCl (◆) cristalizado en el sistema cúbico (Tarjeta PDF # 78-0751 Apéndice D2). La ausencia de señales adicionales nos indica la pureza cristalina de los reactivos utilizados.

Asimismo, en la Figura 18 se muestran las micrografías obtenidas por MEB de los polvos precursores. Específicamente, en la Figura 18A se observa que las partículas de Al presentan formas globulares irregulares, algunas de las cuales son alargadas, de superficie tersa y no presentan vértices o aristas; la longitud promedio de estas partículas es de $181 \mu\text{m}$ de largo y $104 \mu\text{m}$ de ancho (Figura 19A). Por otro lado, las

partículas de NaCl poseen una morfología cúbica con aristas biseladas (Figura 18B) con una longitud promedio de 175 μm (Figura 19B).

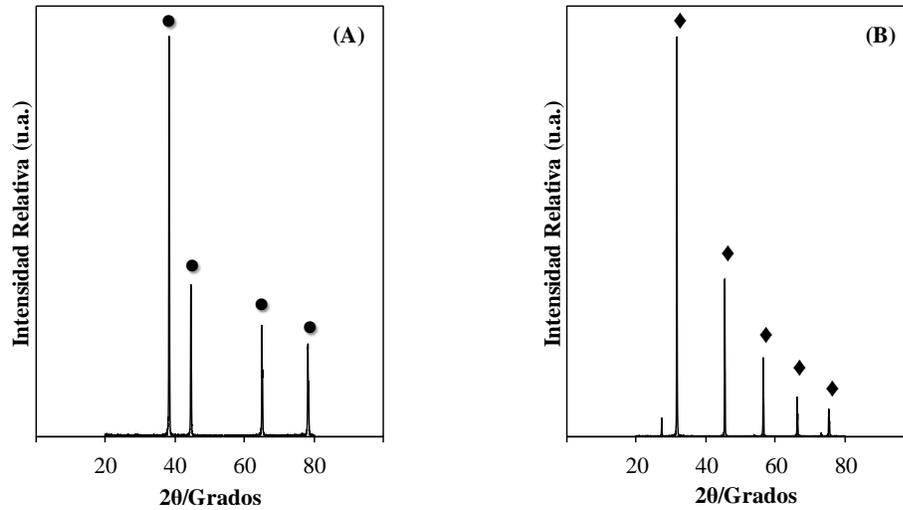


Figura 17. Caracterización estructural de los polvos precursores: (A) aluminio (B) cloruro de sodio

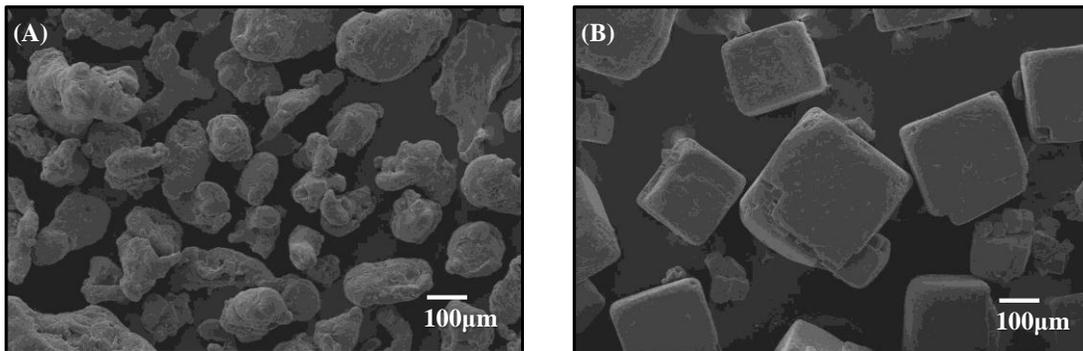


Figura 18. Caracterización morfológica de los polvos precursores: micrografías MEB (A) Aluminio (B) Cloruro de sodio

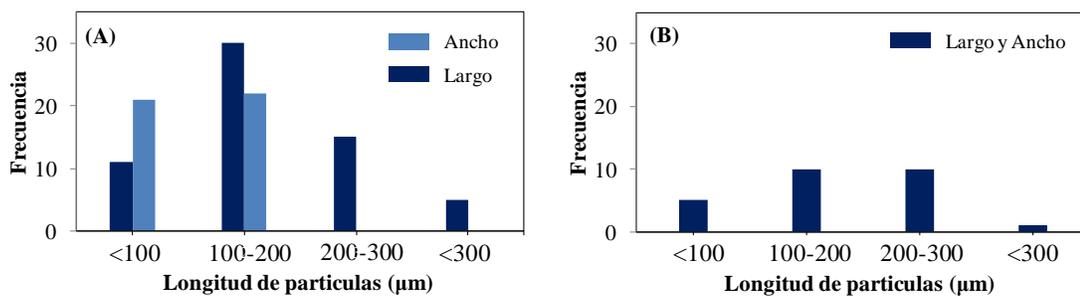


Figura 19. Caracterización morfológica de los polvos precursores: histograma (A) Aluminio (B) Cloruro de Sodio

IV.2 EFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO EN LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DE LAS ESPONJAS DE ALUMINIO

En esta sección se presentan los efectos de las diferentes variables del proceso para la síntesis de las esponjas de Al así como la caracterización correspondiente a cada una de las etapas.

IV.2.1 Tamaño de las partículas de NaCl

En la síntesis de las esponjas metálicas por el método SPD, el tamaño de partículas de los polvos de Al ($t_{p(Al)}$) no es una variable crítica, sin embargo, en la bibliografía se indica que debe ser menor a los 1000 μm [Zhao y Sun, 2001]. Por el contrario, en el caso del NaCl, los tamaños de partícula ($t_{p(NaCl)}$) tiene un efecto importante sobre la integridad y tamaño de los poros de las esponjas, por lo que para evaluar su efecto, se dividieron en tres grupos <90, 90-150 y 150-212 μm .

En este caso, se demostró que las esponjas sintetizadas con NaCl tamizados a $t_{p(NaCl)}$ <90 y 90-150 μm se desintegraron en su totalidad durante la fase de disolución independiente de las condiciones de síntesis (Figura 20A y 20B). Este efecto puede relacionarse a que cuando se tienen partículas de NaCl pequeñas, el área total de la interface matriz-partículas de NaCl es mayor, por lo que, durante la compactación queda atrapado una mayor cantidad de aire que evita la unión adecuada entre las partículas de Al durante el proceso de sinterización. Como consecuencia, se obtienen estructuras con baja resistencia mecánica. Por otra parte, las esponjas con $t_{p(NaCl)}$ entre 150-212 μm , poseen una morfología homogénea por lo que se considera éste intervalo como el tamaño favorable para la síntesis de las esponjas de Al (Figura 20C).

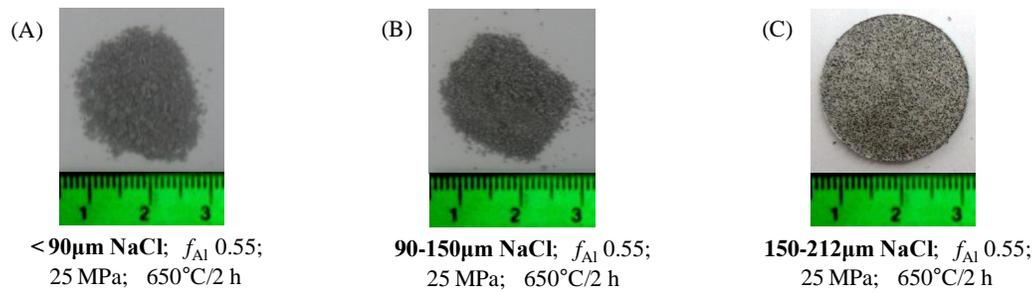


Figura 20. Aspecto de algunas de las esponjas de aluminio: efecto del tamaño de partículas de NaCl (A) $< 90 \mu\text{m}$; (B) 90-150 μm ; (C) 150-212 μm

Adicionalmente, se pudo observar que la morfología de los poros de la esponjas de Al está directamente relacionada a la forma de las partículas de NaCl (cúbicas con bordes biselados). Las micrografías MEB mostrada en la Figura 21 muestran que la forma de estos poros parece ser una réplica de las partículas de NaCl disueltas en el proceso. Por otro lado, se aprecia que el tamaño de los canales es un poco inferior (60-180 μm) al de los cristales de NaCl utilizados (150-212 μm); esto debido a que durante el proceso de compactación se produce una rotura parcial de estos cristales, independientemente de las condiciones de síntesis.

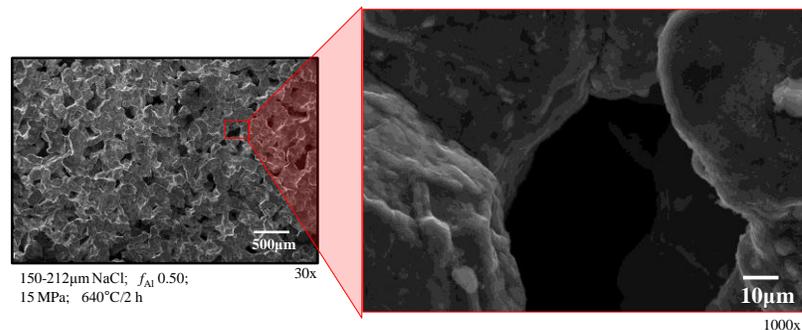


Figura 21. Imágenes representativas obtenidas por MEB de una esponja de aluminio mostrando la forma cúbica parcial de los poros

IV.2.2 Fracción en peso Al

Estudios previos han demostrado que la relación Al/NaCl y, por ende, la fracción en peso de aluminio tiene un efecto de gran relevancia sobre la resistencia mecánica de los materiales celulares de porosidad abierta fabricado por SDP [Zhao y Sun, 2001]. En el caso de las esponjas de aluminio con aplicaciones catalíticas, es importante que

sus perfiles sean homogéneos y que las estructuras sean capaces de mantener su morfología para evitar la presencia de caminos preferenciales que afecten la reacción. Tal como fue descrito en el CAPÍTULO III, la síntesis de las esponjas metálicas se llevó a cabo utilizando f_{Al} en un intervalo entre 0.35 y 0.55 debido a que de acuerdo a la investigación inicial, son las que permiten obtener densidades relativas, porosidades y resistencias mecánicas favorables [Zhao y Sun, 2001].

En esta sección se demostró que cuando son utilizados f_{Al} bajos (0.35 y 0.40, mostrados en las Figuras 22A y 22B, respectivamente) la mayor parte de las partículas de NaCl están en contacto entre sí formando una red tridimensional continua y pueden ser disueltas en su totalidad, pero que resultan un obstáculo para la sinterización adecuada de las partículas de Al, afectando la integridad de las estructuras. Por otra parte, a f_{Al} superiores (0.45 y 0.50, mostradas en la Figura 22C y 22D respectivamente) se obtienen estructuras cilíndricas con pequeños rompimientos en los perfiles durante el proceso de disolución, posiblemente debido a la baja continuidad de las partículas de aluminio sinterizadas en los bordes de la preforma, tal como se observó el caso anterior. Mientras que las estructuras con una f_{Al} de 0.55 (Figura 22E) presentaron perfiles homogéneos; pudiéndose inferir que ésta última es la fracción necesaria para producir esponjas metálicas de buena calidad con aplicaciones catalíticas.

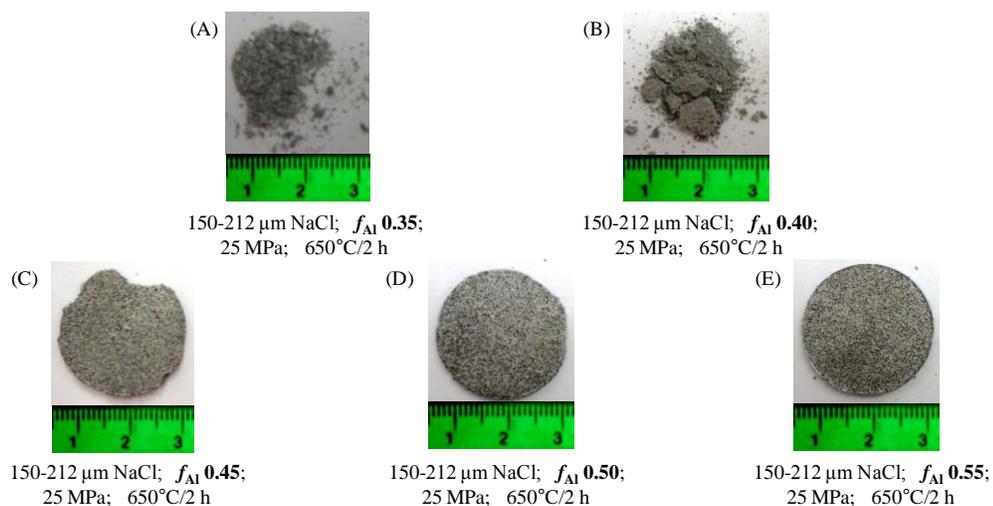


Figura 22. Aspecto de algunas de las esponjas de aluminio: *efecto de la fracción en peso de aluminio* (A) 0.35; (B) 0.40; (C) 0.45; (D) 0.50; (E) 0.55

IV.2.3 Presión de compactación

La resistencia mecánica de las esponjas metálicas está dada en gran parte por la presión de compactación utilizada durante la síntesis. Se considera que a mayor presión de compactación, la cantidad de aire atrapado en la preforma disminuye favoreciendo la sinterización de las partículas de Al, obteniéndose así una mayor eficiencia en la forma cilíndrica final. Como se ha mencionado anteriormente, un perfil homogéneo es de vital importancia en la aplicación catalítica para evitar caminos preferenciales de los reactantes durante la reacción.

La síntesis de las esponjas metálicas se llevó a cabo utilizando presiones de compactación de 5, 15, 20 y 25 MPa, tal como se describió en el CAPÍTULO III, observándose que una P_c relativamente baja (5 MPa) no permite una unión adecuada entre las partículas de aluminio durante el proceso de sinterización, trayendo como consecuencia pérdidas en la forma cilíndrica al final del proceso (Figura 23A). Por otro lado, al aumentar la P_c a 15 MPa (Figura 23B) se puede observar la formación de una estructura cilíndrica con desprendimiento de sus perfiles, no adecuada para este tipo de aplicaciones. En contraste, las muestras preparadas a P_c superiores (20 y 25 MPa, Figuras 23C y 23D, respectivamente) presentan una morfología homogénea con preservación de la forma cilíndrica proporcionada por el molde utilizado para su manufactura, sin malformaciones o desprendimiento en sus perfiles.

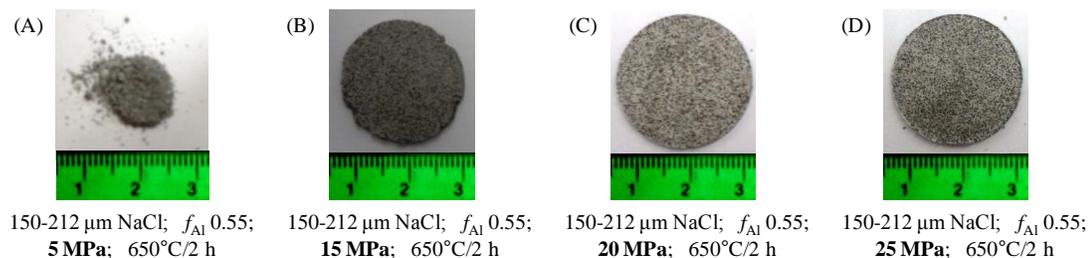


Figura 23. Aspecto de algunas de las esponjas de aluminio: *efecto de la presión de compactación* (A) 5 MPa; (B) 15 MPa; (C) 20 MPa y (D) 25 MPa

Con la finalidad de conocer si hay cambios estructurales durante el procesamiento, las esponjas de aluminio fueron analizadas por DRX. Los máximos de difracción, mostrados en los difractogramas de la Figura 24, permiten asegurar que la mayor

proporción de NaCl fue disuelto durante el proceso, pudiéndose inferir que la presión de compactación no es una variable que afecta la disolución de la sal de la preforma; éstas aseveraciones fueron corroboradas por un análisis MEB-EDX. Esto es un punto importante, pues, como se ha mencionado anteriormente, el NaCl residual produciría una corrosión de la superficie de las esponjas de aluminio durante su almacenaje.

Adicionalmente, la Figura 24 muestra una diferencia marcada en las intensidades relativas de los máximos de difracción; lo que refleja una orientación preferencial de las partículas cristalinas, producto de la compresión de las esponjas metálicas durante su fabricación. Estas diferencias de intensidad se deben a que las señales mostradas en la Figura 25 no pertenecen a la misma familia de planos, es decir, no existe paralelismo entre ellos; ocasionando orientación preferencial producto del proceso de compresión de las esponjas metálicas durante su fabricación.

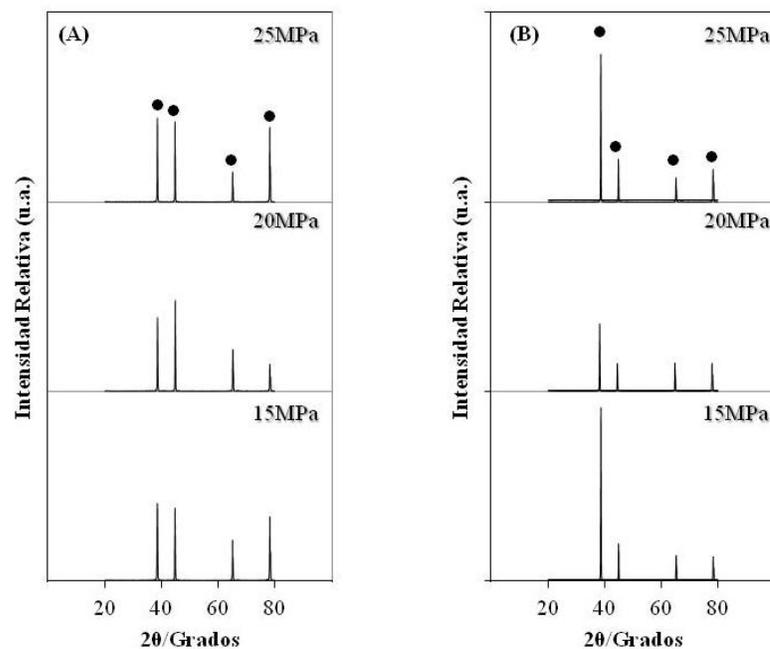


Figura 24. Patrones de DRX de algunas esponjas de aluminio producidas: efecto de la fracción en peso de aluminio (A) f_{Al} 0.50; (B) f_{Al} 0.55 fases encontradas: (●) Al

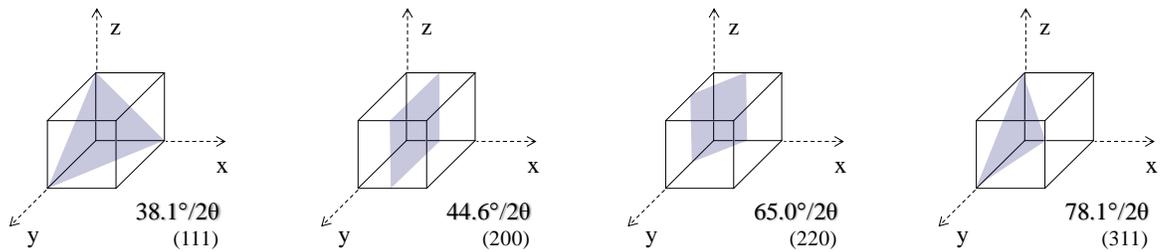


Figura 25. Familia de planos cristalográficos observados en las esponjas de aluminio

IV.2.4 Temperatura de sinterización

Tanto la microestructura como las características mecánicas de las esponjas de aluminio sintetizadas por SDP se ven afectadas por la temperatura de sinterización [Zhao y Sun, 2001]. La fase de sinterización consiste en la unión, por fuerzas atómicas, de las partículas de cuerpos metálicos al someterse a un aumento de temperatura. La acción de ésta permite disminuir la tensión superficial del sistema, logrando la transferencia de masa de una zona a otra [Askeland, 1998].

Tal como se expuso en el CAPÍTULO II, la temperatura de sinterización a utilizar debe ser cercana a la temperatura de fusión del aluminio (660°C) y alejada de la temperatura de fusión del cloruro de sodio (801°C). Las temperaturas de sinterización elegidas para esta investigación fueron 640 y 650°C ya que sinterizarlas a una temperatura $<640^{\circ}\text{C}$ afectaría la unión adecuada de las partículas de Al mientras que sinterizarlas a una temperatura $>660^{\circ}\text{C}$ requeriría el uso de un molde.

En las imágenes MEB realizadas a las muestras se observa que independientemente de la temperatura de sinterización se pueden obtener materiales celulares de porosidad abierta (Figura 26); asimismo, un aumento de 10°C en la temperatura de sinterización permite obtener una mayor cantidad de Al_2O_3 superficial (Tabla 5), y un aumento en la resistencia mecánica de las esponjas de aluminio correspondiente (Apéndice E). Por lo que con estos parámetros se puede inferir que el material celular manufacturado por SDP a 650°C es la que permite obtener esponjas metálicas con mejores propiedades para ser utilizadas en aplicaciones catalíticas.

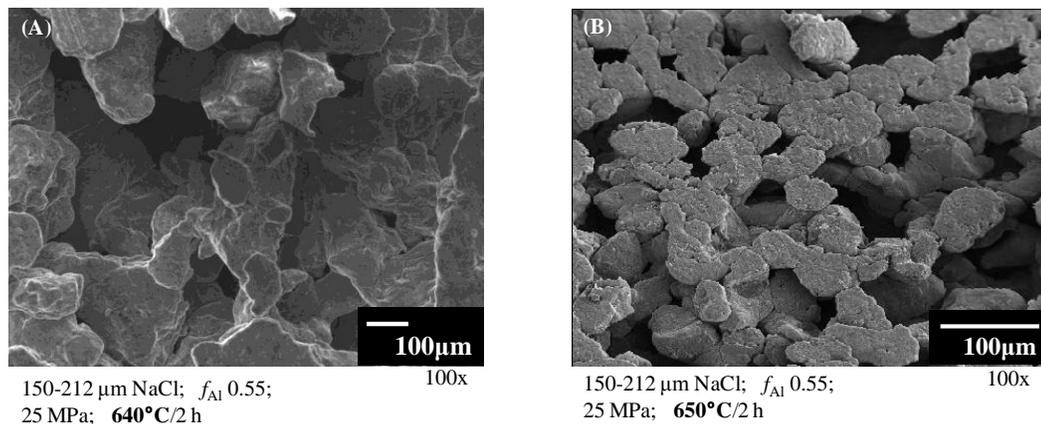


Figura 26. Imágenes MEB de algunas esponjas de aluminio: efecto de la temperatura de sinterización (A) 640°C (B) 650°C

IV.3 FORMACIÓN DE ALÚMINA SUPERFICIAL

Una capa de alúmina porosa sobre la superficie de materiales metálicos permite un mejoramiento en el anclaje de catalizadores, favoreciendo sus propiedades como soporte catalítico, por lo que su formación es indispensable para este TEG. Al realizar un análisis MEB-EDX a las esponjas metálicas, se pudo observar que bajo las condiciones de síntesis es posible obtener oxidación de la superficie de las esponjas de aluminio. Las características en cuanto a morfología y adherencia de la capa formada, dependerá de las variables del proceso.

A continuación se presentan micrográficas representativas, obtenidas por MEB, de algunas esponjas de aluminio (Figura 27) sintetizadas a diferentes presiones de compactación. En estas se pueden observar la formación de una delgada capa protectora lisa en su superficie que puede ser usada para el crecimiento controlado de alúmina y posterior anclaje del catalizador formulado; es importante mencionar que esta morfología lisa no permite el anclaje con una adherencia adecuada de catalizadores al menos que el crecimiento posterior genere alúmina tipo *whiskers*.

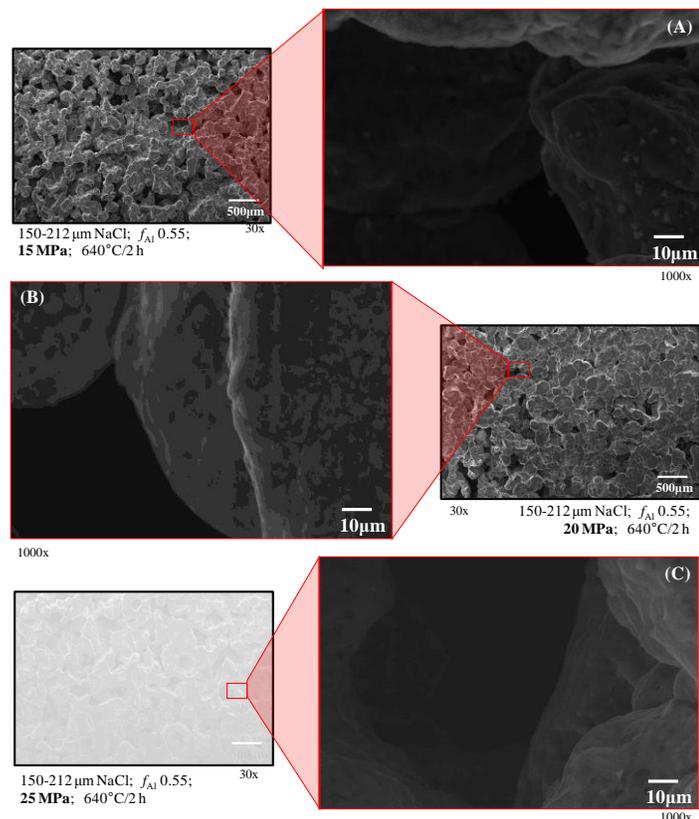


Figura 27. Imágenes MEB representativa de algunas esponjas de aluminio: *formación de alúmina* (A) 15 MPa; (B) 20 MPa; (C) 25 MPa

El análisis químico de estas esponjas de aluminio, determinado por EDX (Tabla 2) indica que el crecimiento de alúmina disminuye con el aumento de la presión de compactación posiblemente debido a la disminución de aire atrapado en el material celular antes del proceso de compactación.

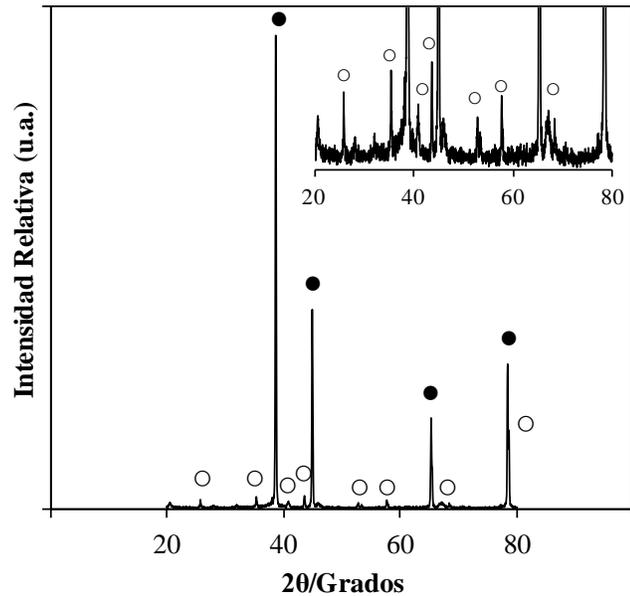
Tabla 2. Análisis químico EDX de algunas esponjas de aluminio: *efecto presión de compactación*

Presión de compactación (MPa)	^(A) Análisis químico (MEB-EDX); % en peso	
	O K	Al K
15	33.92	66.08
20	25.59	74.41
25	28.49	71.51

^(A) 150-212 µm NaCl; f_{Al} 0.55; 640°C/2 h

Un análisis representativo por DRX de una esponja de aluminio (Figura 28) permitió corroborar la formación de $Al_2O_3(\circ)$ hexagonal (Tarjeta PDF # 85-1337, Apéndice D3), identificado por la cercanía de los máximos de difracción, a $25.8^\circ(012)$,

35.6°(104), 38.1°(110), 43.8°(113), 53.1°(024), 58.2°(116), 68.9°(300) y 78.3°(119)/2 θ , a los valores experimentales, adicionales a las señales correspondiente a la matriz de aluminio (●).



150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa; 640°C/8 h

Figura 28. Patrón de DRX mostrando señales de alúmina en las esponjas de aluminio

Sin embargo, de acuerdo a las micrografías MEB obtenidas a esas condiciones de síntesis (Figura 27C), se puede observar que la morfología lisa de la alúmina obtenida sobre la superficie del metal es muy diferente a la morfología esperada (*whiskers*) de alúmina, ya que esta última, es más favorable para recubrimiento catalítico [Burgos *et al.*, 2001].

La formación de *whiskers* de alúmina sobre la superficie metálica está relacionada con un proceso de migración controlado por un mecanismo de velocidad de difusión de átomos de aluminio activados térmicamente, por lo que, se puede suponer que una mayor temperatura de oxidación y/o un tiempo prolongado de exposición a estas condiciones favorecerá la formación de fases densas de Al₂O₃ sobre la superficie del material [Burgos *et al.*, 2001]. A fin de favorecer el crecimiento de la capa de

alúmina obtenida anteriormente, se utilizaron dos métodos ya descritos en el CAPÍTULO III: aumento de tiempo de sinterización y oxidación térmica.

IV.3.1 Tiempo de sinterización

Para el primer método, el tiempo de sinterización fue aumentado de 2 a 6 y 8 h (para ambas temperaturas de sinterización), observándose que a medida que se aumenta el tiempo de sinterización, se obtiene una mejor calidad en la morfología de la alúmina formada (*whiskers*) sobre las esponjas de aluminio (Figura 29A, 29B y 29C). Por otra parte, al aumentar la temperatura de sinterización de 640 a 650°C, se observa que el crecimiento de los *whiskers* de alúmina es más definido, tal como lo muestran la comparación de las micrografías MEB correspondientes a un tiempo de sinterización de 8 h (Figura 29C₁ y 29C₂). Este efecto se corroboró con un análisis químico por EDX (Tabla 3), indicando que para una misma presión de compactación y temperatura de sinterización, se obtiene un mayor porcentaje en peso de O, permitiendo inferir un crecimiento de una alúmina. Asimismo, la ausencia de señales correspondiente al Na *K* y Cl *K* permite inferir que el aumento del tiempo y temperatura de sinterización no tiene efectos sobre la fracción residual del NaCl.

Tabla 3. Análisis químico EDX de algunas esponjas de aluminio: *efecto tiempo de sinterización*

Tiempo de sinterización (h)	^(A) Análisis químico (MEB-EDX); % en peso			
	Ts 640°C		Ts 650°C	
	O K	Al K	O K	Al K
2	28.49	71.51	31.92	68.08
6	46.98	53.02	49.74	50.26
8	55.84	44.16	59.23	40.77

^(A) 150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa;

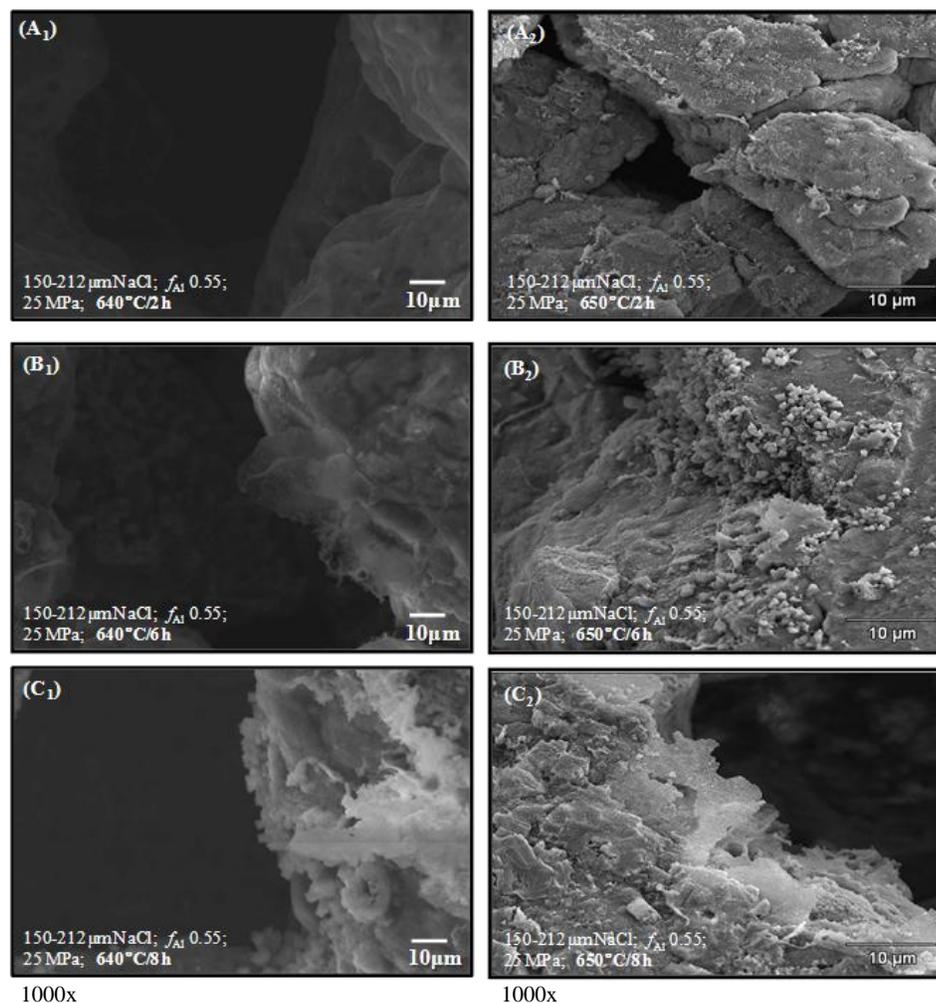


Figura 29. Imágenes MEB de algunas esponjas de aluminio: *Efecto del tiempo de sinterización* (A) 2 h; (B) 6h; (C) 8h y *temperatura de sinterización* (1) 640 °C; (2) 650°C

Un análisis MEB a mayor magnificación de las esponjas de aluminio obtenidas a 650°C (Figura 30), permite observar que a medida que el tiempo de sinterización

aumenta, el crecimiento de la alúmina sobre la superficie de las estructuras es más homogéneo, es decir, la alúmina se va formando sobre toda la superficie dejando cada vez menos espacios libres (sin alúmina) que puedan afectar la adherencia del catalizador sobre las esponjas.

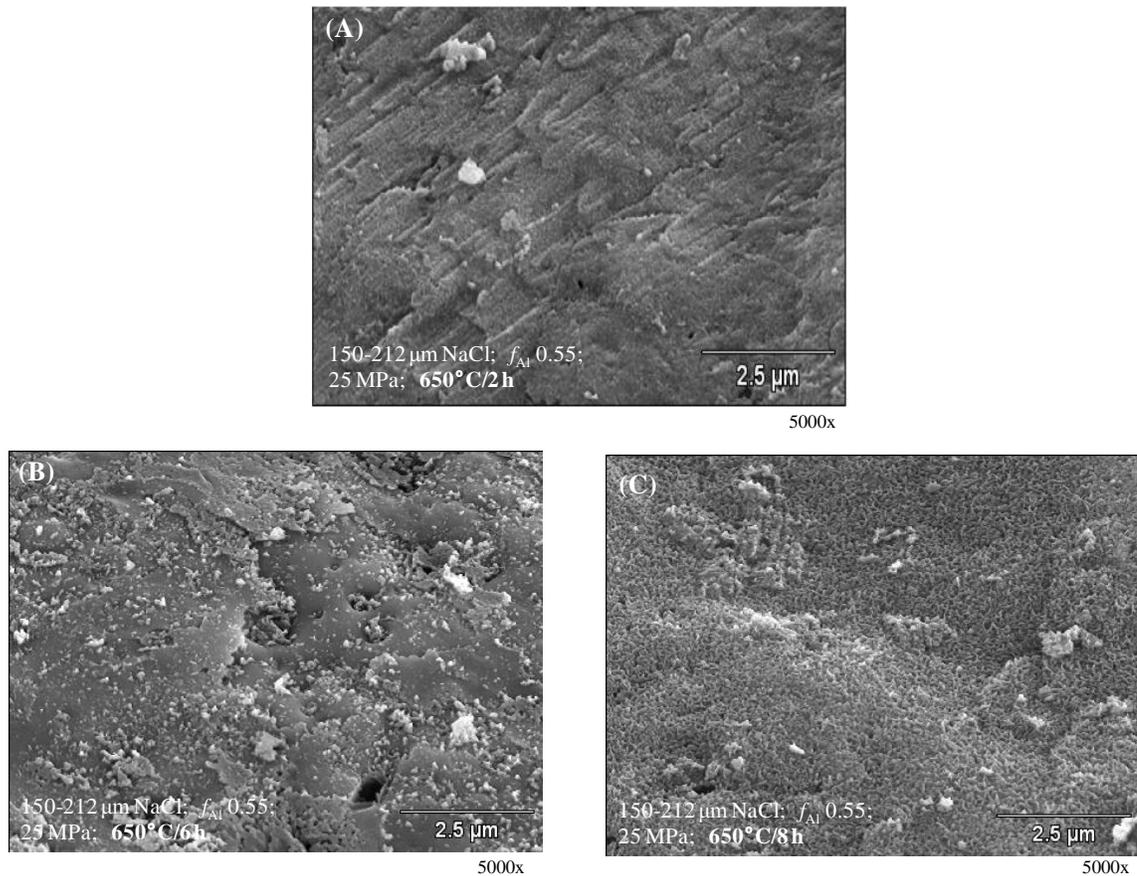


Figura 30. Imágenes MEB de algunas esponjas de aluminio obtenidas a 650°C

IV.3.2 Oxidación térmica

El segundo método de formación de alúmina superficial consistió en someter a las esponjas metálicas a una calcinación de 500°C por tiempos de 2 y 4 h bajo una atmósfera oxidante. La aplicación de calor en estas condiciones permite la migración atómica que da paso a la formación de la capa de alúmina. Sin embargo, el proceso de migración es limitado por el contenido de aluminio en la matriz. Cuando el agotamiento de aluminio en la matriz se hace crítico, trae como consecuencia una

separación entre las fases de alúmina y aluminio originando la falla en la superficie evidenciándose por desprendimiento de las capas de óxido [Pint *et al.*, 2004], por lo que es importante conocer las condiciones óptimas de calcinación de la superficie a fin de garantizar un uso prolongado de estos soportes. Este efecto se pudo evidenciar en las estructuras que fueron sometidas a un proceso de oxidación térmica por 4 h, tal como muestran las micrografías obtenidas por MEB de la Figura 31, pudiéndose inferir que para ese tiempo de calcinación hay un agotamiento de las reservas de aluminio dispuestas para la migración atómica ocasionando la pérdida de la alúmina formada. Ésta pérdida fue comprobada con un análisis químico EDX (Tabla 4).

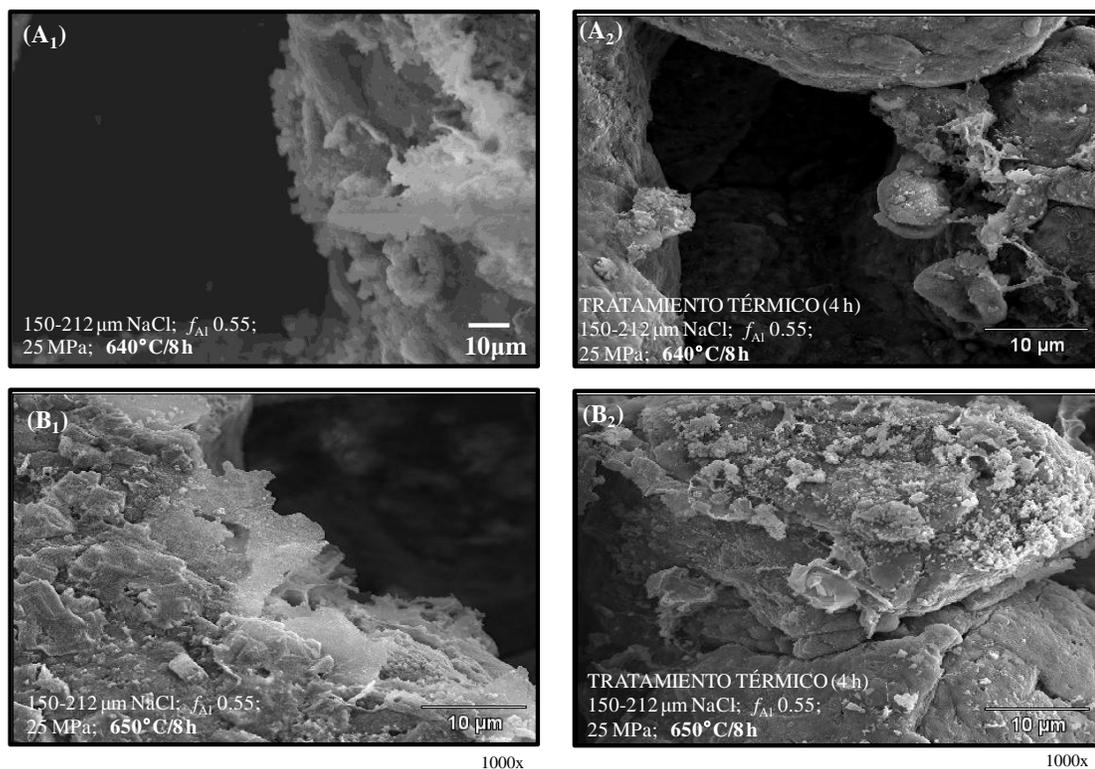


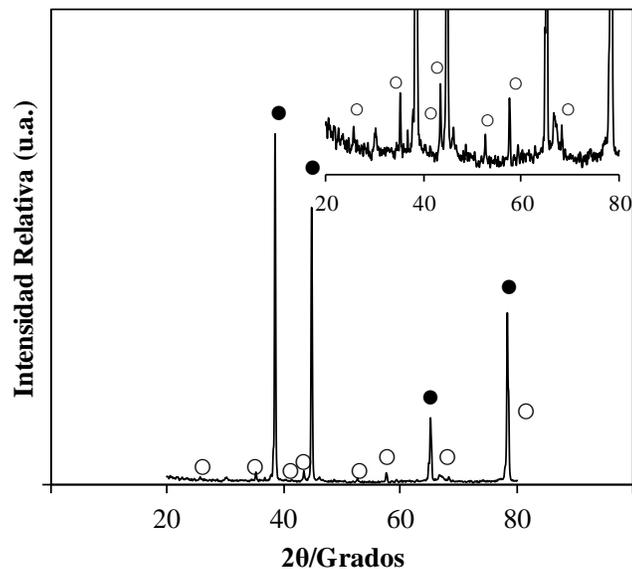
Figura 31. Imágenes MEB de algunas esponjas de aluminio sintetizadas: *Efecto de la oxidación térmica a 500°C/aire sintético* (A) 640°C; (B) 650°C

Tabla 4. Análisis químico EDX de algunas esponjas de aluminio: *efecto de la oxidación térmica*

Condiciones de síntesis		^(A) Análisis químico (MEB-EDX); % en peso	
		O K	Al K
640°C/8h	Sin oxidación térmica	55.84	44.16
	Con oxidación térmica 4 h	46.33	53.47
650°C/8h	Sin oxidación térmica	59.23	40.77
	Con oxidación térmica 4 h	51.72	48.28

^(A) 150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa

La caracterización de las esponjas de aluminio que fueron sometidas a oxidación térmica por un período de 2 h no pudo ser realizada bajo la técnica de MEB por problemas técnicos del equipo utilizado; sin embargo con un análisis de DRX se pudo comprobar la presencia de Al_2O_3 hexagonal en las estructuras, (Figura 32), igual a la identificada en la Figura 28.



150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa; 650°C/8 h
OXIDACIÓN TÉRMICA 2 h

Figura 32. Patrón de DRX mostrando señales de alúmina en las esponjas de aluminio fases encontradas (●) Aluminio; (○) Alúmina

Hasta ahora se han estudiado los efectos de las diferentes variables del proceso en la síntesis de las esponjas metálicas y en la obtención de la alúmina superficial, los resultados obtenidos indican que aquellas esponjas sintetizadas con f_{Al} 0.55 y presión

de compactación de 25 MPa son las que presentan una mejor homogeneidad en sus perfiles. Asimismo, a medida que la temperatura y el tiempo de sinterización aumentan, la morfología de la alúmina superficial se acerca más a la deseada. Sin embargo, para poder definir las condiciones óptimas del diseño de las esponjas de aluminio como posible soporte de catalizadores es necesario realizar un análisis textural, de resistencia mecánica y evaluar su calidad para un recubrimiento catalítico.

IV.4. ANÁLISIS TEXTURAL

Para el análisis textural, se realizaron medidas de fisisorción con un analizador automático a la temperatura del N₂ líquido. Estas medidas fueron realizadas a aquellas esponjas metálicas que, en función a lo analizado anteriormente, arrojaron los resultados más óptimos. En la Tabla 5 se muestran los valores obtenidos para las esponjas con f_{Al} 0.55 a P_c 25 MPa y T_c 650°C por 8h, y luego sometidas a un proceso de oxidación térmica a 500°C por 2 y 4h. Los parámetros texturales para las esponjas sintetizadas bajo otras condiciones son mostradas en el Apéndice F.

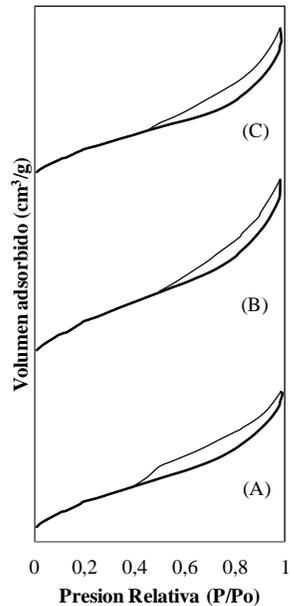
Tabla 5. Propiedades texturales de algunas esponjas de aluminio

^(A) Condiciones de síntesis	^(B) S_{BET} (m ² /g)	^(C) V_p (cm ³ /g)	^(D) D_p (nm)	
650°C/8h	Sin oxidación térmica	11	0.05	16
	Con oxidación térmicas 2 h	12	0.06	15
	Con oxidación térmicas 4 h	10	0.02	6

^(A) 150-212 μ m NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa; ^(B) Área superficial (S_{BET}) determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller; ^(C) Volumen de poro (V_p) determinado por la fisisorción de N₂ a una presión relativa de 0.98; ^(D) Diámetro promedio de poros (D_p)

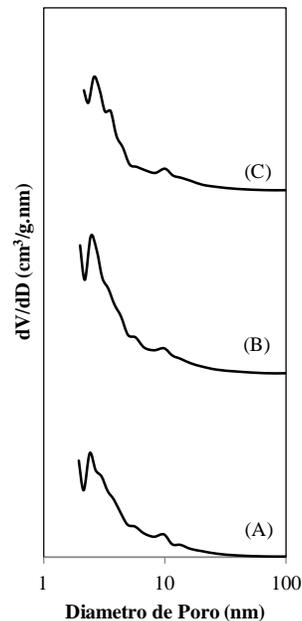
Como era de esperarse, al someter las estructuras a una oxidación térmica de 2 h, hay un ligero aumento de área superficial lo que podría indicar un crecimiento de la capa de alúmina; pero cuando las estructuras pasan por un proceso de oxidación térmica de 4 h el área superficial disminuye corroborando lo planteado anteriormente, que a esas condiciones, existe un agotamiento del aluminio disponible ocasionando la separación de las fases alúmina y aluminio. Se debe recordar que tener una capa mayor de alúmina no implica que dicha capa sea apta para recubrimiento catalítico; esto será evaluado más adelante con ensayos de adherencia.

En la Figura 33 se muestran de manera comparativa las isotermas de fisisorción de N_2 de las esponjas sintetizadas. De acuerdo a la clasificación de Brunauer [Brunauer *et al.*, 1940], la forma de la isoterma de adsorción-desorción mostrada por estos materiales puede ser clasificada como Tipo IV, características de materiales mesoporosos; sin variación en su forma cuando éstas son sometidas a procesos de oxidación térmica. Adicionalmente, se puede observar un lazo de histéresis H2 según la clasificación IUPAC [Leofanti *et al.*, 1998], atribuida a especies con partículas esféricas empaçadas de manera compacta o de poros con forma de botella de tinta [Lecloux, 1981]. Además, es importante resaltar que los valores de presión relativa entre 0.4-0.5 sugieren un número de poros grandes dentro del rango mesoporosidad. Este resultado puede corroborarse con la Figura 34, donde se ilustran las distribuciones de tamaño de poro observándose que una mayor cantidad de poros esta descrita en la zona de microporosidad y en la zona de mesoporosidad con diámetros promedio < 16 nm.



150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55;
25 MPa; 650°C/8 h

Figura 33. Isotermas de fisisorción de algunas esponjas de aluminio



150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55;
25 MPa; 650°C/8 h

Figura 34. Distribución de tamaño de poro por BJH de algunas esponjas de aluminio

(A) 650°C/8h (B) 650°C/8h con oxidación térmica por 2h (C) 650°C/8h con oxidación térmica por 4h

IV.5. RESISTENCIA MECÁNICA, POROSIDAD Y DENSIDAD RELATIVA

En la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos de resistencia mecánica, porosidad y densidad relativa de las esponjas sintetizadas que presentaron las propiedades más favorables para el anclaje de un catalizador formulado. La prueba de resistencia mecánica, tal como se ha descrito previamente, se realizó aplicando diferentes presiones sobre las estructuras metálica utilizando una prensa hidráulica hasta conseguir la fractura de las mismas. La porosidad fue determinada a partir de la intrusión de He a una presión determinada sobre las estructuras (Apéndice B), y la densidad relativa a partir de la Ecuación 2 (CAPÍTULO III). De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede observar que la resistencia mecánica promedio de las estructuras sufre un ligero aumento con la formación de la capa de alúmina, pudiéndose inferir que la formación de alúmina superficial favorece la resistencia de las estructuras tal como lo indica la literatura [Yang *et al.*, 2007]. Por otra parte, los resultados correspondientes a la porosidad sugieren que a medida que la cantidad de alúmina es mayor, la porosidad disminuye debido a que la alúmina crece en las paredes de los poros disminuyendo los espacios vacíos. También se observa que los valores de porosidad están por encima del 70%, lo que era de esperarse, ya que la bibliografía indica que la porosidad de las esponjas de aluminio sintetizadas utilizando el método SDP se encuentra entre 50-85% y los valores de densidad relativa se encuentran entre 0.15-0.5 [Zhao y Sun, 2001].

Tabla 6. Propiedades físicas de algunas esponjas de aluminio

^(A) Condiciones de síntesis		^(B) R_m (MPa)	^(C) Φ (%)	^(D) ρ_r (adim)
650°C/2 h	Sin oxidación térmica	3.74	77.6	0.5
650°C/6 h	Sin oxidación térmica	4.98	74.6	0.5
650°C/8h	Sin oxidación térmica	6.23	73.6	0.5
	Con oxidación térmicas 2 h	6.23	72.1	0.5
	Con oxidación térmicas 4 h	4.98	75.6	0.5

^(A) 150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa; ^(B) R_m : Resistencia mecánica; ^(C) Φ : Porosidad ^(D) ρ_r : densidad relativa

IV.6. ENSAYOS DE ADHERENCIA

Los ensayos de adherencia son pruebas críticas que permitirán definir las condiciones óptimas para la síntesis de esponjas de aluminio con posibles aplicaciones como soporte catalítico. Con estos ensayos se busca evaluar la calidad de adherencia de las estructuras con y sin recubrimiento sobre la capa de alúmina formada en la superficie. Este consistió, en llevar a las estructuras a un baño ultrasónico a temperatura ambiente por un tiempo de 40 min. Los porcentajes de adherencia se determinaron utilizando la Ecuación 8 (Apéndice C). Tal como se explicó en el CAPÍTULO III, para realizar el ensayo de adherencia de las estructuras con recubrimiento catalítico, es necesario recubrir las estructuras con una solución coloidal adherente, preparar un *slurry* catalítico, recubrir las estructuras con el *slurry* preparado, y por último, someter las estructuras a un baño de ultrasonido

IV.6.1 Recubrimiento de la solución coloidal adherente

La solución coloidal adherente utilizada fue *NYACOL Al20*, está permitió favorecer el grado de adherencia del material catalítico sobre las esponjas de aluminio.

IV.6.2 Preparación del *slurry* catalítico

En esta etapa de la investigación se preparó una serie de dispersiones compuestas por proporciones definidas de agua desionizada, material catalítico (12%MoO₃/Al₂O₃) y agente aglutinante (*NYACOL Al20*); a fin de determinar cuáles eran las proporciones adecuadas para realizar el recubrimiento catalítico.

El estudio de las características de las dispersiones consistió en colocar las mezclas en agitación durante un tiempo de 8 h, luego de ese tiempo, las dispersiones fueron dejadas en reposo por un tiempo de 5 h; aquellas que presentaron separación de fases en un período menor a 2 h fueron descartadas, y las que no, se les midió la viscosidad. Posteriormente, las dispersiones que no fueron descartadas se colocaron nuevamente en agitación por un período de 24 h y luego se dejaron en reposo por un tiempo de 12 h; de igual manera, las que presentaron separación de fases en un tiempo menor a 2 h fueron descartadas, y las que no presentaron separación de fases,

se procedió a medir la viscosidad. En la Tabla 7 se presentan los resultados obtenidos de viscosidad y las observaciones cualitativas de los *slurries* seleccionados.

Tabla 7. Características de los *slurries* preparados para el recubrimiento catalítico

<i>Slurry</i>	Composición (%)	pH	Viscosidad (cP)	Observaciones
1	Agua: 75 NYACOL: 10 MoO ₃ /Al ₂ O ₃ : 15	3-4	7.00	Sedimentación del material catalítico a 1 h de detenida la agitación
2	Agua: 80 NYACOL: 15 MoO ₃ /Al ₂ O ₃ : 5	3-4	3.00	Poco viscoso, no pinta bien las paredes del <i>beacker</i>
3	Agua: 78 NYACOL: 15 MoO ₃ /Al ₂ O ₃ : 7	3-4	4.95	Dispersión medianamente viscosa, que pinta las paredes del <i>beacker</i> . No se observó decantación en 10 h luego de detenida la agitación

En función a los resultados presentados en la Tabla 7, se escogió el *slurry* 3 para realizar el recubrimiento catalítico. El proceso de recubrimiento del *slurry* se llevó a cabo de igual forma que el recubrimiento de la solución coloidal adherente; para luego ser llevadas al baño de ultrasonido. En la Tabla 8 se presentan los resultados del ensayo sobre las estructuras sin recubrimiento catalítico, pudiéndose ver que, en general, los porcentajes de adherencia son mayores al 98% indicando que no hay casi pérdidas en peso por lo que se puede inferir que existe una buena unión de los *whiskers* de alúmina en la superficie de las esponjas. Por otra parte, en la Tabla 9 se presentan los resultados del ensayo aplicado a estructuras con un solo recubrimiento catalítico. Estos resultados indican que a medida que el tiempo de sinterización aumenta, la adherencia del *slurry* sobre la estructura es mayor, pudiéndose atribuir a que a medida que aumenta el tiempo de sinterización, también lo hace la capa de alúmina, con una morfología tipo *whiskers* permitiendo un mejor anclaje del material catalítico. Por otra parte, al someter a las estructuras a una oxidación térmica, se observa que el porcentaje de adherencia es mayor cuando el tratamiento es por 2 h, lo

que era de esperarse ya que cuando el tiempo de oxidación térmica supera las 2 h, hay evidencia de agotamiento del aluminio disponible para la migración.

Tabla 8. Ensayo de adherencia para algunas esponjas de aluminio sin recubrimiento catalítico

^(A) Condiciones de síntesis		Masa inicial (g)	% Perdido	% Adherencia
650°C/2 h	Sin oxidación térmica	0.7723	2.7	97.3
650°C/6 h	Sin oxidación térmica	0.7645	1.6	98.4
650°C/8h	Sin oxidación térmica	0.7717	0.5	99.5
	Con oxidación térmicas 2 h	0.7676	0.6	99.4
	Con oxidación térmicas 4 h	0.7742	0.7	99.3

^(A) 150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa

Tabla 9. Ensayo de adherencia de algunas esponjas de aluminio con un solo recubrimiento catalítico

^(A) Condiciones de síntesis		Masa inicial (g)	% Carga	% Perdido	% Adherencia
650°C/2 h	Sin oxidación térmica	0.9076	14.3	31.2	68.8
650°C/6 h	Sin oxidación térmica	0.9126	14.5	18.5	81.5
650°C/8h	Sin oxidación térmica	0.9219	15.1	3.6	96.4
	Con oxidación térmicas 2 h	0.9030	16.7	2.8	97.2
	Con oxidación térmicas 4 h	0.9120	14.6	10.9	89.1

^(A) 150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa

Una serie igual de estructuras fueron sometidas a un segundo recubrimiento del *slurry* para verificar el grado de adherencia a mayores porcentajes de carga, tal como se muestra en la Tabla 10. Los resultados obtenidos siguen la misma tendencia mostrada anteriormente (Tabla 9) indicando que el buen grado de adherencia de las esponjas se mantiene aun cuando se realizan deposiciones múltiples de material catalítico. En este caso, dependerá del porcentaje de carga deseado para definir el número de recubrimientos que se le desean hacer a las estructuras. La literatura refleja que para obtener mejores resultados catalíticos y garantizar la calidad del soporte, solo se debe depositar una carga en 5-20% de material catalítico, y que más de dos deposiciones disminuye drásticamente el grado de adherencia [González, 2005].

Tabla 10. Ensayo de adherencia de algunas esponjas de aluminio con dos recubrimientos catalíticos

^(A) Condiciones de síntesis		Masa inicial (g)	% Carga	% Perdido	% Adherencia
650°C/2 h	Sin oxidación térmica	0.9643	18.7	22.9	77.0
650°C/6 h	Sin oxidación térmica	0.9514	19.3	16.7	83.3
650°C/8h	Sin oxidación térmica	0.9252	20.7	2.6	97.4
	Con oxidación térmicas 2 h	0.9463	21.3	1.5	98.5
	Con oxidación térmicas 4 h	0.9590	20.3	16.3	83.7

^(A) 150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa

Asimismo, se realizaron mediciones de porosidad a las estructuras con recubrimientos catalíticos a fin de determinar el efecto de las deposiciones múltiples sobre la porosidad de las esponjas metálicas (Tabla 11). Pudiéndose observar que al aumentar el número de recubrimientos, la porosidad de las estructuras disminuye, lo que era de esperarse, ya que el *slurry* ocupa parte del volumen vacío presente en las estructuras. Aun así, la porosidad se mantiene dentro del intervalo de la porosidad esperada de 50-85%.

Tabla 11. Porosidad de esponjas metálicas con y sin recubrimiento catalítico

^(A) Condiciones de síntesis		^(B) Φ_S (%)	^(C) Φ_R (%)	^(D) Φ_{DR} (%)
650°C/2 h	Sin oxidación térmica	77.6	70.8	67.1
650°C/6 h	Sin oxidación térmica	74.6	72.1	65.5
650°C/8h	Sin oxidación térmica	73.6	71.6	62.5
	Con oxidación térmicas 2 h	72.1	71.9	60.1
	Con oxidación térmicas 4 h	75.6	73.6	64.2

^(A) 150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa; ^(B) Φ_S : porosidad de estructuras sin recubrimiento catalítico; ^(C) Φ_R : porosidad de estructuras con un solo recubrimiento catalítico; ^(D) Φ_{DR} : porosidad de estructuras con doble recubrimiento catalítico.

En función a los resultados obtenidos en el análisis textural, resistencia mecánica y ensayos de adherencia, así como los referentes a la síntesis de las esponjas y a la formación de alúmina, se puede concluir que las esponjas de aluminio sintetizadas bajo una presión de compactación de 25 MPa, con una f_{Al} 0.55, sinterizadas a 650°C por un tiempo de 8 h, así como las que fueron sometidas a un tratamiento de oxidación térmica a una temperatura de 500°C por un tiempo de 2 h son las que presentan los mejores resultados con respecto a integridad, porosidad, resistencia

mecánica, morfología de la alúmina y porcentaje de adherencia. Por tanto, se utilizará como criterio de selección la vía de síntesis que implique menor costo de producción, siendo en este caso las esponjas de aluminio sintetizadas a las condiciones mencionadas anteriormente pero sin ser sometidas al proceso de oxidación térmica. A continuación se presenta una micrografía representativa (Figura 35), obtenida por MEB, de una esponja de aluminio sintetizada bajo las condiciones óptimas obtenidas.

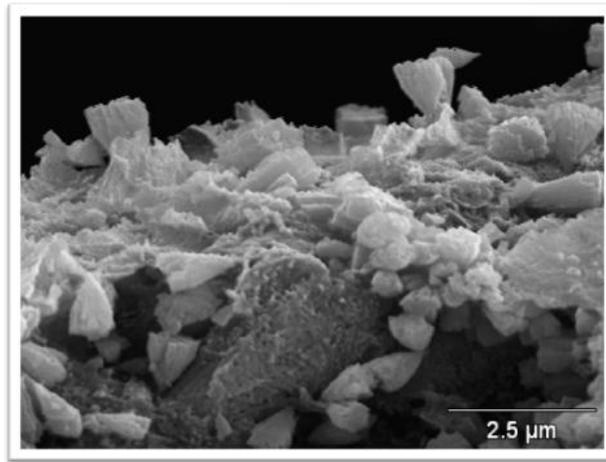


Figura 35. Imagen MEB de una esponja de aluminio sintetizada bajo las condiciones más favorables obtenidas

IV.7 MANUAL TÉCNICO PARA LA ELABORACIÓN DE ESPONJAS DE ALUMINIO COMO POSIBLES SOPORTES DE CATALIZADORES

El desarrollo de un manual técnico, surgió de la necesidad de establecer ciertas normas y procedimientos que permitan llevar a cabo la metodología de síntesis diseñada en este TEG; garantizando la reproducibilidad y confiabilidad en los resultados, así como la seguridad integral del personal y de los equipos asociados al proceso. Estos procedimientos servirán como guía para que el personal desarrolle sus actividades de manera eficiente, así como ser una herramienta de consulta para cualquier otra persona involucrada. Como todo documento de procedimiento, éste debe ser revisado y modificado por la organización responsable, en caso de que se hagan cambios de la metodología propuesta, a fin de mantener siempre una versión actualizada del mismo. El manual técnico desarrollado se presenta en el Apéndice H y contiene:

- Identificación del documento: logotipos y nombres de las organizaciones involucradas, lugar y fecha de elaboración, fecha de revisión, edición, y unidades responsables en la elaboración y revisión.
- Estructura del documento: índice, objetivo y alcance del manual; fundamentos del método, incluyendo algunos aspectos teóricos generales asociados al contenido del manual; esquema experimental, expuesto como un diagrama de bloques de proceso; procedimiento experimental, que incluye la descripción de los equipos, reactivos y materiales asociados al proceso, así como las actividades a seguir en orden cronológico para llevar a cabo la síntesis de las esponjas metálicas; reporte de los resultados y la información de seguridad, higiene y ambiente; y por último, las referencias utilizadas.

CONCLUSIONES

En esta sección se presentan las conclusiones obtenidas con el desarrollo del presente Trabajo Especial de Grado.

- El tamaño de partícula del aluminio no tiene efectos de importancia sobre las esponjas finales. Sin embargo a menor tamaño de partícula de cloruro de sodio, disminuye la unión adecuada de las partículas durante la sinterización lo que provoca la destrucción de las esponjas al final del proceso. En contraste, mientras mayor es el tamaño de partícula, mejor es la integridad de las esponjas finales.
- La fracción en peso de aluminio afecta la porosidad y resistencia de las estructuras, siendo la más adecuada aquellas esponjas que poseen un valor de 0.55, ya que la estructura final posee perfiles homogéneos que impiden los caminos preferenciales durante la reacción.
- A mayor presión de compactación se encuentra una menor cantidad de aire atrapado en la preforma lo que produce menor cantidad de alúmina en la superficie favoreciendo la integridad de las esponjas finales.
- A medida que aumenta el tiempo y temperatura de sinterización, la morfología de la alúmina superficial pasa de ser una delgada capa, a una alúmina tipo *whiskers* que es deseada por favorecer un mejor anclaje al catalizador.
- La oxidación térmica favorece la formación de alúmina cuando es realizada a un tiempo de 2 h, pero a tiempos superiores, se observa una separación de fases entre la alúmina y la matriz de aluminio, producto del agotamiento de este último.
- El análisis de fisisorción de N₂ mostró isothermas tipo IV para todas las condiciones de síntesis, este tipo de gráficas son características de materiales mesoporosos con un lazo de histéresis H2 característica de aglomerados esféricos de partículas.

- Las esponjas metálicas obtenidas presentan porosidades superiores al 60%, lo que entra dentro de las condiciones esperadas para las estructuras sintetizadas por el proceso SDP.
- El *slurry* más adecuado para el recubrimiento catalítico de las esponjas metálicas, fue aquel que presentó una viscosidad de 4.95 cP, pH 3-4 y compuesto por 78% de agua desionizada, 15% NYACOL AL20 (aglutinante) y 7% del material catalítico (12% MoO₃/Al₂O₃).
- Las esponjas de aluminio poseen un alto grado de adherencia, obteniendo valores mayores al 80% en la mayoría de los casos.
- Las deposiciones múltiples favorecen el porcentaje de adherencia de las estructuras.
- En función a los parámetros analizados, se selecciona a las esponjas metálicas sintetizadas con fracción en peso de aluminio (0.55), presión de compactación (25 MPa), sinterizadas (650°C/8 h) con una porosidad de 73.6%, una resistencia mecánica de 6.23 MPa, densidad relativa de 0.5, y un área superficial de 11 m²/g como las más favorables para ser utilizadas como soporte catalítico.

RECOMENDACIONES

A continuación se presentan algunas recomendaciones para una posible continuación del tema desarrollado en este Trabajo Especial de Grado.

- Dar forma esférica a las partículas de NaCl para aumentar la resistencia mecánica de las estructuras finales.
- Determinar la caída de presión de las esponjas metálicas en un sistema dinámico.
- Realizar la caracterización de las esponjas metálicas recubiertas utilizando la técnica MEB para estudiar la capa de material catalítico obtenido.
- Realizar un estudio de incorporación de componentes al *slurry* catalítico como otros para mejorar los niveles de carga de material retenido y grado de adherencia, como por ejemplo con la incorporación de cerio [González, 2005].
- Evaluar el uso de otros agentes aglutinantes y estabilizantes sobre la viscosidad del *slurry* catalítico.
- Evaluar el uso de otro tipo de metales como materia prima para la síntesis de las esponjas, a fin de determinar su aplicación en procesos de mayor temperatura.
- Realizar una evaluación catalítica de las esponjas metálicas, para determinar el aporte del catalizador estructurado en una reacción de importación comercial, como por ejemplo, en la hidrosulfuración con tiofeno.

BIBLIOGRAFÍA

Addiego, W.P., Liu, W., Borger, T., (2001), *Iron oxide-based honeycomb catalysts for the dehydrogenation of ethyl benzene to styrene*, Catalysis Today, 69 (1-4) 25-31.

Allen, B.C., Mote, M.W., Sabroff, A.M., (1963), *Method of making foamed metal*, United State Patent 3,087,807.

Almeida, L.C., Echave, F.J., Sanz, O., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., Montes, M., (2010), *Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors*, 10th International Symposium Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. 25-33.

Askeland, D., (1998), *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Tercera Edición, International Thompson Editores.

ASTM, *Standard test method for shear strength of plastics by punch tool*, ASTM D-732, consultado: 2 de agosto of 2011, <http://www.astm.org/Standards/D732.htm>

Banhart, J., (2001), *Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams*, Progress in Materials Science, 46(6) 559-632.

Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., (1951), *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, Journal of American Chemical Society, 73(1) 373-380.

Brunauer, S., Deming, L.S, Deming, W.E, Teller, E., (1940), *On a theory of the Van der Walls adsorption of gases*, Journal of American Chemical Society, 62(7) 1723-1732.

Burgos, N., Paulis, M., Gil, A., Montes, M., (2000), *New alumina/aluminium monoliths for the catalytic elimination of VOCs*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130, 593-598.

Burgos, N., Paulis, M., Montes, M., (2001), *Dispositivos catalíticos sobre monolitos metálicos*, Red Temática Programa Ciencia y Tecnología para el Desarrollo.

Campbell, L.E., (1993), *Catalysts for production of nitric acid by oxidation of ammonia*, US Patent 5,256,387.

Chou, K.S., Song, M.A., (2002), *A novel method for making open-cell aluminum foams with soft ceramic ball*, *Scripta Materialia*, 46(5) 379-382.

Costa, J., Cervera, S., Cunill, F., Esplugas, S., Mata, J., (1998), *Curso de ingeniería química*, Editorial Reverté.

Fernández, P., Cruz, L.J., Coletto J., (2008), *Procesos de fabricación de metales celulares. Parte I: procesos por vía líquida*, *Revista de Metalurgia*, 44(6) 540-555.

Fernández, P., Cruz, L.J., Coletto J., (2009), *Procesos de fabricación de metales celulares. Parte II: procesos por vía sólida, deposición de otros metales y otros procesos*, *Revista de Metalurgia*, 45(2) 124-142.

Fogler, S., (2001), *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, Tercera Edición, Editorial Prentice Hall.

Fuentes, S., Díaz, G., (1998), *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?*, Fondo Cultural Económico, S.A.

Gates, B., Katzer, J., Shuit, G., (1979), *Chemistry of catalytic processes*, Editorial McGraw-Hill.

Giani, L., Groppi, G., Tronconi, E., (2005), *Heat transfer characterization of metallic foam*, Industrial and Engineering Chemistry, 44(24) 9078-9085.

Gibson, L.J., Ashby, M.F., (1997), *Cellular Solids*, Cambridge University Press.

González, O., (2005), *Síntesis y caracterización de catalizadores de oxidación en forma de polvos y estructuras a base de Co-Ni soportados sobre una sílice mesoporosa*, Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Gutiérrez-Vázquez, J.A., Oñoto, J., (2008), *Espumas de aluminio: fabricación, propiedades y aplicaciones*, Revista de metalurgia, 44(5) 457-476.

Hardy, P.W., Peisker, G.W., (1967), *Method of producing a lightweight foamed metal*, United State Patent, 3,300, 296.

Hickman, D.A., Schmidt, L.D., (1992), *The role of boundary layer mass in partial oxidation selectivity*, Journal of Catalysis, 136(2) 300-308.

James, T., (1992), *Principles of catalyst development*, New York and London: Plenum-Press.

Jiang, B., Zhao, N.Q., Shi, C.S., Du, X.W., Li, J.J., Man, H.C., (2005), *A novel method for making open cell aluminum foams by powder sintering process*, Materials Letters, 59(26) 3333-3336.

Lecloux, A.J., (1981), *Texture of catalysts*, en Catalysis science and technology, editores Anderson, J.R., Boudart, M., (2) 171Springer-Verlag.

Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., (1998), *Surface area and pore texture of catalysts*, *Catalysis Today*, 41(1-3) 207-219.

Levenspiel, O., (2007), *Ingeniería de las reacciones químicas*, Tercera edición, Editorial Limusa Wiley.

Lumley, R.N., Sercombe, T.B., Schaffer, G.B., (1999), *Surface oxide and the role of magnesium during the sintering of aluminum*, *Metallurgical and Materials Transaction A* 30(2) 457-463.

Macías, M.J., Ancheyta J., (2004), *Simulation of an isothermal hydrodesulfurization small reactor with different catalyst particle shape*, *Catalysis Today*, 98(1-2) 243-252.

Meille, V., (2006), *Review on methods to deposit catalyst on structured surfaces*, *Applied Catalysis A*, 315, 1-17.

Meyer, H.K., Lorenz, P., Böhl-Kuhn, B., Kobles, P., (1994), *Porous solids and their characterization method of investigation and application*, *Crystal Research and Technology*, 29(7) 903-930.

Perry, R., (1997), *Manual del ingeniero químico*, Sexta Edición, Editorial McGraw-Hill.

Pestryakov, A.N., Lunin, V.V., Devochkin, A.N., Petrov, L.A., Bogdanchikova, N.E., Petranovskii, V.P., (2002), *Selective oxidation of alcohols over foam-metal catalysts*, *Applied Catalysis A*, 227(1-2) 125-130.

Pestryakov, A.N., Yurchenko, E.N., Feofilov, A.E., (1996), *Foam-metal catalysts for purification of waste gases and neutralization of automotive emissions*, *Catalysis Today*, 29(1-4) 67-70.

Pint, B., Walker, L., Wright, I., (2004), *Characterization of the breakaway Al content in alumina-forming alloys*, *Materials at High Temperatures*, 21(3) 175-185

Podyacheva, O.Yu., Ketov, A.A., Ismagilov, Z.R., Ushakov, V.A., Bos, A., Veringa, H.J., (1997), *Metal foams supported perovskite catalysts*, *Reaction Kinetics and Catalysis Letter* 60(2) 243-250.

Power Diffraction File, ICDD, Newtown Square, PA, (1995).

Romo, L., Criollo, R., (1989), *Catálisis Heterogénea*, Editorial Universitaria.

Sanz, O., Echave, F.J., Sánchez, M., Monzon, A., Montes, M., (2008), *Aluminium foams as structured supports for volatile organic compounds (VOCs) oxidation*, *Applied Catalysis A*, 340(1) 125-132.

Skoog, D., West, D., (2005), *Fundamentos de química analítica*, Cengage Learning Editores.

Sosnick, B., (1948), *Process for marking foamlike mass of metal*, United State Patent, 2,434,775.

Sun, D.X., Zhao, Y.Y., (2005), *Phase changes in sintering of Al/Mg/NaCl compacts for manufacturing Al foams by sintering and dissolution process*, *Materials Letters*, 59(1) 6-10.

Tanaka, K., Nagasawa, M., Kasuga, Y., Sakamura, H., Takuma, Y., Iwatani, K., (1999), *Highly selective hydrogenation of 2-chloro-5-cyanopyridine with an improved sponge nickel catalyst*, *Tetrahedron Letters*, 40(32) 5885-5888.

- Voecks, G.E., (1998), *Structured catalysts and reactors*, Marcel Dekker Inc.
- Wang, Y., Tonkovich, A.L.Y., (2009), *Catalysts, reactors and methods of producing hydrogen via the water-gas shift reaction*, US Patent 7,488,360 B2.
- Wen, C.E., Mabuchi, M., Yamada, Y., Shimojima, K., Chino, Y., Hosokawa, H., Asahina, T., (2003), *Processing of fine-grained aluminum foam by spark plasma sintering*, Journal of Materials Science Letters, 22(20).1407-1409.
- Zhao, S., Zhang, J., Weng, D., Wu, X., (2003), *A method to form well-adhered γ - Al_2O_3 layers on FeCrAl metallic supports*, Surface and Coating Technology, 167(1) 97-105.
- Zhao, Y.Y., Han, F., Fung, T., (2004), *Optimization of compaction and liquid-state sintering in sintering and dissolution process for manufacturing Al foams*, Materials Science and Engineering A, 364(1-2) 117-125.
- Zhao, Y.Y., Sun, D.X., (2001), *A novel sintering-dissolution process for manufacturing Al foams*, Scripta Materialia, 44(1) 105-110.
- Zhou, J., (2007), Porous metallic materials, In: "Advanced structural materials: Properties, design optimization, and applications", edited by Soboyejo, W.O., Srivatsan, T.S., CRC Press, New Jersey.

APÉNDICES

APÉNDICE A. CÁLCULO DE LA DENSIDAD RELATIVA DE ESPONJAS DE ALUMINIO

Haciendo uso de la Ecuación 2, mostrada en el CAPÍTULO III, se puede determinar la densidad relativa de la esponja. Para f_{Al} 0.55 y sabiendo que $\rho_{NaCl}=2.17 \text{ Kg/m}^3$ y $\rho_{Al}=2.70\text{Kg/m}^3$ se obtiene:

$$\rho_r = \frac{(0.55 \cdot 2.17 \text{ Kg/m}^3)}{(0.55 \cdot 2.17 \text{ Kg/m}^3) + (1 - 0.55)2.70\text{Kg/m}^3} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$\rho_r = 0.50$$

Tabla 12. Densidades relativas para distintas fracciones en peso de aluminio

f_{Al}	f_{NaCl}	ρ_r
0.35	0.65	0.30
0.40	0.60	0.35
0.45	0.55	0.40
0.50	0.50	0.45
0.55	0.45	0.50

APÉNDICE B. CÁLCULO DE POROSIMETRÍA POR INTRUSIÓN DE HELIO

Para determinar la porosidad de las esponjas metálica se puede calcular a partir de la siguiente ecuación.

$$\emptyset = \frac{V_{p_{real}}}{V_m} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde:

\emptyset : porosidad de la muestra (%)

$V_{p_{real}}$: Volumen poroso de la muestra (cm^3)

V_m : Volumen de la muestra a analizar (cm^3)

Sin embargo para esto, fue necesario realizar una serie de cálculos previos que se muestran a continuación.

1. Se calcula del volumen de la muestra de referencia utilizando

$$V_m = \pi \cdot \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2 \cdot \epsilon \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde:

Φ : diámetro de la muestra (cm)

ϵ : espesor de la muestra (cm)

$$V_m = \pi \cdot \left(\frac{2.545 \text{ cm}}{2}\right)^2 \cdot 1.125 \text{ cm}$$

$$V_m = 0.64 \text{ cm}^3$$

2. Se calcula el volumen poroso medido conociendo el volumen poroso de la muestra medido por el equipo y el volumen de la referencia medido por el equipo, a partir de:

$$Vp_m = Vp_{muestra} - Vp_{referencia} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde:

Vp_m : volumen poroso medido (cm^3)

$Vp_{muestra}$: volumen poroso de la muestra medido por el equipo (cm^3)

$Vp_{referencia}$: volumen poroso de la referencia medido por el equipo (cm^3)

$$Vp_m = 11.68 - 4.25$$

$$Vp_m = 7.43 \text{ cm}^3$$

3. Se calcula el volumen poroso real de la muestra a analizar, haciendo uso de la curva de calibración del equipo definida como:

$$V'_{real} = 1.0037 \cdot Vp_m - 4.0229 \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Donde:

V'_{real} : volumen poroso real de la muestra (cm^3)

$$V'_{real} = 1.0037 \cdot 7.43 - 4.0229$$

$$V'_{real} = 3.43 \text{ cm}^3$$

4. Se calcula el volumen poroso de la muestra, utilizando:

$$Vp_{real} = V'_{real} - (V_r - V_m) \quad \text{(Ecuación 7)}$$

Donde:

V_r : volumen de referencia (cm^3)

$$Vp_{real} = 3.43 \text{ cm}^3 - (3.572 - 0.64) \text{ cm}^3$$

$$Vp_{real} = 0.49 \text{ cm}^3$$

Con los resultados anteriores y la Ecuación 3, se determina la porosidad de la muestra:

$$\emptyset = \frac{0.49}{0.64} \cdot 100$$

$$\emptyset = 76.6 \%$$

Tabla 13. Porosidad de algunas esponjas metálicas con y sin recubrimiento catalítico

^(A) Condiciones de síntesis	^(B) Φ_S (%)	^(C) Φ_R (%)	^(D) Φ_{DR} (%)	
640°C/2 h	Sin oxidación térmica	78.3	75.6	72.4
640°C/6 h	Sin oxidación térmica	75.9	74.1	67.5
640°C/8h	Sin oxidación térmica	75.1	71.2	64.2
	Con oxidación térmicas 2 h	74.6	70.1	60.9
	Con oxidación térmicas 4 h	76.1	75.5	64.2

^(A) 150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa; ^(B) Φ_S : porosidad de estructuras sin recubrimiento catalítico; ^(C) Φ_R : porosidad de estructuras con un solo recubrimiento catalítico; ^(D) Φ_{DR} : porosidad de estructuras con doble recubrimiento catalítico.

APÉNDICE C. CÁLCULO DE ADHERENCIA DEL RECUBRIMIENTO CATALITICO

Para determinar el porcentaje de adherencia, se puede utilizar la siguiente ecuación:

$$\%Adh = 100 - \%perdido \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde:

%Adh: porcentaje de adherencia de las esponjas metálicas (%)

%perdido: porcentaje de masa perdido en el baño de ultrasonido (%)

Mientras que:

$$\%perdido = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde :

m_i : masa inicial de la muestra antes del baño de ultrasonido (g)

m_f : masa final de la muestra luego del baño de ultrasonido (g)

Entonces,

$$\%perdido = \frac{0.7428 - 0.7223}{0.7428} \cdot 100$$

$$\%perdido = 2.8 \%$$

Por tanto,

$$\%Adh = 100 - 2.8 \%$$

$$\%Adh = 97.2 \%$$

Tabla 14. Adherencia para esponjas de aluminio sin recubrimiento catalítico

^(A) Condiciones de síntesis	Masa inicial (g)	% Perdido	%Adherencia
640°C/2 h Sin oxidación térmica	0.7428	2.8	97.2
640°C/6 h Sin oxidación térmica	0.7618	1.6	98.4
640°C/8h Sin oxidación térmica	0.7535	1.7	98.3
Con oxidación térmicas 2 h	0.7673	1.7	98.3
Con oxidación térmicas 4 h	0.7638	2.4	97.6

^(A) 150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa

Tabla 15. Adherencia de esponjas de aluminio con un solo recubrimiento catalítico

(A) Condiciones de síntesis		Masa inicial (g)	% Perdido	% Adherencia
650°C/2 h	Sin oxidación térmica	0.9223	32.3	67.7
650°C/6 h	Sin oxidación térmica	0.9120	26.3	73.7
650°C/8h	Sin oxidación térmica	0.9133	11.1	88.9
	Con oxidación térmicas 2 h	0.9240	8.5	91.5
	Con oxidación térmicas 4 h	0.9036	14.3	85.7

(A) 150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa

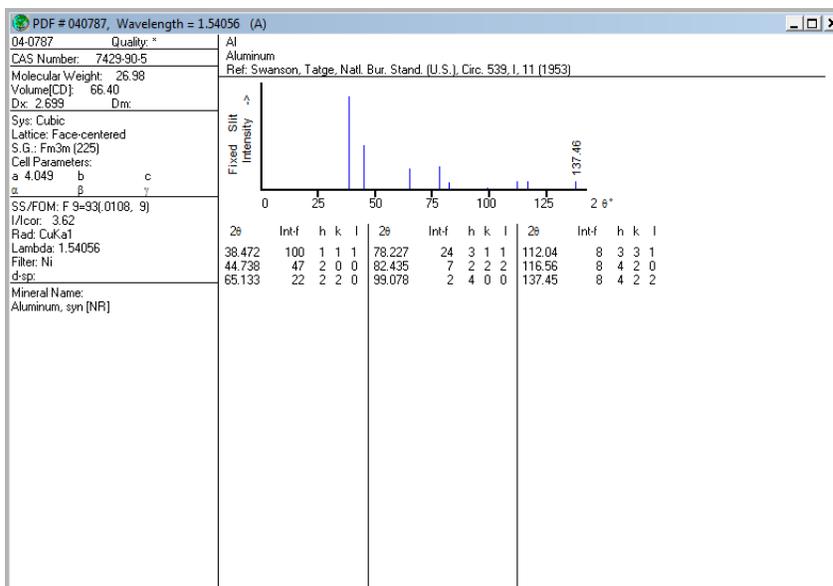
Tabla 16. Adherencia para esponjas de aluminio con doble recubrimiento catalítico

(A) Condiciones de síntesis		Masa inicial (g)	% Perdido	% Adherencia
640°C/2 h	Sin oxidación térmica	0.9822	26.6	73.4
640°C/6 h	Sin oxidación térmica	0.9714	22.3	77.7
640°C/8h	Sin oxidación térmica	0.9848	5.3	94.7
	Con oxidación térmicas 2 h	0.9073	4.6	95.4
	Con oxidación térmicas 4 h	0.9727	16.9	83.1

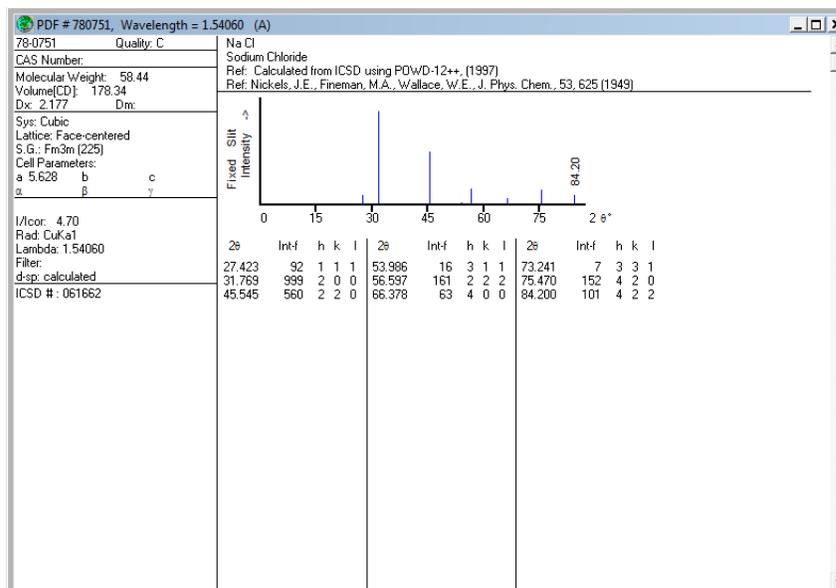
(A) 150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa

APÉNDICE D. TARJETAS PDF PARA LA IDENTIFICACION DE FASES EN PATRONES DE DRX

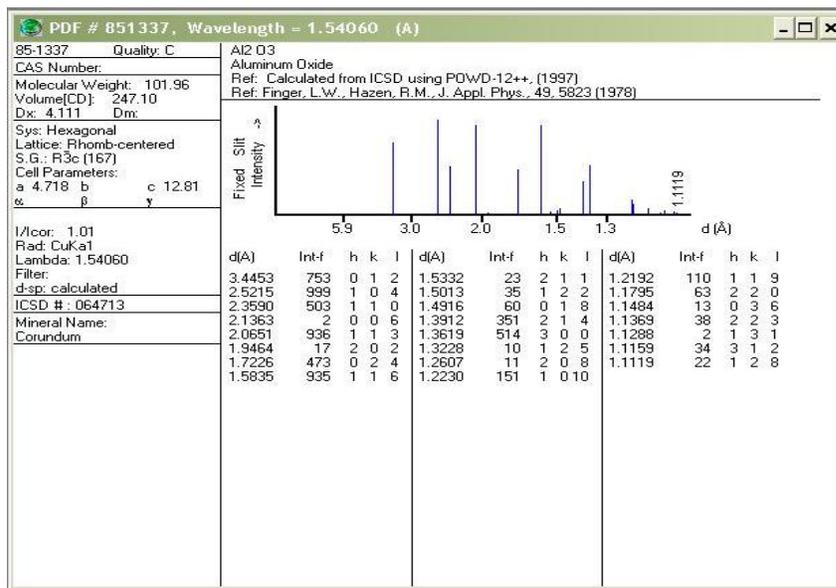
Apéndice D1. Tarjeta PDF # 04-0787 (Al, Aluminum Powder)



Apéndice D2. Tarjeta PDF # 78-0751 (NaCl, Sodium Chloride)



Apéndice D3. Tarjeta PDF # 85-1337 (Al₂O₃, Aluminum Oxide)



APÉNDICE E. RESISTENCIA MECÁNICA DE ESPONJAS METÁLICAS

Tabla 17. Resistencia mecánica de algunas esponjas de aluminio

^(A) Condiciones de síntesis		^(B) R_m (MPa)
640°C/2 h	Sin oxidación térmica	2.49
640°C/6 h	Sin oxidación térmica	3.74
640°C/8h	Sin oxidación térmica	4.98
	Con oxidación térmicas 2 h	4.98
	Con oxidación térmicas 4 h	2.49

^(A) 150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa; ^(B)

APÉNDICE F. ANÁLISIS TEXTURAL DE ALGUNAS ESPONJAS DE ALUMINIO

Tabla 18. Algunas propiedades texturales de las esponjas de aluminio

^(A) Condiciones de síntesis		^(B) S_{BET} (m²/g)	^(C) V_p (cm³/g)	^(D) D_p (nm)
640°C/2h	Sin oxidación térmica a 15 MPa	6	0.03	212
	Sin oxidación térmica a 20 MPa	8	0.04	184
	Sin oxidación térmica a 25 MPa	8	0.05	270
640°C/6h	Sin oxidación térmica a 25 MPa	9	0.03	149
	Sin oxidación térmica a 25 MPa	10	0.01	149
	Con oxidación térmicas 2 h a 25 MPa	13	0.03	100
640°C/8h	Con oxidación térmicas 4 h a 25 MPa	6	0.03	228
	Sin oxidación térmica a 25 MPa	16	0.04	97
650°C/2h	Sin oxidación térmica a 25 MPa	8	0.03	155
	Sin oxidación térmica a 25 MPa	11	0.05	16
	Con oxidación térmicas 2 h a 25 MPa	12	0.06	15
650°C/8h	Con oxidación térmicas 4 h a 25 MPa	10	0.02	6

^(A) 150-212 μm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa; ^(B) Área superficial (S_{BET}) determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller; ^(C) Volumen de poro (V_p) determinado por la fisisorción de N₂ a una presión relativa de 0.98; ^(D) Diámetro promedio de poros (D_p)

APÉNDICE G. ISOTERMAS DE FISISORCIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE POROS

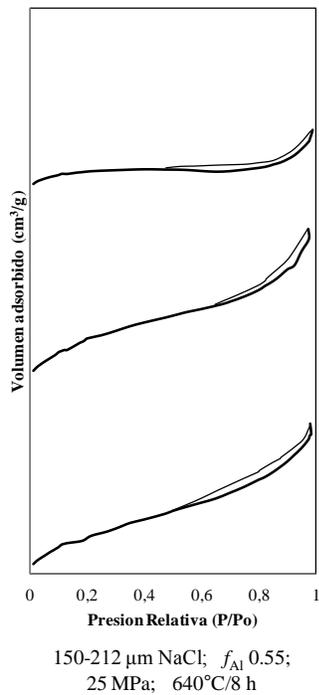


Figura 36. Isotermas de fisisorción de esponjas de aluminio

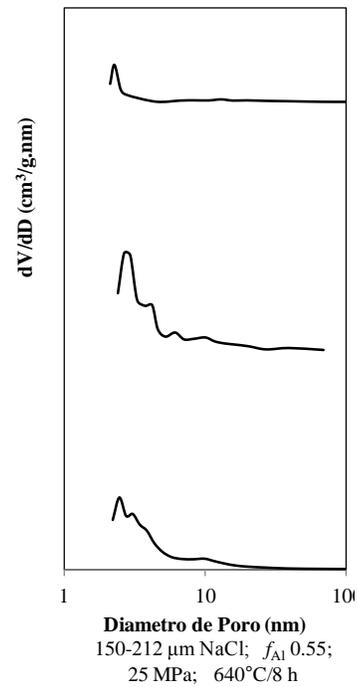


Figura 37. Distribución de tamaño de poro por BJH de algunas esponjas de aluminio

(A) 650°C/8h (B) 650°C/8h con oxidación térmica por 2h (C) 650°C/8h con oxidación térmica por 4h

**APÉNDICE H. MANUAL TECNICO PARA LA ELABORACION DE ESPONJAS
DE ALUMINIO COMO POSIBLE SOPORTE DE CATALIZADORES**