

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA

**CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO Y DISEÑO DE MATERIALES
ADSORBENTES A SER UTILIZADOS EN LA PURIFICACION Y
ESTERILIZACIÓN DE AGUAS PARA CONSUMO HUMANO.**

Tesis Doctoral presentada por la Lic.
Angela B. Sifontes ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela para
optar al título de Doctor en Ciencias de
la Ingeniería.

Tutor: Dr. Luis Melo Herrera

Caracas, octubre 2009



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO.

VEREDICTO

Quienes suscriben, Miembros del Jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ingeniería y por el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar la Tesis Doctoral, presentado por la Licenciada **Ángela Beatriz Sifontes Palomo**, portadora de la Cédula de Identidad No 9.968.970, bajo el título, **"CONTRIBUCION AL ESTUDIO Y DISEÑO DE MATERIALES ADSORBENTES A SER UTILIZADOS EN LA PURIFICACION Y ESTERILIZACION DE AGUAS PARA EL CONSUMO HUMANO"**, a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al título de Doctor en Ciencias de la Ingeniería, dejan constancia de los siguiente:

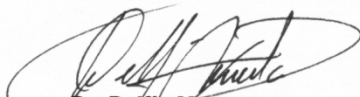
1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los Miembros del Jurado, éste fijó el día 14 de Diciembre de 2009, para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en la Auleta de Postgrado de la Facultad de Ingeniería de la UCV, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el Jurado; todo conforme a lo dispuesto en los Artículos 45, 49, 50, 51 y 52 del Reglamento de Estudios de Postgrado.

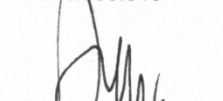
2.- Finalizada la defensa pública del trabajo, el Jurado decidió **Aprobarlo**, por considerar, sin hacerse solidario de las ideas expuestas por el autor, que **se ajusta** a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

Para otorgar este veredicto, el Jurado estimó que la obra examinada representa una contribución importante en el estudio y diseño de materiales adsorbentes a ser utilizados en la purificación y esterilización de aguas para el consumo humano, lo cual involucró la caracterización de los citados materiales mediante una serie de técnicas de análisis, tales como: Difracción de Rayos X, Adsorción física de nitrógeno, Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión, Termogravimetría, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, Resonancia Magnética Nuclear. Igualmente, los materiales sintetizados fueron evaluados en la depuración de contaminantes (Fenoles) y como bactericida en muestras de agua. En este sentido, consideramos que esta investigación presenta un enfoque novedoso dentro del área de los fenómenos de superficies.

Asimismo, dado que la opinión del jurado Examinador de la Tesis es que se trata de un trabajo del cual se han hecho presentaciones en congresos internacionales y publicaciones en revistas nacionales e internacionales de alta circulación e impacto, lo que demuestra que los resultados son de excepcional calidad que pudieran conllevar a la fabricación de filtros para la depuración de aguas para el consumo humano, es por ello que de acuerdo al artículo 52 de las normas de trabajos de Grado y Tesis Doctorales de la UCV, se recomienda el otorgamiento de una **Mención Honorífica**.

En fe de lo cual se levanta la presente Acta, a los 14 días del mes de Diciembre de 2009, dejándose también constancia de que, conforme a lo dispuesto en la normativa jurídica vigente actuó como Coordinador del Jurado el **Doctor Luis Melo Herrera**.


Dr. Delfín Moronta
Fac. Ciencias UCV
C.I: 1.755.919


Dr. Amado Quintero
Fac. Ingeniería UCV
C.I: 12.174.918


Dra. Virginia Sazo
Fac. Ciencias UCV
C.I: 14.202.070


Dr. Roger Solano
Fac. Ingeniería LUZ
C.I: 11.393.343


Dr. Luis Melo Herrera
Fac. Ingeniería UCV
Coordinador-Tutor
C.I: 3.640.684

Agradecimientos

Expreso mi agradecimiento a la Facultad de Ingeniería, al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas y la Universidad del Zulia, organismos que me brindaron la oportunidad de tomar los cursos de postgrado y realizar la investigación para la tesis doctoral, y al Fondo Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación (*Fonacit*), organismo que ha financiado mis estudios de postgrado; al Postgrado de la Facultad de Ingeniería y el Comité Académico del Doctorado Individualizado por la oportunidad que me brindaron, gracias por guiarme y apoyarme en mis estudios doctorales. Así mismo, agradezco a mi tutor Prof. Luis Melo por ser un gran consejero y guía, por transmitirme sus conocimientos, por ser honesto, justo y sobretodo docente; a mi comité doctoral: Dr. Joaquín Brito y Dra. Nereida Carrión por su valiosa ayuda, asesoría y apoyo en el trabajo, por ser mi fortaleza, por el aprendizaje recibido; al jurado evaluador Prof. Virginia Sazo, Prof. Roger Solano, Prof. Amado Quintero y el Prof. Delfín Moronta por sus recomendaciones; a mis estudiantes de pregrado, hoy ingenieros, Frank Fajardo, Mariánis Urbina, Gabriela Fragachán, José Antonio Calderón, Juan José Mendes y Carlos Maza por su contribución a la realización de las experiencias de este trabajo; al Centro de Microscopía electrónica de la Escuela de Metalurgia (Gelin y Samuel) por su valiosa colaboración; a Alberto Fuentes y Alberto Albornoz por su contribución en la realización de los estudios por espectroscopía infrarroja y XPS; a la Sra. Petra Hernández por sus sabias y oportunas recomendaciones en el análisis termogravimétrico; a mi amiga, comadre, y colega Marta Mediavilla, por la paciencia, la dedicación y su gran contribución a la realización de este trabajo; a mi compadre Gustavo Landaeta por el apoyo incondicional y su asesoramiento en más de una oportunidad; a mis amigos que fueron apoyo en estos años que duró la realización de este trabajo: América Toro, Adriana Giuliente, Jorge García, Carmen Albornoz, Laurie Fajardo, Adriana Alonso, Adriana Soler, Dayaeth Alfonso; a Esteban, a Julia y Olivia; agradezco al Laboratorio de Técnicas Nucleares (LATNI), por brindarme el apoyo y un espacio en la Facultad de Ingeniería; a la Prof. María Virginia Najul por sus recomendaciones y ayuda; a Tamara Zoltan por su calidad humana y disposición; a la Profesora Miriam Carmona por su apoyo; a Fabiola Espinoza y Yuraima Ollarves (*Fonacit*) por darme fortaleza para continuar; al personal del Postgrado de la Facultad de Ingeniería: Yureima, Ana y María Helena por la atención, por calmar las angustias; al Laboratorio de Refinación y Petroquímica por la disposición de los equipos; a la

Escuela de Ingeniería Química por permitirme ser directora de tesis de sus estudiantes; al Prof. Gustavo Pérez por su valiosa colaboración en el análisis químico; al Instituto de Cirugía Experimental por la infraestructura para la realización de muchas de las experiencias en la preparación de los bactericidas; agradezco a mis padres y mis hijos: Karla y Tomás, por sobrellevar la tensión doctoral, con tanta paciencia; para aquellos que fueron apoyo y ya no están, al profesor Gregori Colomine, gracias y finalmente a todos mis amigos del más allá.

RESUMEN

El presente estudio es un aporte al campo de la preparación de alúminas y espumas cerámicas, para su utilización como materiales adsorbentes en medios acuosos. Se encontró que la síntesis de alúminas empleando diferentes carbohidratos como templantes, permite la formación de sólidos de alta área superficial y porosidad. La obtención de estos materiales no fue restrictiva a la utilización de precursores de tipo alcoxo, logrando sintetizarlas con un hidróxido de aluminio de tipo pseudoboehmita, conservando sus características físicas.

Se elaboraron espumas cerámicas con los materiales sintetizados empleando el método de la réplica de la esponja de poliuretano. Los estructurados mostraron fuerza mecánica del orden de los 315 kPa , alta área superficial ($\sim 180\text{ m}^2/\text{g}$) y porosidad (67%), propiedades que facilitaron su posterior funcionalización con moléculas de surfactantes, permitiendo obtener un soporte con una elevada capacidad de adsorción hacia compuestos fenólicos.

Finalmente, considerando que las alúminas también han sido utilizadas en biocatálisis como soportes para materiales con probada actividad microbicida, se diseñó un material inorgánico antibacterial para su aplicación en la esterilización de aguas de consumo humano. De acuerdo con esto, se realizó un estudio sobre la síntesis de sólidos soportados $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a los cuales se les evaluó su actividad antibacterial.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
Referencias bibliográficas.....	4
CAPÍTULO I.....	6
I.- Planteamiento del problema.....	7
I.1.-Introducción.....	9
I.1.-Hidróxidos, oxihidróxidos de aluminio y alúminas de transición.....	10
I.1.1.- Clasificación y nomenclatura de las alúminas.....	10
I.1.2.- Propiedades físicas y químicas de las alúminas. Superficie de la alúmina....	14
I.1.3.- Boehmita: estructura, propiedades y síntesis.....	15
I.1.4- Síntesis de γ - alúminas mesopórosas.....	16
I.1.6.- Síntesis por microondas.....	20
I.2.- Parte Experimental.....	24
I.2.1.- Metodologías de síntesis y materiales.....	24
I.2.1.1.- Estudio del efecto del tipo de secado.....	25
I.2.1.2.- Estudio del efecto del tipo de calcinado.....	25
I.2.2.- Técnicas de caracterización.....	26
I.2.2.1.- Difracción de Rayos X (DRX).....	25
I.2.2.2.-Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.....	27
I.2.2.3.-Análisis Térmico (AT).....	29
1.2.2.3.1.- Análisis Termogravimétrico (ATG).....	29
I.2.2.4.- Análisis morfológico: Microscopía Electrónica de Barrido	32
I.2.2.5.- Análisis textural.....	32
I.2.2.5.1.-Adsorción física de nitrógeno y la determinación de las áreas específicas por el método Brunauer, Emmet y Teller (BET).....	32
I.2.2.5.1.1.- Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.....	32
I.2.2.5.1.2.-Tipos de Isotermas de Adsorción.....	37
I.2.2.5.1.3.- Isotermas tipo IV, el fenómeno de condensación capilar y la formación de la histéresis.....	38

I.2.2.5.1.4.- Histéresis asociada con la forma del poro.....	40
I.2.2.5.1.5.- Estimación de la superficie específica, S_{BET}	41
I.2.2.5.1.6.-Expresión polinomial del espesor estadístico t vs el logaritmo de la presión relativa.....	47
I.2.2.5.1.7.-Determinación de mesoporosidad: isoterma de alta resolución.....	48
I.2.2.5.1.8.- Ventajas y desventajas del empleo de la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno.....	51
I.2.2.6.-Resonancia magnética nuclear de sólidos.....	51
I.3.- Discusión de resultados	54
I.3.1.- Estudios sobre la variación de la fuente de aluminio en la preparación de alúminas de transición de alta área superficial y porosidad.....	54
I.3.1.1.- Caracterización de los hidróxidos de aluminio empleados como precursores.....	54
I.3.1.1.1.-Boehmita.....	54
I.3.1.1.1.1.- Estudios de difracción de rayos X.....	54
I.3.1.1.1.2.- Análisis termogravimétrico.....	55
I.3.1.1.2.-Pseudoboehmita.....	57
I.3.1.1.2.1.- Estudios de difracción de rayos X	57
I.3.1.2.1.2.- Análisis termogravimétrico.....	58
I.3.1.2.- Caracterización de las alúminas.....	59
I.3.1.2.1.- Estudios de difracción de rayos X y resonancia magnética de sólidos.....	59
I.3.1.2.1.1.-Alúmina sintetizada con isopropóxido de aluminio como precursor.....	60
I.3.1.2.1.2.-Alúmina sintetizada con boehmita como precursor.....	61
I.3.1.2.1.3.-Alúmina sintetizada con pseudoboehmita como precursor.....	63
I.3.1.2.2.-Estudios por adsorción física de N_2.....	64
I.3.1.2.2.1.- Caracterización de las alúminas preparadas empleando isopropóxido de aluminio como precursor.....	64
I.3.1.2.2.2.- Caracterización de las alúminas preparadas empleando boehmita (B) como precursor.....	65

I.3.1.2.2.3.- Caracterización de las alúminas preparadas empleando pseudoboehmita (PB) como precursor.....	68
I.3.1.2.2.4.- Comparación de las propiedades texturales de los sólidos sintetizados con los diferentes precursores (isopropóxido de aluminio, boehmita y pseudoboehmita).....	69
I.3.1.2.3.- Análisis mediante FTIR.....	72
I.3.1.2.3.1.- Descripción de las observaciones del espectro IR en la Zona I (400-1200cm ⁻¹).....	73
I.3.1.2.3.2.- Zona II (1300-2500cm ⁻¹).....	74
I.3.1.2.3.3.- Zona III (2800-4000cm ⁻¹).....	75
I.3.1.2.4.-Análisis termogravimétrico (TGA).....	75
I.3.1.2.5.-Estudio morfológico y textural (MEB).....	79
I.3.1.2.6.- Efecto de la glucosa en el medio de síntesis.....	83
I.3.2.- Estudios del efecto del tipo de carbohidrato en la preparación de alúminas de transición de alta área superficial y porosidad.....	86
I.3.2.1.- Estudios de difracción de rayos X.....	86
I.3.2.2.- Estudios de fisisorción de nitrógeno.....	86
I.3.2.3.- Análisis por espectroscopía infrarroja.....	92
I.3.2.4.-Análisis termogravimétrico (TGA).....	96
I.3.3.5.-Estudio morfológico (MEB).....	98
I.3.3.- Estudio del efecto del tratamiento de secado y calcinado en las propiedades texturales de γ-alúminas sintetizadas con glucosa como agente director.....	100
I.3.3.1.-Estudio del tratamiento de secado.....	101
I.3.3.1.1.-Difracción de rayos X.....	101
I.3.3.1.2.-Estudio morfológico de las alúminas sintetizadas.....	102
I.3.3.1.3.-Estudios de fisisorción de nitrógeno.....	103
I.3.3.2.-Estudio del tratamiento de calcinado.....	106
I.3.3.2.1.-Difracción de rayos X.....	106
I.3.3.2.2.-Estudio morfológico de las alúminas calcinadas.....	106
I.3.3.2.3.- Estudios de fisisorción de nitrógeno.....	107
I.4.-Conclusiones.....	110

I.5.- Referencias bibliográficas.....	112
CAPÍTULO II.....	118
II.1.1.- Planteamiento del Problema.....	118
II.1.2.- Introducción.....	120
II.1.2.1.-Preparación de espumas cerámicas.....	121
II.1.2.2.- Surfactantes (para la preparación de materiales adsorbentes).....	122
II.1.2.3.-Características del surfactante aniónico dodecil sulfato de sodio (SDS).....	123
II.1.2.4.- Concentración micelar crítica (CMC).....	124
II.1.2.5.-Adsorción de surfactantes en las interfases sólido/líquido.....	125
II.1.2.6.- Aplicación de los materiales adsorbentes modificados con surfactantes en la eliminación de contaminantes en aguas.....	127
II.2.- Parte Experimental.....	139
II.2.2.- Métodos.....	139
II.2.2.1.- Preparación del lodo para la impregnación de las estructuras de esponjas poliméricas.....	139
II.2.2.- Caracterización de las espumas de alúmina.....	140
II.2.3.- Funcionalización de la alúmina con SDS.....	143
II.2.3.1.- Medición de la concentración del surfactante en la solución por el método de azul de metileno.....	143
II.2.3.2.- Modificación de la alúmina comercial, en extrudado, polvo y espumas cerámicas; modificación de la alúmina sintetizada en polvo y espumas cerámicas....	144
II.2.3.3.- Determinación de la presencia de surfactante en los sólidos modificados.....	145
II.3.- Discusión de resultados.....	147
II.3.1.- Selección de la esponja polimérica.....	147
II.3.2.- Preparación de las esponjas cerámicas de γ -alúmina.....	153
II.3.2.1.- Resistencia mecánica de las espumas cerámicas.....	154
II.3.2.2.- Propiedades texturales de las espumas cerámicas de γ - Al_2O_3	155
II.3.2.3.- Medidas de porosidad de las espumas cerámicas.....	159

II.3.2.4.- Morfologías de las esponjas cerámicas de γ -alúmina.....	160
II.3.2.5.- Estudio de la caída de presión de las esponjas de alúmina.....	160
II.3.3. Preparación de la alúmina modificada con surfactante (AMS).....	163
II.3.3.1.- Estudio por espectroscopia infrarroja (FTIR).....	163
II.3.3.2. Estudios de adsorción del (SDS) sobre las alúminas modificadas con surfactante.....	
II.3.3.2.1.- Estudios de equilibrio para la adsorción del surfactante SDS sobre la alúmina comercial.....	167
II.3.3.2.2.-Estudios de Equilibrio para la adsorción de surfactante sobre la alúmina sintetizada.....	170
II.3.3.3.- Estudio del efecto del pH.....	173
II.3.3.4.- Estudio por espectroscopia infrarroja (FTIR), del surfactante SDS, y las alúminas modificadas con surfactante.....	175
II.3.4.- Adsorción de fenoles en aguas empleando las alúminas modificadas con surfactantes (AMS).....	174
II.4.- Conclusiones.....	178
II.5.- Referencias bibliográficas.....	179
CAPÍTULO III.....	184
III.1.1.- Planteamiento del problema.....	185
III.1.2.- Introducción y antecedentes; Partículas metálicas de tamaño nanométrico. Nanopartículas de plata.....	187
III.1.2.1.- Propiedades físicas de las nanopartículas de plata.....	189
III.1.2.3.-Propiedades químicas de las nanopartículas de plata.....	191
III.1.3.- Bacterias como indicadores de contaminación.	191
III.1.4.- Teoría de la desinfección del agua.....	192
III.1.4.1.- Tipos de remoción primaria en desinfección del agua.....	193
III.1.4.2.-Velocidad con la que se realiza la desinfección del agua.....	194
III.1.4.3.- Factores que influyen en la desinfección del agua.....	196
III.1.4.4.- Modos de desinfección del agua.....	198
III.2.- Parte experimental.....	202
III.2.1.- Preparación y caracterización de la suspensión de nanopartículas de plata.....	202

III.2.1.2.- Preparación de los sólidos soportados Ag/ γ -Al ₂ O ₃	203
III.2.1.3.- Caracterización de los sólidos soportados Ag/ γ -Al ₂ O ₃	203
III.2.1.4.- Determinación de la capacidad bactericida de los materiales preparados.....	204
III.2.1.5.- Simulación del proceso de desinfección mediante ensayos escala laboratorio.....	204
III.2.1.6.- Determinación de la capacidad bactericida de los soportes Ag/Al ₂ O ₃ en un sistema por carga, a escala de laboratorio.....	204
III.2.1.7.- Determinación del contenido de plata residual.....	206
III.3.-Discusión de resultados.	
III.3.1.- Preparación de la suspensión de nanopartículas de plata.....	207
III.3.1.1.- Efecto de la variación de la potencia del microondas.....	209
III.3.1.2.- Efecto de la ausencia de NaOH en el medio de síntesis.....	209
III.3.1.3.- Estudio del efecto de la concentración de AgNO ₃	210
III.3.1.4.- Estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	211
III.3.1.5.- Estudio por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	212
III.3.1.6.- Preparación de suspensiones de nanopartículas de plata con altas concentraciones de AgNO ₃	214
III.3.1.7.- Preparación de los sólidos soportados Ag/ γ -Al ₂ O ₃	216
III.3.1.8.- Análisis por Microscopia Electrónica -(EDX).....	219
III.3.1.9.- Análisis por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	222
III.3.1.10.- Selección del sólido soportado Ag/Al ₂ O ₃ a emplear en el proceso de desinfección. Resultados de la simulación del proceso de desinfección empleando Ag/Al ₂ O ₃ en sistemas por carga y continuo, mediante ensayos a escala laboratorio.....	223
III.3.1.11.- Nanopartículas de plata soportadas sobre γ -alúmina (polvo), en un sistema por carga, escala laboratorio.....	223
III.3.1.12.- Determinación del contenido de plata residual.....	225
III.4.- Conclusiones.....	226
II.5 Referencias Bibliográficas.....	227
CONCLUSIONES GENERALES.....	232

<i>Anexos.....</i>	<i>234</i>
---------------------------	-------------------

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación americana de las alúminas.....	10
Tabla 2. Clasificación de las alúminas según Haber.....	10
Tabla 3. Nomenclatura de los hidróxidos de aluminio.....	11
Tabla 4. Parámetros de la ecuación del espesor estadístico.....	48
Tabla 5. Términos relacionados con la porosidad.....	50
Tabla 6. Reflexiones del difractograma de boehmita.....	55
Tabla 7. Reflexiones del difractograma de pseudoboehmita.....	58
Tabla 8. Propiedades texturales de las alúminas preparadas por deshidratación de los hidróxidos a 600°C, (sin templante glucosa añadido).....	70
Tabla 9. Propiedades texturales de las alúminas preparadas a partir de boehmita y pseudoboehmita mediante tratamiento térmico y calcinación de 600 °C.....	71
Tabla 10. Tabla 10. Resumen de los resultados del análisis temogravimétrico (TG) efectuado a las muestras sintetizadas con las diferentes fuentes de aluminio.....	79
Tabla 11. Propiedades texturales de las muestras de γ -alúmina sintetizadas con los diferentes templantes.....	88
Tabla 12. Porosidades de las alúminas sintetizadas.....	89
Tabla 13. Análisis temogravimétrico de los complejos sintetizados con Isopropóxido de aluminio-glucosa (I-G), Isopropóxido de aluminio-lactosa (I-L), Isopropóxido de aluminio-almidón.....	97
Tabla 14. Propiedades texturales para las γ -alúminas sintetizadas, variando el método de síntesis.....	105
Tabla 15. Comparación de las propiedades texturales para las γ -alúminas sintetizadas, variando el tratamiento de calcinación	109

CAPÍTULO II

Tabla 1. Esponjas poliméricas empleadas en los estudios.....	138
Tabla 2. Resumen de las propiedades texturales de las alúminas de partida y las esponjas cerámicas.....	158

Tabla 3. Valores de los diferentes parámetros obtenidos de las isothermas de adsorción de Langmuir para las alúminas comercial y sintetizada.....	170
Tabla 4. Valores de los diferentes parámetros obtenidos de las isothermas de Langmuir para la alúmina sintetizada.....	176
Tabla 5. Capacidad de adsorción de los sólidos modificados.....	177

CAPÍTULO III

Tabla 1. Análisis químico elemental de la plata soportada sobre γ -alúmina.....	218
Tabla 2. Resultados de las de la simulación del proceso de desinfección en los soportes Ag/ γ -Al ₂ O ₃ (en polvo), en un sistema por carga, a escala laboratorio.....	224

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1.- Estructura a) gibbsita (los átomos de hidrógeno no son mostrados) y boehmita.....	12
Figura 2.- Estructura de alfa alúmina (α - Al_2O_3).....	13
Figura 3. Deshidratación de dos grupos de iones OH^- vecinos en la superficie de la alúmina.....	14
Figura 4. Propiedades de la superficie de la alúmina en función del pH.....	14
Figura 5. Estructura de la boehmita, (a) estructura de un octaedro, (b) estructura del grupo funcional, (c) estructura de una capa.....	15
Figura 6. Esquema de la oxidación de glucosa en presencia de ácido nítrico diluido...	19
Figura 7. Productos de oxidación de la glucosa.....	19
Figura 8. Esquema interno de un horno de microondas.....	21
Figura 9. Programa de temperatura empleado en la calcinación de las muestras.....	24
Figura 10. Principales tipos de curvas termogravimétricas.....	30
Figura 11. Comparación de curvas TG y DTG.....	31
Figura 12. Isotermas de adsorción, clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller	35.
Figura 13. Algunas de las Isotermas de la clasificación de Boer.....	36.
Figura 14. Los seis tipos de isotermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.....	37
Figura 15. Diagrama de un poro y fenómeno de condensación capilar.....	40
Figura 16. Nueva clasificación según IUPAC, para los ciclos de histéresis.....	41
Figura 17. Formación de muticapas sobre un sólido poroso.....	42
Figura 18. Representación de los datos experimentales de P/V_{ads} ($P-P_0$) frente a P/P_0	43
Figura 19. Cálculos del área BET a partir de la isoterma de adsorción.....	44

Figura 20. Ejemplo de una curva t-plot de una γ -alúmina.....	45
Figura 21. Isoterma de alta resolución para una muestra de γ -alúmina.....	49
Figura 22. Ejemplo de una curva de distribución de tamaño de poro.....	49
Figura 23. Patrón de difracción del hidróxido de aluminio asignado a la fase boehmita.....	54
Figura 24. Análisis termogravimétrico del precursor boehmita.....	56
Figura 25. Patrón de difracción del hidróxido de aluminio asignado a la fase pseudo-boehmita.....	58
Figura 26. Análisis termogravimétrico (ATG) del precursor pseudoboehmita.....	59
Figura 27. DRX de la alúmina preparada con isopropóxido de aluminio secada a 115 °C (a), alúmina calcinada a 600 °C (b) y alúmina calcinada a 700 °C (c).....	60
Figura 28. Espectro de ^{27}Al -MAS-NMR de la alúmina sintetizada empleando isopropóxido de aluminio como fuente precursora.....	61
Figura 29. DRX del sólido sintetizado empleando boehmita como precursor y secado a 115 °C (a), alúmina calcinada a 600°C (b) y alúmina calcinada a 700 °C (c).....	62
Figura 30. Espectro de ^{27}Al -MAS-NMR de la alúmina sintetizada con boehmita.....	62
Figura 31. DRX del sólido sintetizado con pseudoboehmita y secado a una temperatura de 115 °C (a), alúmina calcinada a 600 °C (b) y alúmina calcinada a 700 °C (c).....	63
Figura 32. Espectro de ^{27}Al -MAS-NMR de la alúmina sintetizada con pseudoboehmita.....	64
Figura 33. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (A, B) y distribuciones de tamaño de poro (A.1, B.1) de las muestras sintetizadas con glucosa y el isopropóxido de aluminio a 600 700 °C, respectivamente.....	65
Figura 34. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (C, D) y distribuciones de tamaño de poro (C1, D1) de las muestras sintetizadas con glucosa /boehmita a 600 y 700 °C, respectivamente.....	66

Figura 35. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de la γ -alúmina obtenida por tratamiento térmico de boehmita a 600 °C.....	67
Figura 36. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribuciones de tamaño de poro de las γ -alúminas sintetizadas con pseudoboehmita y glucosa a temperaturas de 600 (E,E.1) y 700 °C (F,F.1).....	68
Figura 37. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaños de poro de la γ -alúmina obtenida por tratamiento térmico de pseudoboehmita a 600 °C.....	69
Figura 38. Espectro de FTIR del templante glucosa.....	72
Figura 39. Espectro de FTIR de los sólidos sintetizados empleando boehmita (A), isopropóxido de aluminio (B) y pseudoboehmita (C) como precursores.....	73
Figura 40. Análisis FTIR de los sólidos sintetizados empleando boehmita (A), isopropóxido de aluminio (B) y pseudoboehmita (C) como precursores. Ampliación de la región correspondiente a 1000-2000 cm ⁻¹	75
Figura 41. TGA y DTG para la alúmina sintetizadas con isopropóxido de aluminio.....	77
Figura 42. TGA y DTG para el sólido preparado con boehmita.....	78
Figura 43. TGA y DTG para el sólido sintetizado con pseudoboehmita.....	79
Figura 44. Micrografía (MEB) de γ -alúmina preparada con isopropóxido como precursor y una temperatura de calcinación de 600 °C.....	81
Figura 45. Micrografía (MEB) del precursor boehmita.....	81
Figura 46. Micrografía (MEB) de γ -alúmina preparada con boehmita como precursor y una temperatura de calcinación de 600°C.....	82
Figura 47. Micrografía (MEB) del precursor pseudoboehmita,.....	82
Figura 48. Micrografías (MEB) de γ -alúmina preparada con pseudoboehmita como precursor y una temperatura de calcinación de 600 °C.....	82

Figura 49. Micrografías (MEB) de γ -alúmina sintetizada empleando pseudoboehmita como precursor y una temperatura de calcinación de 700 °C.....	83
Figura 50. Difractograma de los sólidos sintetizados a partir de los diferentes agentes templantes.....	86
Figura 51. Isotermas de adsorción (a, b, c) y distribuciones de tamaño de poro (a.1, b.1, c.1) para las alúminas sintetizadas con glucosa, lactosa y almidón, respectivamente.	
Figura 52. Hidrólisis de una molécula de lactosa.....	90
Figura 53. a) Fotografía de gránulos de almidón, b) estructura de la molécula de amilopectina.....	91
Figura 54. Espectro IR de los agentes templantes (glucosa, lactosa, almidón) empleados en la síntesis.....	93
Figura 55. Espectro IR de las muestras secadas a 115 °C, sintetizadas con glucosa (a), lactosa (b) almidón (c).....	94
Figura 56. Espectro IR de las alúminas calcinadas a 600 °C.....	95
Figura 57. Curva TG para las muestras sintetizadas con los templantes glucosa (a), lactosa (b) y almidón (c), calcinadas a 115 °C.....	97
Figura 58. Micrografías (MEB) de las alúminas sintetizadas con el templante glucosa.....	98
Figura 59. Micrografías (MEB) de las alúminas sintetizadas con el templante lactosa.....	98
Figura 60. Micrografías (MEB) de las alúminas sintetizadas con el templante almidón.....	99
Figura 61. DRX de las alúminas sintetizadas por el método convencional y calcinadas en mufla (a), alúminas sintetizada por el método no convencional y calcinadas en mufla (b).....	102
Figura 62. Micrografía de barrido (MEB) de las alúminas sintetizadas por el método convencional y calcinadas en mufla (a), alúminas sintetizadas por el método no convencional y calcinadas en mufla (b).....	103

Figura 63. Isotermas de adsorción y desorción, t-plot, isoterma de alta resolución y distribución de tamaños de poro para γ -alúminas sintetizadas y un tratamiento de secado por el método convencional (a.1, b.1, c.1 y d.1, respectivamente); Isotermas de adsorción y desorción, t-plot, isoterma de alta resolución y distribución de tamaños de poro para las γ -alúminas sintetizadas con un tratamiento de secado por el método no convencional (a.2, b.2, c.2 y d.2 respectivamente).....	104
Figura 64. DRX de la alúmina preparada por el método no convencional, calcinado en mufla(a) y la alúmina sintetizada por el método no convencional, calcinado en flujo de aire (b).....	106
Figura 65. Micrografía de barrido (MEB) de la muestra calcinada en mufla (a) y en flujo de aire (b).....	107
Figura 66. Isotermas de adsorción y desorción, t-plot, isoterma de alta resolución y distribución de tamaños de poro para las γ -alúminas calcinadas en mufla (a.1, b.1, c.1 y d.1, respectivamente); Isotermas de adsorción y desorción, t-plot, isoterma de alta resolución y distribución de tamaños de poro para las γ -alúminas calcinadas en flujo de aire (a.2, b.2, c.2 y d.2, respectivamente).....	108

CAPÍTULO II

Figura 1. Esquema de una molécula de surfactante.....	123
Figura 2. Estructura molecular del dodecil sulfato de sodio.....	124
Figura 3. Concentración micelar crítica.....	125
Figura 4. Adsorción de moléculas de surfactantes sobre una superficie.....	126
Figura 5. HDTMA adsorbido sobre la superficie de una zeolita.....	130
Figura 6. Diagrama sobre el espesor estimado de moléculas de HDTMA adsorbidas sobre la superficie de la zeolita como monocapa o bicapa.....	131
Figura 7. Variación de la tensión superficial vs. la concentración de surfactante	133
Figura 8. Estructura molecular del fenol.....	136

Figura 9. Esquema del equipo empleado para determinar la caída de presión.....	141
Figura 10. Dispositivo para medir caída de presión de las estructuras.....	142
Figura 11. Análisis termogravimétrico de las esponjas de poliuretano, (a) esponja “A”, 5 ppi; (b) esponja “B”, 26 ppi; (c) esponja “C”, 122 ppi.....	148
Figura 12. Espectro foto electrónico de rayos X (XPS) correspondiente a la esponja de poliuretano “C”.....	150
Figura 13. Micrografías (MEB) de la esponja de poliuretano “C” antes (a) y después (b) de un calentamiento a 400 °C.....	151
Figura 14. Fotografía de la espuma cerámica preparada con el poliuretano C y la γ -alúmina sintetizada.....	154
Figura 15. Patrones de difracción obtenidos para a) alúmina sintetizada, b) espuma cerámica preparada con alúmina sintetizada c) alúmina comercial, d) espuma cerámica preparada con alúmina comercial.....	156
Figura 16. Isotermas de adsorción de N_2 y distribución de tamaño de poro para la alúmina comercial (a),(b) y la espuma cerámica preparada con la alúmina comercial (c),(d).....	157
Figura 17. Isotermas de adsorción de N_2 y distribución de tamaño de poro para la alúmina sintetizada (a),(b) y la espuma cerámica preparada con la alúmina sintetizada (c),(d).....	158
Figura 18. Esponja de poliuretano (a), espuma de γ -alúmina (b).....	160
Figura 19. Caída de presión del lecho (Pa/m) en función de la velocidad superficial del aire (m/s).....	161
Figura 20. Caída de presión por altura del lecho para la espuma de alúmina versus la velocidad del flujo de agua.....	162
Figura 21. Espectro FTIR del surfactante SDS.....	163
Figura 22. Espectro de infrarrojo de la alúmina comercial.....	164
Figura 23. Espectro de infrarrojo de la alúmina comercial modificada con diferentes concentraciones de SDS.....	165
Figura 24. Espectro de infrarrojo de la alúmina sintetizada modificada.....	167
Figura 25. Isoterma de adsorción de SDS sobre la alúmina comercial.....	168

Figura 26. Isoterma de Langmuir para el SDS adsorbido sobre la alúmina comercial.....	170
Figura 27. Isoterma de adsorción de SDS sobre alúmina sintetizada.....	171
Figura 28. Isoterma de Langmuir para el SDS adsorbido sobre la alúmina sintetizada.....	172
Figura 29. Efecto de la variación de pH sobre la adsorción del SDS en las γ -alúminas comercial y sintetizadas.....	173
Figura 30. Curva de la fracción de fenol [C/Co] adsorbida sobre las alúminas modificadas y sin modificar (normalizada en función de la concentración inicial ([Co] = 10 ppm) versus el volumen de agua contaminada.....	174
Figura 31. Curva de la fracción de concentración fenoles [C/Co] adsorbidos sobre las espumas cerámicas modificadas y sin modificar (normalizada en función de la concentración inicial Co) versus el volumen de agua contaminada.....	176

CAPITULO III

Figura 1. Ilustración esquemática del proceso de síntesis de nanopartículas metálicas.....	188
Figura 2. Simulación del espectro de absorción de nanopartículas de plata esféricas para diferentes diámetros de partículas.....	190
Figura 3. Correlación entre la longitud de onda y tamaño de partícula para varias morfologías.....	190
Figura 4. Espectro de absorción UV-visible para la muestra sintetizada a) 0,03 mmoles de AgNO ₃ y 184 vatios de potencia, a un tiempo de irradiación de 60 segundos.....	208
Figura 5. Espectro de absorción UV-visible para la muestra sintetizada a) 0,03 mmoles de AgNO ₃ y 461 vatios de potencia, a un tiempo de irradiación de 60 segundos.....	209

Figura 6. Espectro de absorción UV-visible para la muestra sintetizada a) 0,03; b) 0,05; y c) 0,07 mmoles de AgNO ₃ , sin el empleo de NaOH en el medio de síntesis.....	210
Figura 7. Espectro de absorción UV-visible para la muestra sintetizada empleando a) 0,03; b) 0,05; c) 0,07 mmoles de AgNO ₃ , a 461 vatios de potencia en el horno microondas y un tiempo de irradiación de 60 segundos.....	211
Figura 8. Micrografía (TEM) de las nanopartículas de plata formadas en una suspensión preparada con 0,07 mmoles de AgNO ₃ y 461 vatios de potencia, a un tiempo de irradiación de 60 segundos.....	212
Figura 10. Espectro XPS en la región correspondiente al C1s (284 a 290 eV).....	213
Figura 11. Espectro XPS en la región O 1s, (528 a 543 eV) para la suspensión.....	214
Figura 12. Espectro de absorción UV-vis de (a) suspensión 0,56 mmoles de AgNO ₃ irradiada a 60 segundos y potencia de 461 vatios, b) suspensión 0,56 mmoles de AgNO ₃ irradiada 60 segundos, a potencia de 461 vatios y agitación ultrasónica durante 15 minutos.....	215
Figura 13. Espectro XPS en la región Ag 3d, para el soporte sólido preparado con un contenido de plata al 1% p/p.....	216
Figura 14. Difractogramas de la alúmina comercial (a) y de la alúmina comercial con Ag soportada (b).....	217
Figura 15. Espectro XPS en la región Ag 3d, para el soporte sólido preparado con un contenido de plata al 8% p/p.....	218
Figura 16. Microscopía electrónica de barrido (MEB) de 1% de Ag dispersa en la alúmina y EDX de la superficie seleccionada (Magnificación 800X, voltaje 20,0 KV).....	219
Figura 17. Micrografía (MEB) de Ag al 8% p/p dispersa en la alúmina y EDX de la superficie seleccionada (magnificación x10000, voltaje 20.0 KV).....	220

Figura 18. Micrografía (MEB) del sólido Ag/ Al ₂ O ₃ con 8% p/p de Ag soportada (a) y EDX de la superficie seleccionada b) aluminio y plata (c) presentes (magnificación x 8000, voltaje 20.0 KV).....	221
Figura 19. Micrografía (TEM) del sólido Ag/ Al ₂ O ₃ con 8% p/p de Ag soportada.....	222
Figura 20. Distribución de los tamaños de partículas en la micrografía TEM.....	223

INTRODUCCION GENERAL

El consumo mundial de agua ha crecido durante el último siglo, a un ritmo dos veces superior al de la población. La escasez de agua afecta a todos los continentes y a más del 40 por ciento de la población de nuestro planeta [1]. Recientemente, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), ha estimado que para el año 2025, 1.800 millones de personas vivirán en países o regiones con una drástica falta de agua y dos tercios de la población mundial podría encontrarse en condiciones de escasez del vital líquido [1]. Es por ello que diversos analistas anticipan que las guerras de este siglo serán por el agua. Actualmente, millones de personas no tienen acceso al agua potable en cantidad y calidad adecuada para sus necesidades diarias. Las obvias consecuencias de esta escasez (desertificación, menos producción de alimentos, aumento de enfermedades infecciosas y destrucción de los ecosistemas), ya es motivo de tensiones políticas y sociales. Únicamente el 2,5% del agua del planeta es dulce y menos de la mitad está disponible para ser utilizada.

Por otra parte, el continuo desarrollo de la ciencia y la tecnología ha traído como consecuencia que muchos productos empleados para diferentes propósitos industriales y científicos, sean inevitablemente descargados al ambiente, ocasionando altos niveles de contaminación; entre estas sustancias se encuentran compuestos orgánicos, tales como: fenoles, herbicidas, pesticidas y colorantes; especies de origen inorgánico como los iones de metales pesados de mercurio, arsénico, cobre, plomo, cromo, entre otros.

En este sentido, considerar la reducción de los problemas de contaminación, a través del desarrollo de innovaciones tecnológicas aplicadas a la purificación de aguas constituye un factor importante que pudiera garantizar su conservación.

Varias técnicas como la extracción con solventes, la tecnología de membranas de intercambio, osmosis reversa, la oxidación catalítica, los procesos avanzados de oxidación (Fenton, Ozono), el ultrasonido, la oxidación electroquímica, la filtración y la adsorción, han sido utilizadas para el tratamiento de aguas. No obstante, la mayoría de estas técnicas son costosas y muchas de ellas son efectivas sólo a bajas concentraciones del contaminante, generando en algunos casos, importantes pérdidas económicas [2].

Los óxidos metálicos, particularmente los óxidos de aluminio y entre éstos la γ -alúmina, son materiales de gran aplicabilidad como adsorbentes. Poseen la ventaja de ser

prácticamente inertes frente a un gran número de compuestos y logran recuperar su actividad por calentamiento [3]. En particular, la alúmina activada (alúminas de transición), preparada por deshidratación de hidróxidos de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), frecuentemente ha sido empleada en la preparación de filtros para disminuir los niveles de arsénico y flúor en aguas de consumo humano. Es altamente selectiva para remover el As^{5+} (H_2AsO_4^-) y efectiva para tratar agua con alto contenido de sólidos totales disueltos [3,4].

Tradicionalmente la γ -alúmina y en general, las alúminas de transición o alúminas metaestables, se han preparado por el tratamiento térmico de geles de hidróxidos de aluminio (boehmita, gibbsite, bayerita) comerciales o a partir de precursores inorgánicos. Recientemente la síntesis de alúminas por el método sol-gel de los alcóxidos, se ha venido desarrollando como una técnica que permite controlar las propiedades texturales de estos sólidos. En particular, se obtienen materiales con altas áreas superficiales, atributo importante en la mayoría de las aplicaciones catalíticas y como adsorbentes [6,7]. No obstante, el método sol-gel, presenta como limitaciones el requerimiento de un estricto control de las condiciones de síntesis y la aplicación de complejos tratamientos posteriores a la misma [6,7].

La mayor parte de los procedimientos descritos para la obtención de óxidos de aluminio de alta área superficial y porosidad, implican en la práctica, la formación de materiales intermedios mesoestructurados. Estos pueden ser considerados como materiales “compositos” orgánico-inorgánicos con estructura similar a la de los cristales líquidos (los compositos, son materiales constituidos por dos o mas fases sólidas íntimamente ensambladas) [8]. En tales materiales, la fase orgánica está fundamentalmente constituida por un componente orgánico con efecto plantilla, que por lo general posee propiedades tensoactivas (surfactantes).

La formación de éstos materiales intermedios puede proceder por dos vías diferentes: bien a través del denominado mecanismo del efecto plantilla del cristal líquido (LCT) o bien mediante procesos que suponen la organización cooperativa (autoensamblaje) de las correspondientes porciones orgánica e inorgánica. En el caso del mecanismo LCT, la fase inorgánica crece y ocupa el espacio intermicelar de una mesofase orgánica que se ha formado previamente y que podría concebirse así como una plantilla [8].

Los procesos de autoensamblaje cooperativo implican la formación de micelas compuestas (inorgánico-orgánicas), que se organizan para formar núcleos de partículas que flocculan después de una fase de crecimiento más o menos prolongada. La diferencia práctica esencial entre el mecanismo LCT y los basados en procesos de autoensamblaje cooperativo radica en la concentración del compuesto tensoactivo (surfactante) en el medio de reacción. Mientras que la formación de auténticos cristales líquidos (mecanismo LCT) requiere concentraciones de surfactantes muy elevadas, los procesos de autoensamblaje cooperativo tienen lugar en presencia de concentraciones de surfactante próximas a su concentración micelar crítica [8].

Por otra parte, la síntesis de alúminas de alta área superficial empleando un alcóxido de aluminio como precursor y un medio acuoso, en ausencia de surfactantes, ha sido posible empleando la glucosa como agente director estructural. Este aditivo orgánico, ha mostrado capacidades especiales en la formación de materiales de sílice, mesoporosos y amorfos [6]. Xu y colaboradores, extendiendo esta metodología a los sistemas de alúminas, lograron obtener alúminas mesoporosas de alta área superficial con estrecha distribución de tamaño de poro y excelente estabilidad térmica, utilizando una ruta de síntesis sencilla y menos contaminante [5]. El mecanismo mediante el cual se logra formar el material mesoporoso no es aún bien entendido y el empleo de otros agentes orgánicos de tipo carbohidrato no ha sido todavía explorado. Esto fue motivo y objeto de estudio para el presente trabajo de investigación, en el cual se evaluó el efecto de la variación de la fuente de aluminio (alcóxido, boehmita y pseudoboehmita) en la síntesis de alúminas, empleando glucosa como agente director de la estructura. Para ello se efectuaron modificaciones al método propuesto por Xu y colaboradores [5] (Capítulo I).

Por otra parte, se evaluó el efecto que produce el tipo de carbohidrato, utilizando monosacáridos, disacáridos y polisacáridos, sobre las propiedades texturales de las alúminas sintetizadas (Capítulo I). Adicionalmente, se empleó el calentamiento por irradiación con microondas, como un tratamiento de secado complementario al convencional.

Tratando de aportar ventajas adicionales a las ya planteadas por los sistemas de alúminas, en el Capítulo II se plantearon como objetivos la preparación de materiales cerámicos estructurados, con la finalidad de ser utilizados como filtros para la adsorción de contaminantes en medios acuosos, particularmente compuestos fenólicos. En este sentido, se presenta como uno de los objetivos principales de este trabajo, la preparación de espumas cerámicas de alta área superficial y su funcionalización con moléculas de surfactantes (dodecil sulfato de sodio) a fin de lograr la elaboración de un material que posea elevada capacidad de adsorción hacia estos compuestos.

Finalmente, considerando que las alúminas también han sido utilizadas en biocatálisis como soportes para materiales con probada actividad microbicida[9], en el Capítulo III se plantea el diseño de un material inorgánico antibacterial para su aplicación en la esterilización de aguas de consumo humano. De acuerdo con esto, se realizó un estudio sobre la síntesis de sólidos soportados Ag/Al_2O_3 , a los cuales se les evaluó su actividad antibacterial.

Referencias Bibliográficas

[1] Comunicado de Prensa de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la alimentación, “*Afrontar la escasez de agua*”, 22/3/2007. www.fao.org/index_es.htm

[2] Fajardo F, Urbina M., *Preparación de alúminas modificadas orgánicamente para la remoción de contaminantes en aguas*. Trabajo especial de Grado, Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química. Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela (2006).

[3] Sturzenegger, U., “*Propiedades de los hidróxidos y oxidróxidos de aluminio estructuralmente puros*”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Tecnológica del Estado. Santiago de Chile (1.972).

[4] Kasprzyk-Hordem, B. “*Chemistry of Alumina, Reactions in Aqueous Solution and its Application in Water Treatment*”. *Advances in Colloid and Interface Science* 2004, **110**, 19-48.

- [5] Montes, C., González, L. y Santamaría, D., “*Efecto de las microondas en las propiedades texturales de las alúminas sol-gel*”. 2006 Brasil. XX SICAT- Simposio Ibero-Americano de Catálise. 1-8 p.
- [6] Xu B., Xiao T., Yan, Z., Sun, X., Sloan, J., González-Cortés S., Alshahrani F., Green M. L. H., “*Synthesis of Mesoporous Alumina with Highly Thermal Stability Using Glucose Template in Aqueous System*”. Microporous Mesoporous Mater. 2006, **91**, 293.
- [7] Márquez C., González V., Díaz I., Grande M., Blasco T., Pérez J., “*Synthesis of Mesostructured Aluminas from Chemically Modified Aluminum sec-butoxide Using Non-ionic Surfactant Templating*”. Microporous and Mesoporous Material. 2006, **80**, 173-182.
- [8] Amoros del Toro P., Beltran Porter A., Beltran Porter D., Cabrera Medina S., El Haskouri J. M., Martinez M. Dolores, “*Method for Preparing Mixed porous Oxides, Materials thus Obtained and The Uses Thereof*” Patent (WO/2001/072635).
- [9] Chen M., Yan L., He H., Chang Q., Yu Y., Qu J., “*Catalytic Sterilization of Escherichia coli K 12 on Ag/Al₂O₃ Surface*”, Journal of Inorganic Biochemistry 2007, **101**, 817-823.

CAPITULO I

**SINTESIS DE ÓXIDOS DE ALUMINIO DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL Y
POROSIDAD EMPLEANDO UN MEDIO ACUOSO Y CARBOHIDRATOS
COMO TEMPLANTES**

I.- Planteamiento del problema

En la actualidad la alúmina de alta pureza tiene un amplio espectro de aplicaciones, desde abrasivos, pasando por aislantes térmicos, refractarios, soportes catalíticos, hasta materiales biomédicos (prótesis, implantes).

La producción de alúmina en Venezuela, al igual que en la mayoría de los países, se realiza a través del proceso Bayer [11]. La alúmina que se genera, grado metalúrgico, en su mayoría es empleada para la obtención de aluminio metálico. Otra pequeña parte de esta alúmina, es tratada para su purificación, a través de un proceso químico y de un posterior tratamiento térmico (calcinación). De aquí, se obtienen diferentes tipos de alúmina, dependiendo del grado de pureza y del tamaño de la partícula: alúmina tabular, alúmina electro fundida y alúmina calcinada especial. Estas alúminas son utilizadas en la industria cerámica [12]. Sin embargo, estos procesos acarrearán altos costos de producción, más que nada asociados a la remoción del contenido de Na_2O presente en el sólido, que afecta adversamente el desempeño eléctrico de las alúminas cerámicas [12]. También durante la cocción, se puede formar beta alúmina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$), lo cual reduce la resistencia mecánica, la densidad y la resistencia química del producto formado [13].

Estudios preliminares han mostrado que se puede producir alúmina grado cerámico a través del método sol-gel utilizando precursores grado analítico (alcóxidos de aluminio surfactantes, etc) pero este procedimiento resulta bastante costoso [5].

En este sentido, en la presente investigación se plantea la síntesis de alúminas de transición de alta área superficial y elevada porosidad, efectuando algunas modificaciones al método propuesto por Xu y colaboradores [1], evaluando el efecto que presenta el tipo de carbohidrato (monosacáridos, disacáridos, polisacáridos) y la fuente de aluminio (boehmita y pseudoboehmita), sobre las propiedades texturales de las alúminas sintetizadas. Además, se persigue establecer comparaciones con las alúminas obtenidas con un precursor grado analítico (alcóxidos de aluminio), que no es producido en el país. Adicionalmente, se empleó el calentamiento con microondas, como un tratamiento de secado complementario al convencional.

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

I.1.- Hidróxidos, oxihidróxidos de aluminio y alúminas de transición

Los hidróxidos, oxihidróxidos de aluminio y alúminas de transición, se pueden representar por la fórmula general $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot X \text{ H}_2\text{O}$, en la cual el valor de X varía según los diferentes compuestos. Se diferencian, por su mayor o menor contenido de agua, lo que influye en su estado de cristalización y su estructura [14].

Las propiedades de la superficie del óxido metálico en solución acuosa incluyen: carga de la superficie y capacidad adsorptiva. Estas son determinadas por la naturaleza de los grupos funcionales presentes en la superficie y la habilidad de estos grupos para enlazar protones e iones [15].

Estos compuestos de aluminio son materiales de gran aplicación, no sólo como soporte catalítico, sino también como catalizadores y adsorbentes [1-4]. Las propiedades catalíticas de las alúminas dependen en gran medida de su estructura cristalina y propiedades texturales (área superficial, distribución de tamaño y volumen de poro) [2]. Frecuentemente se ha mencionado, que las alúminas sintetizadas por distintos métodos presentan diferencias en sus propiedades superficiales, aunque su estructura cristalina obtenida sea la misma. Estas diferencias pueden ser parcialmente explicadas por el hecho de que los métodos de síntesis producen sólidos con diferentes grados de hidratación[1-4].

Recientemente la síntesis de alúminas por el método sol-gel de los alcóxidos, se ha desarrollado con fines preparativos de óxidos simples y mixtos, señalándose como una técnica que permite mejorar el control de las propiedades texturales de estos materiales.

En particular, se obtienen sólidos con altas áreas superficiales, atributo importante en materiales con aplicaciones catalíticas y adsorbentes [2,5]. No obstante, su uso presenta como limitaciones el requerimiento de un estricto control de las condiciones de síntesis (pH, cantidad y naturaleza de disolventes orgánicos, condiciones de reflujo y proporción de agua) y la aplicación de complejos tratamientos posteriores a la preparación [1,3,5].

Debido a que los métodos de síntesis que permiten la formación de una fase sólida, en el seno de una solución acuosa son los de mayor aplicabilidad industrial [4], ha sido de interés y motivo de estudio para varios investigadores, la preparación de las alúminas

de transición mediante un tratamiento hidrotérmico, empleando surfactantes como agentes directores de la estructura [5-8].

Este método de síntesis ha presentado como principal inconveniente la rápida hidrólisis de los precursores de aluminio en el medio acuoso, los cuales tienden a formar lamelas de hidróxidos hidratados en presencia de las moléculas de surfactantes [4-5,6]. Evitar la formación de alúminas laminares constituye un desafío en la química de preparación de alúminas de transición de alta área superficial, particularmente las alúminas mesoporosas [7,8]. Tal tendencia se manifiesta aún más, cuando se utilizan las metodologías preparativas convencionales, probablemente debido a la estabilización, en el curso del proceso, de partículas anisótropas que son precursoras de fases análogas a la boehmita [5,9].

El proceso de obtención de la alúmina, mediante el uso del alcóxido de aluminio, implica la hidrólisis del precursor, produciendo mono- o tri-hidróxidos de aluminio [10]. Una boehmita poco cristalina ('pseudoboehmita') puede ser obtenida después de pocas horas de envejecimiento del precipitado. La fase boehmita solamente puede formarse si la temperatura de la reacción de hidrólisis excede los 80 °C o durante el envejecimiento de un precipitado inicialmente amorfo [11]. Cuando los alcóxidos de aluminio son hidrolizados con agua caliente se puede formar un monohidróxido cristalino estable. No obstante, cuando la hidrólisis es llevada a cabo en agua fría el monohidróxido resultante es mayormente amorfo y convertido al trihidróxido bayerita $\text{Al}(\text{OH})_3$.

En general, la síntesis de alúminas de transición en medio acuoso implica un proceso de varios pasos, entre los cuales se requiere la transformación del alcóxido de aluminio a un hidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, que se deshidrata para formar un intermediario oxo-hidróxido de aluminio, $\text{AlO}(\text{OH})$ (boehmita), el cual puede constituir el precursor en el medio de síntesis [5-10].

Recientemente, se ha demostrado que la glucosa, puede usarse como templante, dado que presentan habilidades especiales en la formación de materiales de sílice, mesoporosos y amorfos. Xu y colaboradores[1], empleando un alcóxido de aluminio como precursor en presencia de glucosa, han logrado obtener alúminas mesoporosas y amorfas de alta área superficial con estrecha distribución de tamaño de poro y excelente estabilidad térmica. El proceso de preparación y las propiedades de las alúminas sintetizadas mediante este procedimiento, presentan la novedad del empleo combinado

de la glucosa como agente director estructural (ausencia de surfactante) y un medio acuoso, utilizando una ruta de síntesis sencilla y menos contaminante.

I.1.1.- Clasificación y nomenclatura de las alúminas

Antes de 1957 existieron varias nomenclaturas para designar a los hidróxidos de aluminio, siendo tres las más empleadas. La nomenclatura americana adoptada por la ALCOA (Aluminum Company of America), fue propuesta en 1930 por Eduard Frary y Jofferies en su obra “The aluminium Industry” (Tabla 1). La nomenclatura Inglesa, que fue propuesta en 1934 por Weiser y Milligan, y esta basada en la clasificación que hizo Haber en 1925 (Tabla 2) sobre los óxidos de hierro y aluminio. La tercera nomenclatura es aquella que designa los óxidos por sus nombres paramineralógicos (Tabla3) [14,15].

Tabla 1. Clasificación americana de las alúminas.

	α -grupo	β -grupo	γ -grupo
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	gibbsita	bayerita	norstrandita
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	boehmita	diáspora	-

Tabla 2. Clasificación de las alúminas según Haber

	α -grupo	γ -grupo
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	No existe	Gibbsita
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Diáspora	Boehmita (bauxita)
Al_2O_3	Corindón	Óxido gamma

En 1957 se llevó a cabo el “Simposium sobre hidróxidos de aluminio” en Alemania Occidental, entre las conclusiones se acordó la adopción de un criterio universal para la designación de estos hidróxidos. En este sentido se designó la nomenclatura de los hidróxidos por su nombre paramineralógico (Tabla3). Otro acuerdo fue cambiar el término hidrato por hidróxido [14,15].

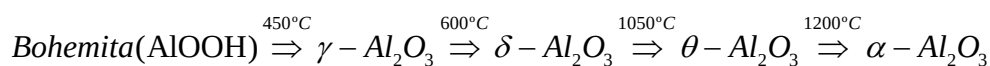
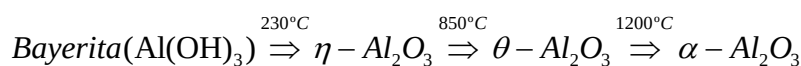
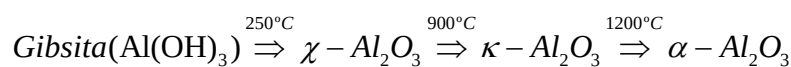
El trihidroxido de aluminio “bayerita”, el cual no fue conocido sino hasta 1925, y que no esta ubicado dentro de la clasificación de Haber, podía ser considerado perteneciente al grupo de las γ -alúminas, próximos a la gibbsita.

En 1950, Stumpf y colaboradores [14,15] proponen otras 6 estructuras cristalinas, adicionales al α - Al_2O_3 (corindón), que pueden definirse como: η , γ , δ , κ , χ - Al_2O_3 . A continuación se presenta en la Tabla 3 un cuadro comparativo de la nomenclatura de los hidróxidos de aluminio, de acuerdo a la notación americana, inglesa y la designación paramineralógica.

Tabla 3. Nomenclatura de los hidróxidos de aluminio

COMPOSICIÓN	NOTACION AMERICANA	NOTACION INGLESA	DESIGNACIÓN PARAMINERALÓGICA	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	α Alúmina tri-hidratada β Alúmina tri-hidratada	γ Alúmina tri-hidratada α Alúmina tri-hidratada	Tri-hidróxidos de aluminio	Hidrargillita o gibbsita Bayerita Norstrandita
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.2 \text{ a } 2 \text{ H}_2\text{O}$	α Alúmina mono-hidratada β Alúmina mono-hidratada	γ Alúmina mono-hidratada α Alúmina mono-hidratada	Oxi-hidróxidos de aluminio	Boehmita Diaspora Pseudo-boehmita

La formación de un tipo particular de alúmina depende de un proceso térmico, tal y como se describe de la manera siguiente:



Sin embargo, Munster [14,15] plantea otra clasificación, subsecuentemente modificada por Lippens [14,15,16], en la cual las alúminas son divididas en dos grandes grupos: las alúminas de bajas temperaturas y las alúminas de altas temperaturas.

Las alúminas de bajas temperaturas Al_2O_3 o H_2O ($0 < \alpha < 6$), son obtenidas por deshidratación a temperaturas que no exceden los $600\text{ }^\circ\text{C}$ (grupo- γ). A este grupo pertenecen las alúminas η , ρ , χ y γ . Las alúminas de altas temperaturas son obtenidas a temperaturas cercanas entre 900 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (δ - grupo). A este grupo pertenecen las alúminas κ , y θ .

Todas estas estructuras están basadas en redes de empaquetamientos estrechos (Figura 1 a y b) de iones de oxígeno y aluminio ubicados en los intersticios de octaedros y tetraedros. Las alúminas de bajas temperaturas están caracterizadas por formar redes de formas cúbicas, no obstante las alúminas de altas temperaturas consisten más bien en redes de empaquetamientos hexagonales (Figura 2).

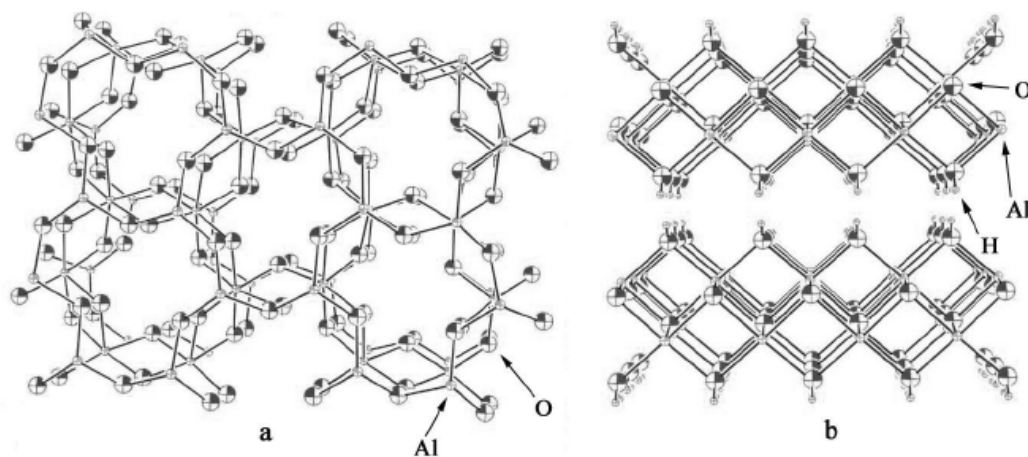


Figura 1. Estructura a) gibbsita (los átomos de hidrógeno no son mostrados) y boehmita [17].

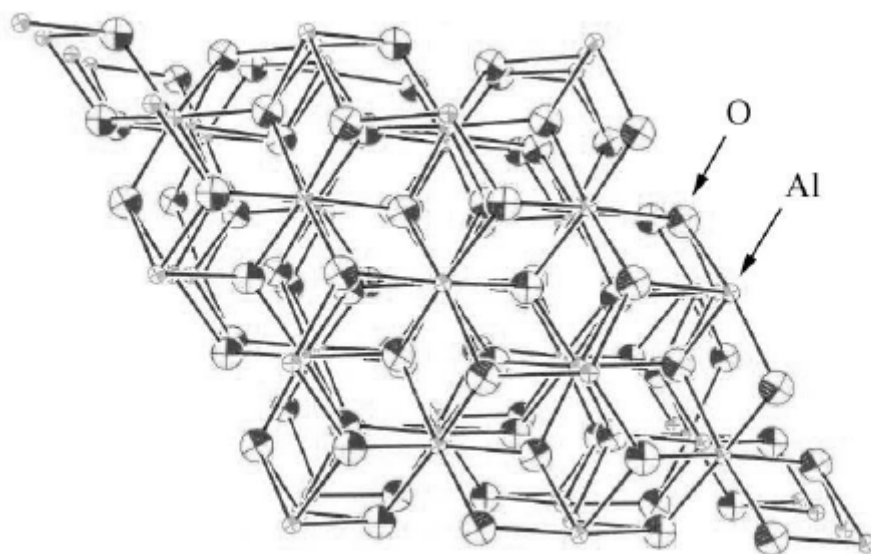


Figura 2. Estructura de alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). [17]

Las alúminas de transición de bajas temperaturas son consideradas fases meta-estables caracterizadas por su baja cristalinidad, alta área superficial y porosidad abierta. Estos materiales son de gran interés debido a su posible uso como catalizadores y *adsorbentes* en la tecnología del tratamiento de aguas [14,15].

I.1.2- Propiedades físicas y químicas de las alúminas. Superficie de la alúmina

Según el método de síntesis aplicado, las alúminas de transición pueden resultar contaminadas con pequeñas cantidades de óxidos alcalinos, óxido de hierro y sulfato. El contenido de agua presente en las alúminas es dependiente de la temperatura y la presión de vapor generada en el medio de síntesis, pudiendo alcanzar en ocasiones hasta un 5%.

Los parámetros que frecuentemente determinan las propiedades catalíticas de las alúminas son la acidez y la basicidad. La acidez- basicidad Brönsted ha sido definida como la habilidad para ceder o aceptar un protón. La acidez- basicidad Lewis es la habilidad para ceder o aceptar electrones [15]. La quimisorción de agua sobre la superficie de la alúmina es considerada una reacción entre el ión aluminio y un par aceptor de electrones (ácido Lewis) y los iones hidroxilos (base Lewis), como donadores. Los grupos hidroxilos formados sobre la superficie de la alúmina se comportan como sitios ácidos Brönsted. No obstante, la deshidratación de dos grupos

de iones OH^- vecinos en la superficie de la alúmina generan la formación de un puente de oxígeno cargado y sitios ácidos activos de tipo Lewis [15].

Ambos sitios ácidos Brönsted y Lewis son los centros catalíticos de la alúmina, tal y como se muestra en el esquema anexo (Figura 3).

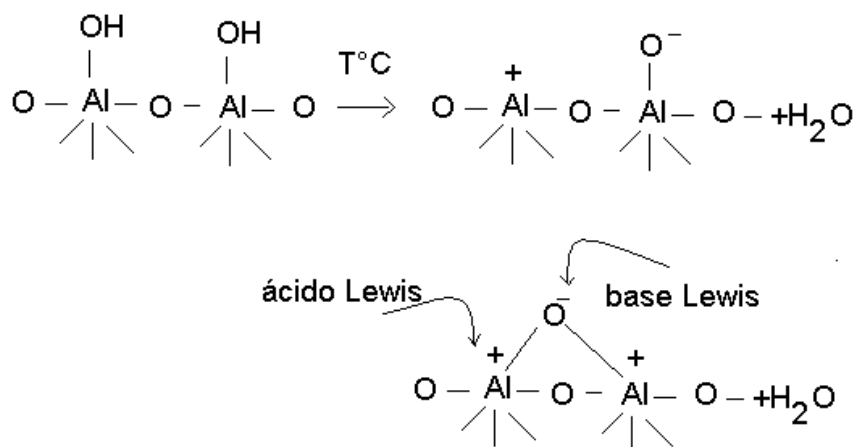


Figura 3. Deshidratación de dos grupos de iones OH^- vecinos en la superficie de la alúmina.

Las propiedades de la superficie de la alúmina son fuertemente dependientes del pH, tal y como es observado en la Figura 4. En un medio ácido cercano a pH_{pzc} (PZC, punto de carga cero, es el valor del pH al cual la carga neta de la superficie es cero) la superficie está cargada positivamente. En un medio básico ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) la superficie se encontrará cargada negativamente. El punto de carga cero de la alúmina puede estar entre 7 y 10 dependiendo del tipo de alúmina [15].

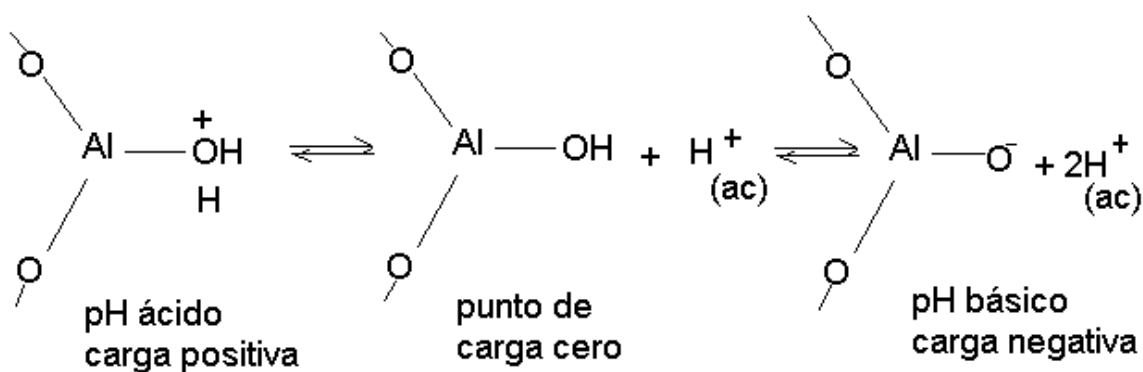


Figura 4. Propiedades de la superficie de la alúmina en función del pH

I.1.3.- Boehmita: estructura, propiedades y síntesis.

La boehmita (Figura 5) es un oxi-hidróxido de aluminio de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se encuentra como constituyente principal de la mayoría de los depósitos de bauxita. Su estructura consiste de capas de iones de oxígeno que no se ajustan uno al otro, pero dentro de la cual los iones oxígeno están ordenados de forma cúbica y los iones hidroxilo (OH) forman una cadena zig-zag entre los planos de los iones oxígeno. Cada una de estas capas está formada por dobles cadenas paralelas de octaedros AlO_6 (Figura 5), y se unen a través de enlaces de hidrógeno, entre los H de los grupos OH. [16,18-20]

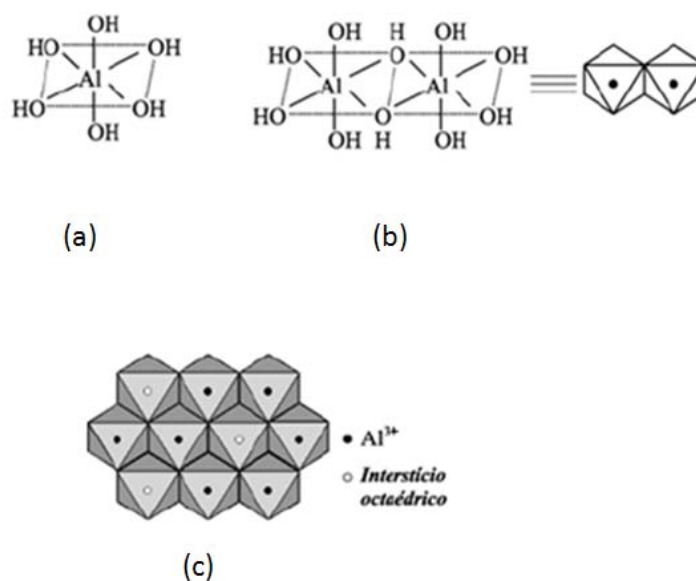


Figura 5. Estructura de la boehmita, (a) estructura de un octaedro, (b) estructura del grupo funcional, (c) estructura de una capa.

Dependiendo de las condiciones de formación o de síntesis, pueden existir variaciones composicionales en la estructura de la boehmita [18,21], debido a que su estructura es capaz de absorber cantidades variables de agua. En este sentido, se han llegado a diferenciar varios tipos, identificándolas como diferentes fases minerales. Esta clasificación, aunque generalizada, depende del criterio del autor. De este modo, según Music et al. [22] y Baker et al [21], existen: pseudoboehmita, boehmita gelatinosa y boehmita pobremente cristalizada, las cuales describen diferentes grados de cristalinidad en la boehmita. Tettenhorst et al. [23] concluye que las diferentes boehmitas encontradas en la bibliografía son una misma fase mineral, una misma estructura, con diferentes propiedades debido al diferente tamaño del cristal (de esta forma, la pseudoboehmita no sería otra fase, sino una boehmita con un tamaño de cristal

inferior), mientras que otros autores definen la pseudoboehmita más bien como una boehmita parcialmente hidratada [18, 22, 24-27].

Existen fundamentalmente dos procedimientos de síntesis de la boehmita:

- 1) Tratamiento térmico: consiste en la calcinación controlada del hidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, para conseguir su deshidratación parcial y la formación de boehmita (AlOOH) [16,26].
- 2) Síntesis hidrotérmica, entendida como una precipitación en medio acuoso mediante diferentes métodos:
 - Síntesis vía precipitación en el seno de un medio acuoso a baja temperatura (cristales o gel). En líneas generales, el procedimiento consiste en preparación de disoluciones de diferentes sales comerciales de Al, la adición de algunos reactivos y la inducción de la precipitación de boehmita por incremento del pH del medio o la variación de otra propiedad [19,21,22, 24,28,29].
 - Síntesis vía precipitación en el seno de un medio acuoso a alta temperatura (100 y 200 °C). En líneas generales, el procedimiento consiste en preparación de disoluciones de diferentes sales de hidróxidos de aluminio, adición de algunos reactivos e inducción de la precipitación de boehmita por incremento de la temperatura [18-20,23,25,26,].

I.1.4.- Síntesis de γ -alúminas mesoporosas

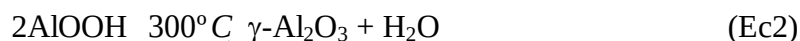
A partir del desarrollo de los *M41S*, se han planteado varias investigaciones con respecto al diseño de variedades de materiales mesoporosos (sólidos con tamaños de poros entre 1-50 nm) empleando templates químicos. Es conocido que la descomposición térmica de los surfactantes permite la producción de silicas mesoporosas con distribuciones estrechas de tamaño de poro, las cuales no sobrepasan los 10 nm[4]. La obtención de materiales de estas características no son limitativos para la sílicas, también se han logrado obtener empleando óxidos de los metales de transición. No obstante, en el caso de los óxidos de aluminio, las metodologías normalmente empleadas en la síntesis de las silicas mesoporosas no siempre presentan

resultados satisfactorios [4].

Recientemente la síntesis de alúminas mesoporosas empleando el método sol-gel de los alcóxidos, se ha desarrollado con fines preparativos de óxidos simples y mixtos, señalándose como una técnica que permite mejorar el control de sus propiedades texturales. En particular, se obtienen sólidos con alta área superficial, atributo importante en materiales con aplicaciones catalíticas y adsorbentes [4,5,10].

Márquez et al [6]. Tannenbaum et al [7], Maschmeyer et al [30], y Zhang et al [31], emplearon el método sol- gel utilizando distintos agentes templantes orgánicos como surfactantes no iónicos, tetra-etilen-glicol, bases sódicas y ácidos carboxílicos obteniendo alúminas mesoporosas que exhiben áreas superficiales mayores a los 380 m²/g.

Generalmente, la síntesis de las alúminas mesoporosas en medio acuoso implica un proceso de varios pasos entre los cuales se requiere la transformación de un alcóxido de aluminio [6] a un hidróxido de aluminio seguido por la deshidratación de su superficie para formar la alúmina de transición tal y como es expresado en las ecuaciones que siguen continuación (Ec.1, 2,3):



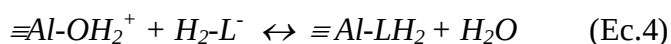
A diferencia de los alcóxidos metálicos, los precursores oxido-hidróxidos de aluminio (boehmita, pseudo-boehmita, bayerita, gibsitá y nordstrandita) pueden generar usualmente alúminas mesoporosas con áreas superficiales < 350-400 m²/g, presentando como desventaja adicional *anchas distribuciones de tamaño de poros*, lo cual limita sus posibles aplicaciones [1, 6 ,31].

El efecto de la modificación química de los alcóxidos metálicos ha sido ampliamente estudiado en base a la estructura y las propiedades texturales de las alúminas obtenidas. En este sentido, se han sintetizado alúminas mesoporosas empleando sec-butóxido de aluminio, modificado con acetato de etilo, trietanolamina o etilenglicol, y surfactantes no iónicos (Tritón X-114, Tergitol 15-S-9 y 15-S-15) como agentes directores de la estructura. Las áreas superficiales obtenidas se encontraron alrededor de los 400 m²/g [6].

La obtención de alúminas mesoporosas con paredes de estructuras cristalinas, bajo una ruta de síntesis no tóxica y de bajo costo, sigue siendo un reto hoy en día. La mayoría de las alúminas mesoporosas sintetizadas por metodologías de auto-ensamblaje (empleando surfactantes como templantes) consisten en estructuras de paredes amorfas, las cuales pueden tener altas áreas superficiales pero una baja estabilidad térmica, limitando así sus aplicaciones. En este sentido, recientemente Pinnavaia y sus colaboradores [35] plantearon la síntesis de alúminas mesoporosas cristalinas, empleando boehmita como precursor y varios surfactantes como templantes. Tal procedimiento permitió transformar por tratamiento hidrotérmico el sólido híbrido (inorgánico-orgánico) a una alúmina con las características deseadas, pero empleando una ruta de síntesis complicada, y sobre todo que constituye una metodología de altos costos y gran consumo de surfactantes. Los surfactantes son moléculas largas, de alto peso molecular, que contienen una región hidrofóbica y otra hidrofílica. Estos pueden formar micelas lo que constituiría parte del mecanismo de formación de los poros.

Recientemente han sido empleados los ácidos hidro-carboxílicos, tales como el ácido láctico (monocarboxílico), málico (dicarboxílico), tartárico (dicarboxílico) y el ácido cítrico (tricarboxílico), en la preparación de alúminas mesoporosas, tratando de lograr una ruta de síntesis diferente, en ausencia de los surfactantes, como agentes directores de estructura [31].

Los ácidos hidro-carboxílicos, son moléculas pequeñas y no pueden formar estructuras micelares [31], pero sí pudieran tener interacción con el hidróxido metálico (boehmita) formado en el medio de síntesis y coordinarse a él de manera similar a la formación de los complejos de los iones de aluminio en solución [31] de la manera siguiente:



(*L* denota ion HCA (ácido hidro carboxílico))

La síntesis de alúminas mesoporosas utilizando la glucosa (hidratos de carbono) como agente director en un sistema acuoso ha sido investigada [1]. El método empleado utilizó un alcóxido metálico como fuente precursora. Las síntesis fueron efectuadas a diferentes valores de pH (entre 4,5 y 5,5), obteniendo valores de áreas superficiales entre 337 y 422 m²/g respectivamente. Para caracterizar las muestras se utilizaron las técnicas de difracción de rayos-X a ángulos bajos, fisisorción de nitrógeno, y

microscopía electrónica de transmisión. Las alúminas sintetizadas bajo estas condiciones mostraron estabilidad térmica a 800 °C, alta área superficial y una estrecha distribución de tamaño de poros [1], lo cual las hace particularmente interesante, dada la ruta de síntesis sencilla y de bajo costo, con la disminución del empleo de sustancias potencialmente contaminantes para el ambiente.

La característica química principal de los hidratos de carbono es la presencia de un grupo funcional de tipo carbonilo (aldehído o cetona) y de varios grupos hidroxilo. En particular, las aldosas (con aldehídos como grupo funcional) pueden ser oxidadas en medio ácido diluido (medio de síntesis) para dar derivados **de ácidos carboxílicos**, así como es señalado en la *Figura 6*:

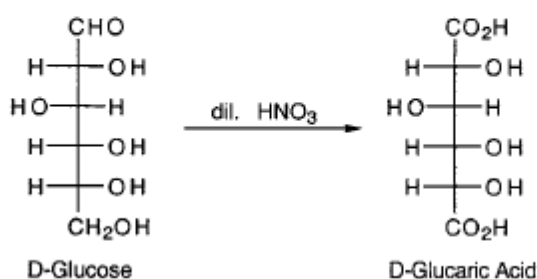
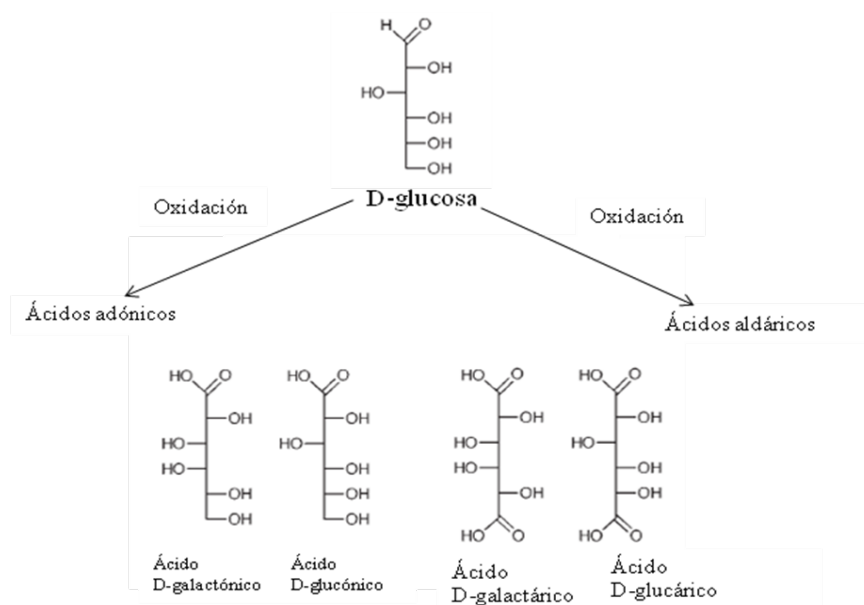


Figura 6. Esquema de la oxidación de glucosa en presencia de ácido nítrico diluido.

Por muchos años la oxidación con ácido nítrico ha sido empleada para convertir los carbohidratos a ácidos carboxílicos [58, 60, 61,62]. En ese sentido, en la *Figura 7* son mostradas los posibles productos de oxidación de la glucosa bajo estas condiciones.



I.1.5.- Síntesis por microondas

Desde el siglo pasado se comenzó el empleo de las microondas como forma de producir la elevación de temperatura en un sistema de reacción, lo cual ha constituido un novedoso y no convencional método de síntesis, tanto en química orgánica como en química inorgánica, permitiendo obtener condiciones que mejoran notablemente la uniformidad de las propiedades de los productos procesados, generando además, reducciones significativas en los costos de fabricación de los materiales como consecuencia de un importante ahorro energético y cortos tiempos de procesamiento[32].

Las microondas se localizan en el espectro electromagnético entre las frecuencias IR y las ondas de radio. Son radiaciones no ionizantes, es decir, no modifican la estructura electrónica del material. Sus características ofrecen posibilidades que no se logran con las fuentes convencionales de calentamiento. Entre ellas están: penetración de la radiación, calentamiento rápido y selectivo del material a través de una absorción diferenciada. La interacción de las microondas con la materia produce una elevación de temperatura sólo si la misma posee dipolos eléctricos o tiene posibilidad de que sean inducidos. Por ello, la utilización de las microondas implica un conocimiento de determinadas características de los materiales a tratar, tales como sus propiedades dieléctricas a elevadas temperaturas [33-34].

Cuando las ondas son absorbidas por el material los dipolos existentes o los inducidos se ponen en acción, esto es, vibran y rotan, produciendo energía térmica en todo el seno del material, básicamente por fenómenos de fricción a nivel atómico-molecular. Si el material es un dieléctrico dipolar, la absorción de la radiación es máxima. Si son conductores del calor, disipan muy rápido la energía y por tanto, no permiten que haya calentamiento interno. En los conductores metálicos los electrones se mueven libremente en respuesta al campo externo, generando un campo propio, de ahí que las microondas incidentes sean reflejadas, por lo que no se calientan tampoco. En los aislantes, los electrones no se mueven libremente, pero la reorientación electrónica ó distorsión de los dipolos inducidos o permanentes pueden llevar al calentamiento. Los materiales cerámicos de naturaleza dieléctrica (aislantes eléctricos) son transparentes a

las microondas a temperatura ambiente, pero por encima de una temperatura crítica ($T_{crit.}$), estos materiales comienzan a absorber la radiación de manera más eficiente. Los componentes principales del horno de microondas son el magnetrón y la guía de ondas. En la *Figura 8* puede verse el esquema de un horno de microondas doméstico [34].

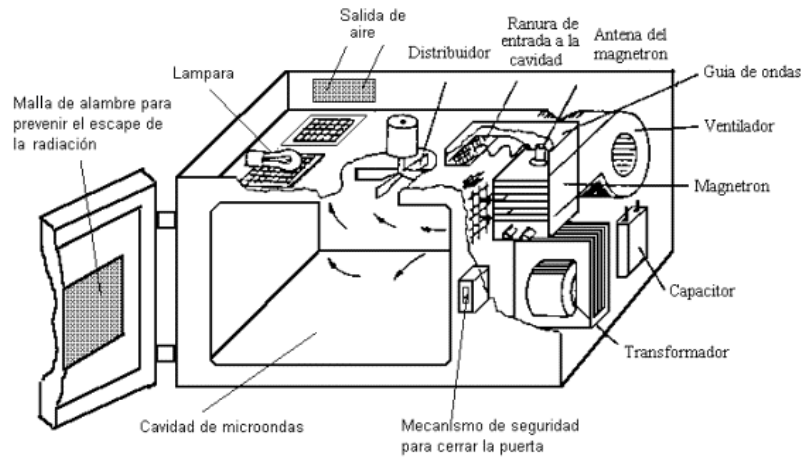


Figura 8. Esquema interno de un horno de microondas [34].

El magnetrón es un diodo termoiónico que tiene un ánodo y un cátodo calentados directamente. Cuando el cátodo se calienta, los electrones se liberan y son atraídos hacia el ánodo que está compuesto de un número impar de pequeñas cavidades. El espacio entre ellas se comporta como un capacitor. Por tanto, el ánodo es una serie de circuitos que se sintonizan para oscilar a una frecuencia específica [34].

Se induce axialmente un campo magnético muy fuerte a través del arreglo del ánodo que tiene el efecto de curvar la trayectoria de los electrones mientras viajan del cátodo al ánodo. Al paso de los electrones a través de los espacios de las cavidades se induce una carga pequeña en el circuito sintonizado. Este proceso de oscilación continúa hasta que esta alcanza una gran amplitud y es sacada del ánodo por medio de una antena. Así, por ejemplo, de los 1200 W de potencia de línea empleados en un magnetrón, unos 600 W son convertidos en energía electromagnética. El resto se convierte en calor que debe ser disipado con aire o mediante un circuito de enfriamiento por agua en el magnetrón.

La guía de ondas es un canal de sección rectangular construido con metal laminado. Sus paredes reflectoras permiten la transmisión de las microondas desde el magnetrón hasta la cavidad del horno [33,34].

Las paredes reflectoras de la cavidad de microondas son necesarias para prevenir fugas de la radiación y para incrementar la eficiencia del horno.

El calentamiento normal *por efectos del incremento de la temperatura* se produce desde el exterior de la muestra hacia el interior por conducción, produciéndose una “cadena” de pérdidas energéticas, mientras que por microondas, el calentamiento se produce en toda la masa de la muestra debido a la excitación de los dipolos en toda su extensión. Es por ello que los procesos que se efectúan en hornos de microondas son mucho más rápidos y de menor consumo energético que los que se realizan en un horno convencional.

I.1.5.1.- Mecanismos de calentamiento

Como toda radiación electromagnética la radiación de microondas, tiene una componente de campo eléctrico y una componente de campo magnético.

Las interacciones de la componente del campo eléctrico actúan con la materia mediante dos mecanismos, el de polarización dipolar y el de conductividad.

Para que una sustancia genere calor cuando es irradiada con microondas, esta debe poseer un momento dipolar eléctrico, como por ejemplo el que tiene la molécula de agua. El dipolo eléctrico es sensible a campos eléctricos externos y tendrá la tendencia a alinearse con este campo. La dependencia de la intensidad del campo eléctrico con el tiempo provocará, a las frecuencias de gigaciclos, rotaciones moleculares. El campo aplicado suministra la energía necesaria para ésta rotación de unos átomos respecto a otros. Desde el punto de vista molecular, el calentamiento es provocado por el movimiento promedio de las moléculas, las cuales aumentan la energía cinética de rotación [34].

El mecanismo de conductividad tiene más interacciones que el mecanismo dipolar, en cuanto a la capacidad de generar calor. Una solución que contiene iones, bajo la influencia de un campo eléctrico se movilizará e implicará el gasto de energía debido a un aumento en las colisiones, convirtiendo la energía cinética en calor.

I.1.5.2.- Ventajas y desventajas del empleo de las microondas como método de calentamiento

Ventajas

- (a) Corto tiempo de reacción
- (b) Calentamiento uniforme
- (c) Ahorro de energía eléctrica. Una razón es que las microondas pasan a través de las paredes del recipiente calentando solo la muestra. Actúan únicamente a nivel molecular [34]

Desventajas

- (a) La materia con baja constante dieléctrica absorbe menos la radiación de microondas que las de alta constante dieléctrica. Por ello los mecanismos de calentamiento son más efectivos en el último caso más que en el primero.
- (b) No se puede emplear en el calentamiento de gases.
- (c) En la actualidad es difícil el control de la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción bajo estudio [34]

PARTE EXPERIMENTAL**I.2.1.- Metodologías de síntesis y materiales**

Las alúminas fueron sintetizadas mediante el método, establecido por *Xu et al.* [5], con algunas modificaciones en el tratamiento de secado. En este sentido se preparó una suspensión en la que se mezclaron la fuente de aluminio, carbohidrato y agua a temperatura ambiente. La relación molar de Al^{3+} : carbohidrato: H_2O en la solución, fue de 1:1:75. Las suspensiones fueron agitadas continuamente durante 45 minutos. El pH fue ajustado gota a gota con una solución de ácido nítrico diluido al 10% v/v hasta alcanzar un valor de 5 [1]. Posteriormente la muestra, fue envejecida por un período de 5 h, para luego ser calentada en estufa a 80 °C durante 18 h y 115 °C por 2 h, lo cual permitió remover el agua y demás compuestos volátiles. El material seco fue calcinado en flujo de aire (sistema dinámico) a una temperatura de 600 °C por 9 h, empleando una velocidad de calentamiento de 1°C/min y un flujo de 1 mL de aire /min /g de sólido, a fin de eliminar el agente templante. El protocolo del tratamiento de calcinación aplicado es mostrado en la *Figura 9*.

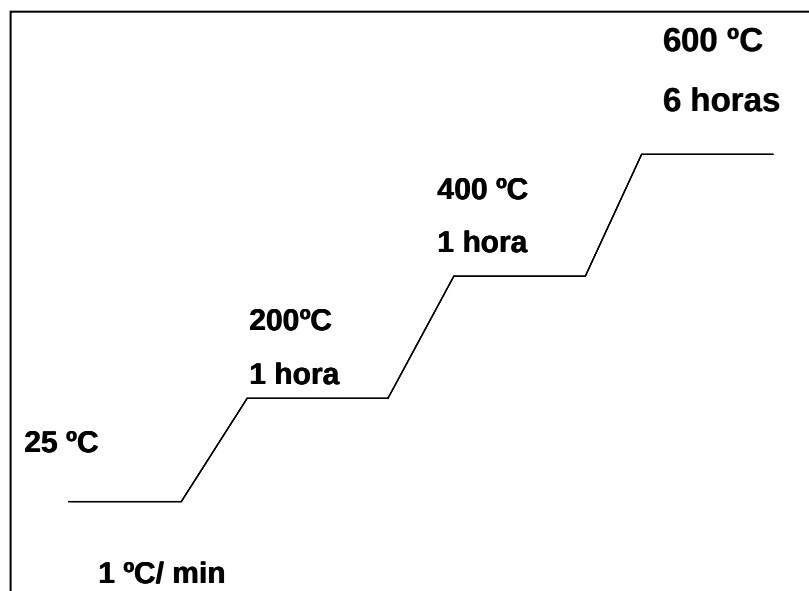


Figura 9. Programa de temperatura empleado en la calcinación de las muestras.

A objeto de comparación las muestras sintetizadas también fueron calcinadas en muflas siguiendo el mismo protocolo de calentamiento planteado anteriormente.

Para la realización de los estudios se seleccionaron tres fuentes de aluminio como presursos: una boehmita, preparada a partir de polvos de hidróxido de aluminio, en autoclave a una temperatura de 300 °C y 80 atm de presión. Una pseudoboehmita preparada mediante síntesis hidrotérmica obtenida por precipitación en medio ácido (método sol gel) a baja temperatura y finalmente a objeto de comparación se empleó un reactivo grado analítico: isopropóxido de aluminio (ALISOP, 99% Aldrich) que no se produce en el país.

En las experiencias referentes al efecto del tipo de carbohidrato se emplearon glucosa (monosacárido), y lactosa (disacárido) grado analítico (99% Aldrich). Para la muestra preparada con el polisacárido se utilizaron 0,2 moles de isopropóxido de aluminio y 1 gramo de almidón comercial (*Plancholin*) en 75 mL de agua siguiendo el método anteriormente propuesto.

1.2.1.1.- Estudio del efecto del tipo de secado

Las muestras sintetizadas fueron sometidas a dos tipos de tratamiento de secado. Uno convencional (o tratamiento A) que consistió en un secado en estufa por un período de 18 h a 80 °C y 2 h a 115 °C, seguido por un tratamiento de calcinado en mufla con aire estático por 9 h alcanzando una temperatura final de 600 °C (Figura 7).

El segundo tratamiento, no convencional (tratamiento B) el cual consistió de un secado en estufa por un lapso de 18 h. a 80°C, 2 h a 115 °C y luego como paso adicional un calentamiento en microondas a una potencia de 65 vatios por un tiempo de 2 min. Este paso adicional en el microondas, permitió alcanzar una temperatura de 340 °C; igual que el caso anterior, el calcinado fue realizado en mufla con aire estático por un período de 9 h, alcanzando como temperatura final los 600 °C.

1.2.1.2.- Estudio del efecto del tipo de calcinado

Adicionalmente, se estudió como parámetro el efecto del tipo de tratamiento de calcinación (mufla (sistema estático) y flujo de aire (sistema dinámico)) en las

propiedades texturales y morfologías de los sólidos sintetizados. A tal fin, se empleó el protocolo de temperatura señalado en la Figura 7.

Para la calcinación en flujo de aire se requirió colocar el producto de la síntesis en un reactor de cuarzo al cual le fue suministrada una corriente gaseosa de aire sintético, empleando un flujo de 1mL de aire sintético/ min / g de muestra. El tipo de sistema instalado permite que el vapor de agua y los productos gaseosos de la descomposición de la glucosa, salgan del lecho con el gas, mientras el óxido de aluminio se va depositando a medida que ocurre la transformación por efectos de la temperatura.

El sistema anteriormente descrito, está compuesto principalmente por un reactor de cuarzo cilíndrico, provisto de un filtro de material cerámico.

1.2.2.- Técnicas de caracterización

Los materiales sintetizados han sido caracterizados mineralógica y estructuralmente por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, resonancia magnética de sólidos y análisis térmico; texturalmente mediante las isothermas de adsorción/desorción de N₂ y morfológicamente empleando la microscopía electrónica de barrido.

Se expone a continuación el conjunto de técnicas utilizadas, sus principios de funcionamiento y los equipos empleados en la realización de este trabajo.

1.2.2.1.- Difracción de rayos X

Esta técnica ha sido utilizada para determinar la composición mineralógica y estructural de los precursores (fuente de aluminio, boehmita y pseudoboehmita) y la presencia de distintas fases cristalinas presentes en los materiales preparados.

Principios

La técnica de difracción de rayos X consiste en la incidencia, con un determinado ángulo, de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran su estructura y del ángulo de difracción θ .

La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo θ [35,36].

Únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de Bragg (Ec.5), que indica la relación entre el espaciado cristalino (d_{hkl}), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractado 2θ :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (Ec.5)$$

siendo (n) un número entero.

La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma de polvo es [35,36]:

- a) espacio interplanar,
- b) índices de Miller de las reflexiones,
- c) dimensiones de la celda y del tipo de red,
- d) intensidad de las difracciones,
- e) identificación cualitativa de los compuestos cristalinos,
- f) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas
- g) determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

Equipo utilizado

El difractómetro utilizado para el análisis de rayos X, siguiendo el método de polvo, fue un difractómetro Siemens modelo D-5005 que consta de un generador, con una tensión de 40 kV e intensidad de haz de 45 mA, y de un goniómetro con una amplitud de barrido de 5 a 80° (2θ); lleva acoplada una unidad de programa de control que permite seleccionar las condiciones óptimas para la obtención del difractograma, y un registrador Philips modelo PM 8203 A. Se utilizó la radiación $K\alpha$ de Cu, con una longitud de onda de 1.5418 Å. La velocidad de barrido fue de 1° (2θ)/min.

I.2.2.2.- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Esta técnica está fundamentada en las oscilaciones de los átomos que constituyen las moléculas en torno a su posición de equilibrio a temperatura ambiente. La amplitud (0.01-0.1 Å) y la frecuencia (10^{12} - 10^{14} Hz) características de estas vibraciones, hacen factible su interacción con radiación infrarroja [37,38].

Generalmente para señalar posiciones de las vibraciones en un espectro se utiliza el número de onda en cm^{-1} , el cual es definido por la Ec.6 :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Ec.6})$$

Siendo λ , la longitud de onda.

En la región del infrarrojo ($5000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$), los estados de excitación que se producen son de vibración-rotación, que se refieren a las deformaciones que se generan en los enlaces entre los átomos en las moléculas de estudio. Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlace constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética [37]. Además, los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción característica a diferentes números de onda. Por lo tanto, con radiación en el rango infrarrojo, se pueden determinar grupos funcionales químicos en una determinada muestra, comparando las frecuencias de vibración obtenidas con las conocidas en la bibliografía [37-39].

El procedimiento más extendido para obtener las bandas de absorción es mediante la técnica experimental de transmisión:

Cuando la radiación incide sobre la muestra, parte de ella se transmite, parte se absorbe y parte se refleja. El porcentaje de radiación transmitida para cada frecuencia está dada por la expresión (Ec.7):

$$\%T = 100 \left(\frac{I_M}{I_o} \right) \quad (\text{Ec.7})$$

Donde: I_M es la intensidad detectada a través de la muestra y I_o es la intensidad de la radiación sin muestra. Se puede representar así el % T en función de λ , obteniendo el espectro en estudio [37-39].

Equipo utilizado

El equipo utilizado para la realización de estos experimentos ha sido un Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Perkin Elmer, modelo 1605, con un rango de barrido entre $4000\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$, conectado a un ordenador e impresora para el procesamiento de los datos.

Preparación de las muestras

Se hizo mediante la técnica de las pastillas de KBr, utilizando una porción de 1% de la muestra a analizar, para poder trabajar en condiciones de transmitancia.

Las pastillas con KBr (transparentes a la radiación IR) son preparadas para la identificación de los grupos funcionales de las muestras. La técnica consiste en mezclar perfectamente 1 mg de muestra seca finamente molida con 100 mg de KBr. Con esta mezcla se forma una pastilla de aproximadamente 1 cm. de diámetro, haciendo vacío con una bomba rotatoria y en una prensa a 5 Toneladas durante aproximadamente 2 minutos.

1.2.2.3.- Análisis Térmico (AT)

El análisis térmico (AT) incorpora técnicas de evaluación que contemplan a la temperatura como variable principal: el material en estudio es sometido a alguna secuencia térmica que puede consistir en un simple proceso de calentamiento o enfriamiento desde una temperatura a otra, o mantener una temperatura constante (isoterma).

1.2.2.3.1.- Análisis Termogravimétrico

Es un análisis térmico que comprende el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto, cuando es sometida a un calentamiento a altas temperaturas. En la termogravimetría la medida del cambio de masa en una muestra con la temperatura se realiza en una termo-microbalanza, donde el platillo con la muestra se introduce en un horno de alta precisión y en una atmósfera dinámica o estática de un gas determinado [40,41]. El aumento o disminución del peso se registra en función de la temperatura o del tiempo teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento del horno que permite realizar medidas a diferentes presiones atmosféricas, desde el vacío ($< 10^{-4}$ Pa) a altas presiones (> 3000 kPa). El control de la temperatura se regula mediante programadores especiales que permiten un amplio rango de velocidades de calentamiento [41].

A partir del termograma que se obtiene en función de la temperatura (curvas TG) se permite conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales y se pueden identificar

las diferentes etapas que tienen lugar durante la descomposición, pudiéndose representar sobre la gráfica la derivada de la función la cual permite su observación con más claridad [40-41].

Interpretación de las curvas termogravimétricas

En la *Figura 10* se presentan los principales tipos de curvas en el análisis termogravimétrico

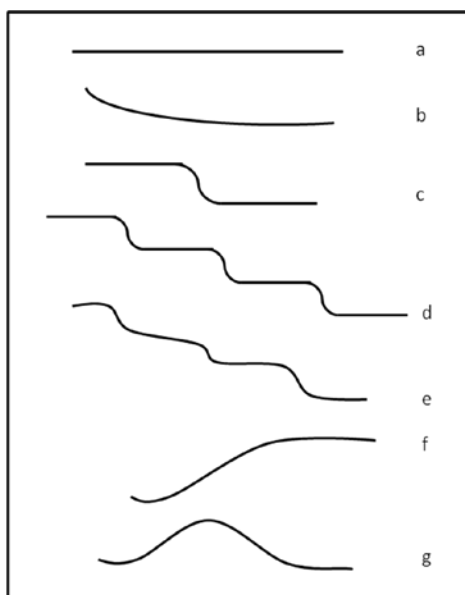


Figura 10. Principales tipos de curvas termogravimétricas [43].

Descripción:

- (a) La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado. Pero sin embargo, pudieran estar ocurriendo reacciones tipo: transición de fase, fundido, polimerización.
- (b) En un proceso de estas características, pudiera estar ocurriendo una rápida pérdida de masa inicial, lo cual es característico de procesos de desorción o secado.
- (c) Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.
- (d) Se indica una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se puede definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría la reacción.

- (e) También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y es poca la información que se obtiene de la estequiometría de la reacción.
- (f) Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.
- (g) En este proceso se produce inicialmente una clara ganancia de masa lo cual pudiera ser como consecuencia del producto de una reacción de oxidación que posteriormente se descompone a temperaturas más elevadas.

Adicionalmente se puede mencionar, que para la resolución de las curvas complejas de TG se registran las curvas DTG, tal y como se ilustra en la **Figura 11**.

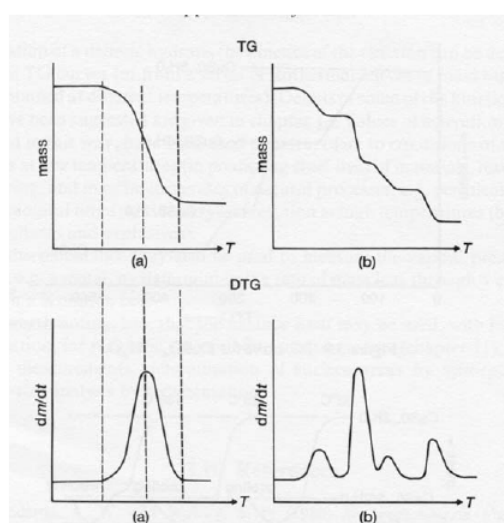


Figura 11. Comparación de curvas TG y DTG.

Equipo utilizado

Las muestras fueron caracterizadas en una *Analizador Termogravimétrico Du Pont 990*, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de aire de 100 mL/min. La temperatura final fue de 800 °C.

Condiciones de análisis:

Aire sintético: 99.999 % de pureza

Rango: desde temperatura: ambiente (TA) hasta 825°C

Temperatura inicial: 25° C

Velocidad de calentamiento: desde 1 °C/min.

Flujo: 50 cc/min

Rango de TG (cantidad de muestra): desde 10 mg.

El equipo lleva también un sistema de entrada de gases de flujo controlado, la sensibilidad es de 100 µg y la pérdida de peso se refleja directamente en porcentaje de la muestra. Pueden obtenerse también curvas integrales y diferenciales del análisis realizado.

1.2.2.4.- Análisis morfológico: Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite observar la topografía de un material utilizando los electrones secundarios, producidos por la interacción de un haz de electrones de alta energía con la superficie de la muestra a analizar [42].

Con la microscopía electrónica de barrido, se pueden estudiar los siguientes parámetros:

- (a) Tamaño y forma de cristales.
- (b) Porosidad.

Equipo utilizado

Para la obtención de las micrografías que se presentan en este trabajo se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido *Hitachi- H2400*. El voltaje utilizado está comprendido entre 20 y 40 kV. Las muestras se prepararon mediante electrodeposición de una delgada película de platino sobre las mismas operando a alto vacío y utilizando un portamuestras de carbono.

1.2.2.5.- Análisis textural

El análisis de la textura de los sólidos porosos está definida por diferentes variables entre las que se destacan las siguientes [42,43]:

Área superficial: superficie por unidad de masa del sólido, con dimensiones L^2/M (L - longitud, M - masa).

Volumen específico de poro: volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido, con dimensiones L^3/M .

Radio de poro: radio de la sección transversal de cada poro o cavidad, con dimensión L.

En general la forma de los poros no es geométricamente perfecta, por lo que esta magnitud es considerada como el valor que tendría el radio de la sección transversal de un poro cilíndrico. Una mejor descripción de la estructura porosa del sólido se obtiene mediante la "distribución de tamaño de poros", a partir de la cual se puede estimar el diámetro de poro promedio.

Para la medida de estas variables texturales, hay dos técnicas especialmente extendidas, la adsorción física de gases, en particular de nitrógeno y la porosimetría de mercurio. En el presente trabajo especial de grado se empleó para el estudio de las propiedades texturales de los sólidos sintetizados la adsorción física de nitrógeno.

1.2.2.5.1.- Adsorción física de nitrógeno y determinación de las áreas específicas por el método Brunauer, Emmet y Teller (BET)

1.2.2.5.1.1.- Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Consiste en el estudio de las cantidades de gas adsorbidas por un sólido, en función de la presión relativa del gas en contacto (en este caso nitrógeno), a temperatura constante. La curva característica de estas medidas es la isoterma de adsorción [43-46]. Para construir la isoterma de adsorción, usualmente se fija la temperatura y se van determinando las cantidades de gas adsorbidas a distintas presiones [43-46].

En general, cuando un gas se pone en contacto con un sólido se producen diversos tipos de interacciones entre las moléculas del gas y la superficie del sólido. Si el gas permanece fijado en la superficie del sólido puede suceder que la interacción entre el sólido y el gas sea débil (de la magnitud de una condensación) o que sea fuerte (como una reacción química). En el primer caso se habla de adsorción física y en el segundo caso de adsorción química. A continuación se citan algunos criterios que distinguen la adsorción química de la adsorción física [43-45].

Adsorción física

- a) Es una interacción débil.

b) Es un proceso exotérmico (las fuerzas de Van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida.

c) La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido y ΔH°_{ads} se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra.

d) La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.

e) La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente.

d) La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La ΔH_{ads} para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación.

Adsorción química

a) Se forman enlaces químicos

b) Solo se forman monocapas en la superficie del sólido. Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.

c) Puede o no ser reversible

d) Su $-\Delta H_{ads}$ está en el orden de los 40-800 KJ/mol

e) La quimisorción es específica. Por ejemplo el N_2 es quimiadsorbido a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Zn, Ag, Cu o Pb.

En un proceso de adsorción, la cantidad de gas o vapor adsorbido a una presión y temperatura determinadas es función de la naturaleza del adsorbente y el adsorbato.

Para los estudios experimentales de la adsorción-desorción-de nitrógeno sobre un sólido, se debe previamente, preparar las muestras, mediante un pre-tratamiento de degasificación durante 24 horas a 140 °C, y un vacío de 10^{-3} mm de Hg.

Una vez alcanzada, mediante adsorciones sucesivas del gas, presiones relativas próximas a la unidad, es posible determinar la cantidad de adsorbato que permanece retenido para valores decrecientes de P/P_0 .

La curva resultante es la isoterma de desorción. Ambas curvas, desorción y adsorción, no tienen porque coincidir en todo el rango de presiones relativas. La diferencia entre una y otra se conoce como curva de *histéresis*.

Para un tipo de sólido la forma de la isoterma y del ciclo de histéresis están determinados por la estructura porosa. Así pues, la primera fuente de información sobre las propiedades texturales de un sólido se obtiene de la forma que presenta la isoterma de adsorción y del ciclo de histéresis [43-47].

Entre los primeros trabajos que lograron explicar las isothermas se encuentran los de Langmuir y Freundlich [44]. Posteriormente, Brunauer, Deming, Deming y Teller BDDT, clasificaron las isothermas en cinco tipos básicos, las cuales se ilustran en la *Figura 12* [44].

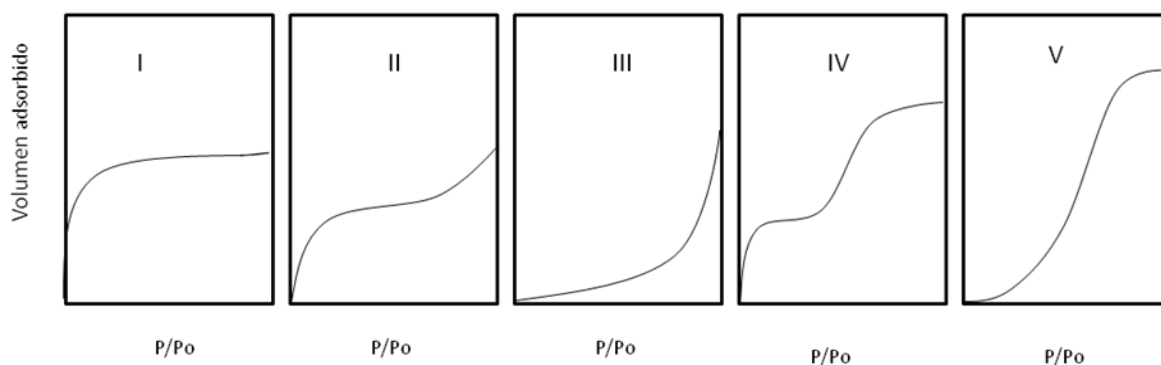


Figura 12. Isothermas de adsorción, clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller [44].

El tipo I se denomina, isoterma de Langmuir. Esta isoterma representa la adsorción en forma de capa mono-molecular.

La isoterma tipo II se ha atribuido a la adsorción en capa multi-molecular, y es conocida también como isoterma sigmoidea.

Los tipos III y V son escasos; y las presentan sistemas en los cuales las interacciones sólido gas son extremadamente débiles.

El tipo IV es común en estructuras porosas de diversos tipos.

De Boer [45] propuso una clasificación de las isothermas que relacionaba la forma del ciclo de histéresis con la de los poros presentes en el adsorbente, siendo pues, otro parámetro que aporta información sobre la estructura del sólido. Esta clasificación es mostrada en la *Figura 13*.

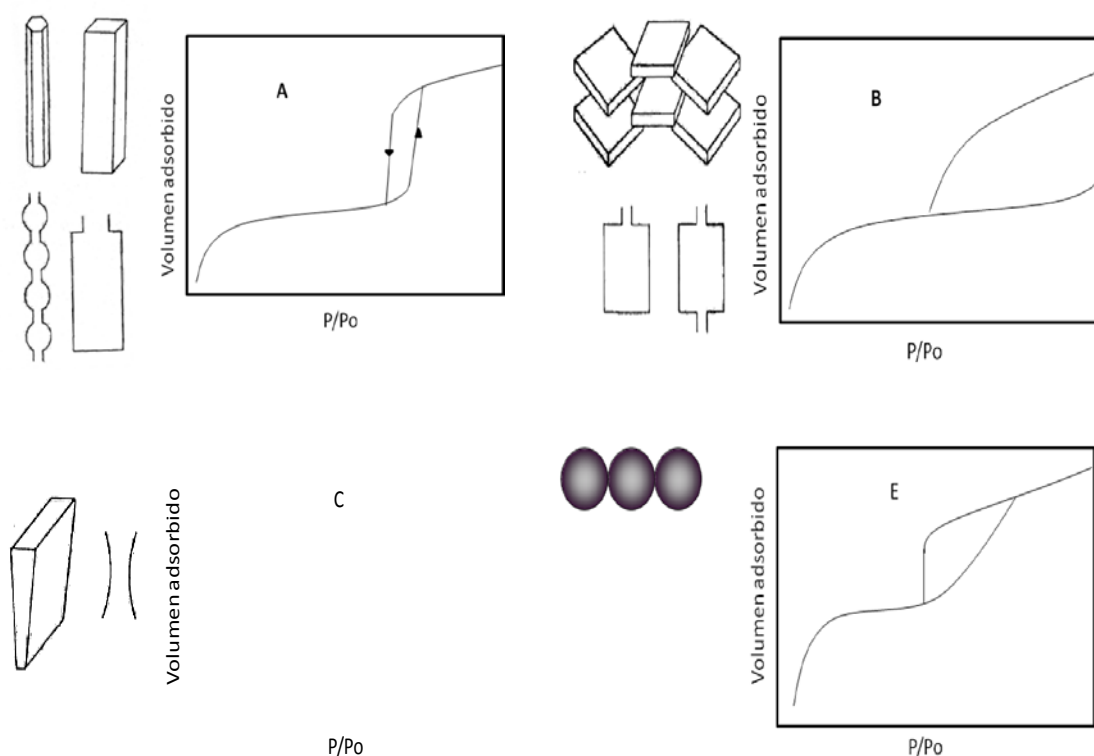


Figura 13. Algunas de las Isothermas de la clasificación de Boer.

En la literatura podemos encontrar miles de isothermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isothermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC.

A continuación, en la *Figura 14* son mostradas las seis tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.

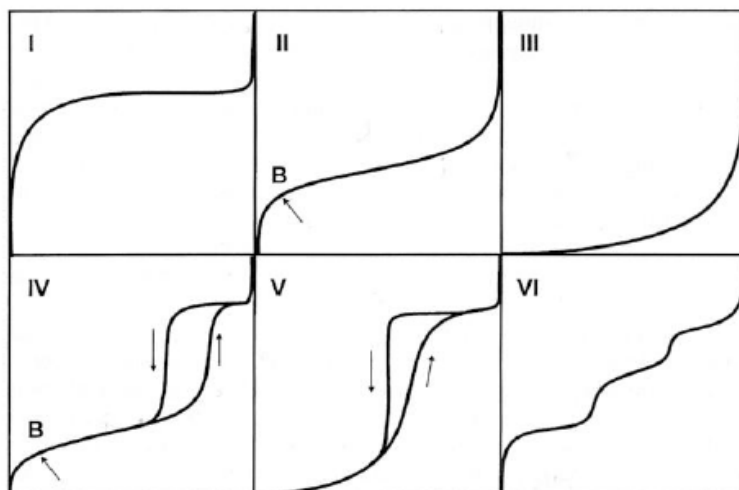


Figura 14. Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.

En la Figura 14 se indican los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) que fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E., conocida como la clasificación BDDT3, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero es interesante desde el punto de vista teórico.

I.2.2.5.1.2.-Tipos de Isothermas de Adsorción

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), aumenta rápidamente a bajas presiones ($P/P_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el mencionado plateau.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la inflexión de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección casi lineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular y empieza la formación de las

capas multimoleculares o multicapas. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas [43-47].

Tipo III: es convexa respecto al eje de la presión relativa (P/P_0) en todo el rango de presiones. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

Tipo IV: es una isoterma caracterizada porque a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo más distintivo su abertura de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades del sólido.

Tipo V: al igual que las isothermas Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia de la abertura de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros.

Tipo VI: se le asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema [43-47].

I.2.2.5.1.3.- Isothermas tipo IV, el fenómeno de condensación capilar y la formación de la histéresis.

Condensación Capilar.

La condensación capilar es la fase final del proceso de adsorción de un vapor en un sólido poroso y permite determinar la distribución de tamaños de poros. Esto es posible gracias al efecto que produce la curvatura de la interfase sobre la presión de condensación del vapor. El estudio de los sólidos porosos, (en particular los mesoporosos) está estrechamente vinculado al concepto de condensación capilar, que puede ser expresado en forma cuantitativa a través de la ecuación de Kelvin tal y como se presenta a continuación:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma_{vL}}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (Ec.8)$$

donde r_m , corresponde al radio de curvatura de la interfase esférica, γ es la tensión superficial, v_L es el volumen molar del líquido y P_0 es la presión de saturación del vapor, la que corresponde a $r_m = \infty$. En su deducción se ha supuesto que v_L es independiente de la presión, es decir, el fluido es incompresible. A partir de esta ecuación, se puede observar que si el vapor está del lado cóncavo de la interfase líquido-vapor (burbuja), la presión de vapor P será menor que la correspondiente a una interfase plana (presión de saturación P_0). Por lo que, cuanto menor sea el radio de curvatura r_m , menor será la presión a la que condense el vapor. En consecuencia, *la condensación capilar del vapor en un dado poro de tamaño r_m ocurrirá a una presión P (menor que P_0), la cual es determinada por la ecuación de Kelvin*. Esto siempre y cuando el menisco sea cóncavo [43,48,49].

Prácticamente todos los procedimientos utilizados para el cálculo de la distribución de tamaño de poros a partir de las isothermas del tipo IV se basan en esta ecuación. Su correcta aplicación nos permite obtener información sobre la estructura del sólido poroso, información que no podemos obtener de otra manera, o que implica el uso de técnicas muy costosas y de difícil acceso[48,49].

Si regresamos a *las isothermas tipo IV* correspondientes a la adsorción en multi-capas sobre materiales porosos, se podría explicar entonces mediante el fenómeno de la condensación capilar y *la ecuación de Kelvin*, la consecuente formación del ciclo de histéresis[43,48,49]:

Si se supone un capilar con un diámetro variable, tal y como es mostrado en la *Figura 15*. El sitio donde en principio aparece la condensación capilar será donde, de acuerdo a *la ecuación de Kelvin*, el radio sea menor, es decir en el punto(a). El poro queda taponado, pero al aumentar la presión, este tapón es empujado hacia dentro, se igualan las presiones en todo el capilar y vuelve a aparecer condensación en (a) y en aquellos otros puntos que les corresponda [43]. Este proceso de equilibrio tendrá lugar hasta que el capilar este lleno. En cambio para la desorción el proceso es completamente diferente. Supongamos que el capilar se ha vaciado hasta (a) y se tiene una P de equilibrio según *la ecuación de Kelvin*. A esta presión debería haberse evaporado el líquido situado en el punto b, ya que el radio es mayor. Sin embargo, el sitio por donde

puede evaporarse el líquido es por (a). Pero en (a) la presión de vapor es menor ($r_a < r_b$) y, por consiguiente, no habrá evaporación. Así, hasta que la presión exterior disminuya al valor apropiado, no se producirá el vaciado de todo el capilar. El proceso de desorción no es de equilibrio mientras que el de adsorción sí, de ahí **la histéresis** [43-45].

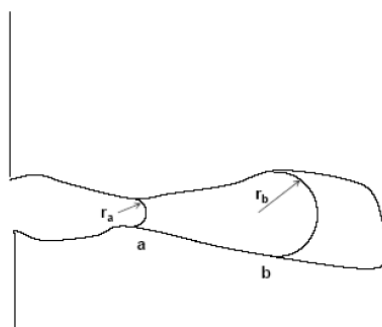


Figura 15. Diagrama de un poro y fenómeno de condensación capilar [43,48,49].

I.2.2.5.1.4.- Histéresis asociada con la forma del poro.

El uso de la ecuación de Kelvin para la determinación de la distribución de tamaños de poro esta directamente vinculada con la abertura de histéresis, ya que es ahí donde se produce el fenómeno de la condensación capilar.

El origen de la histéresis se debe a diversos factores, en particular como se mencionó anteriormente, la geometría del poro puede ser responsable de la aparición de la abertura de histéresis, pero igualmente se ha mencionado que el efecto de bloqueo de los poros durante la evaporación capilar también puede provocar que el ciclo de *adsorción-desorción* no sea reversible. Existen otros factores menos frecuentes que también pueden originar la histéresis, como por ejemplo: la aparición de estados metaestables en la fase líquida, cambio en el ángulo de contacto de las interfases sólido-líquido-vapor, efecto de la tensión del líquido, rugosidad, deformación del sólido, etc.

Recientemente la IUPAC ha establecido una nueva clasificación de los ciclos de histéresis, en cuatro ciclos H1, H2, H3 y H4, la cual es presentada en la *Figura 16* [43,48, 49].

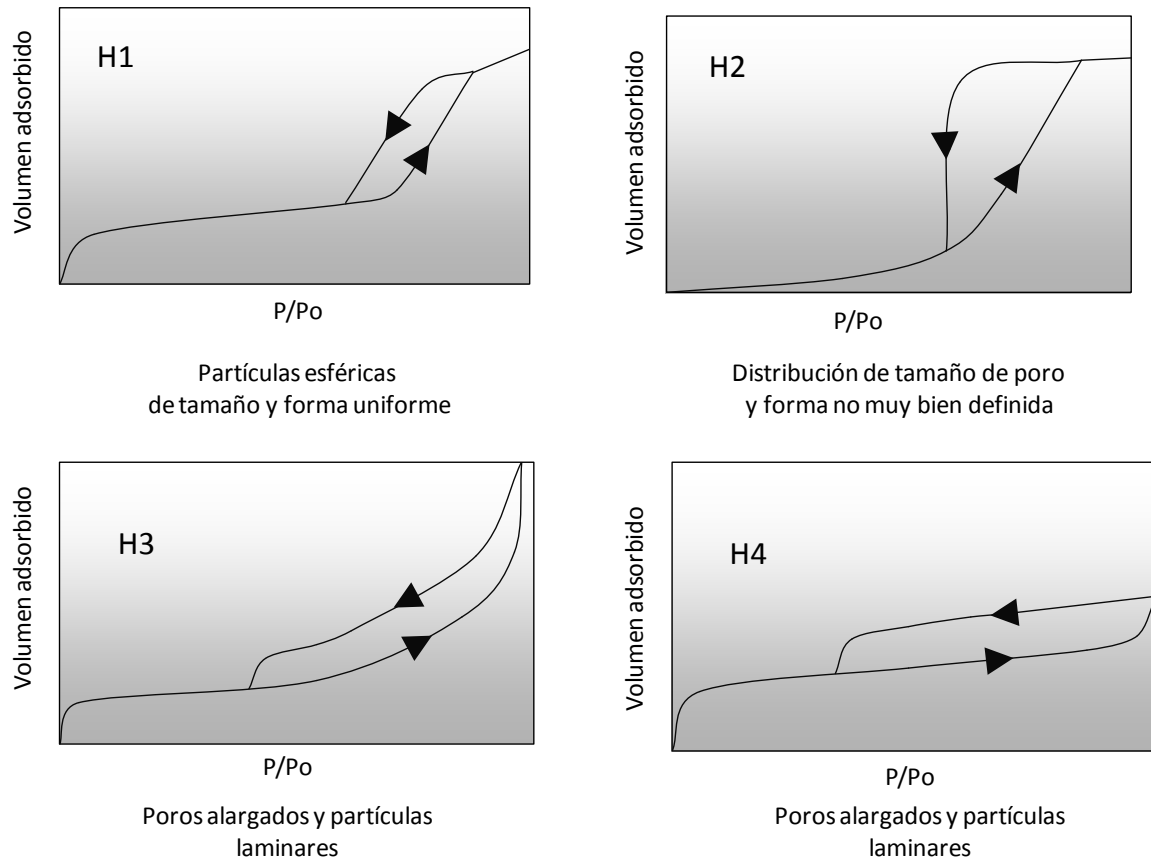


Figura 16. Nueva clasificación según IUPAC, para los ciclos de histéresis.

Cada una de esta isothermas esta asociada con una, o varias, estructuras porosas, la isoterma H1 es frecuentemente obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas (ej: materiales MCM-41), como poros cilíndricos abiertos y cerrados, o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos producen aberturas de histéresis tipo H2, Las histéresis tipo H3 y H4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas como lo son las arcillas pilareadas. La abertura de histéresis tipo H4 es característica de los casos en que la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos [43,48, 49].

I.2.2.5.1.5.- Estimación de la superficie específica, S_{BET}

La isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la inicial formada en la superficie del sólido, motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a altas presiones. Si se admite la posibilidad de formación de multicapas (Figura 17), el crecimiento sería indefinido hasta producirse la condensación del gas. La isoterma

mas usada para analizar la adsorción en multicapas se debe a S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller (1938) y es denominada isoterma BET [44].

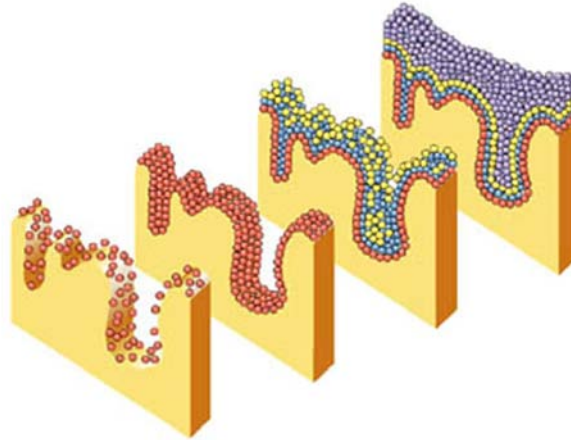


Figura17. Formación de muticapas sobre un sólido poroso.

Para la estimación de la superficie específica de un sólido, la IUPAC recomienda la utilización del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET) [43-45]. Basados en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a la de condensación de los mismos. Normalmente la isoterma BET se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{P}{V_{ads} (P - P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (Ec.9)$$

Donde: P es presión parcial del gas que se adsorbe, P_o es tensión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción, V_m es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, C es constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato y V_{ads} es volumen de gas adsorbido a la presión P.

Seleccionando los datos experimentales correspondientes a la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de $P/V_{ads} (P-P_o)$ frente a P/P_o será una línea recta según la ecuación 9. De la pendiente y la ordenada al origen de esta recta se puede calcular C y V_m , tal y como es indicado en la *Figura 18*.

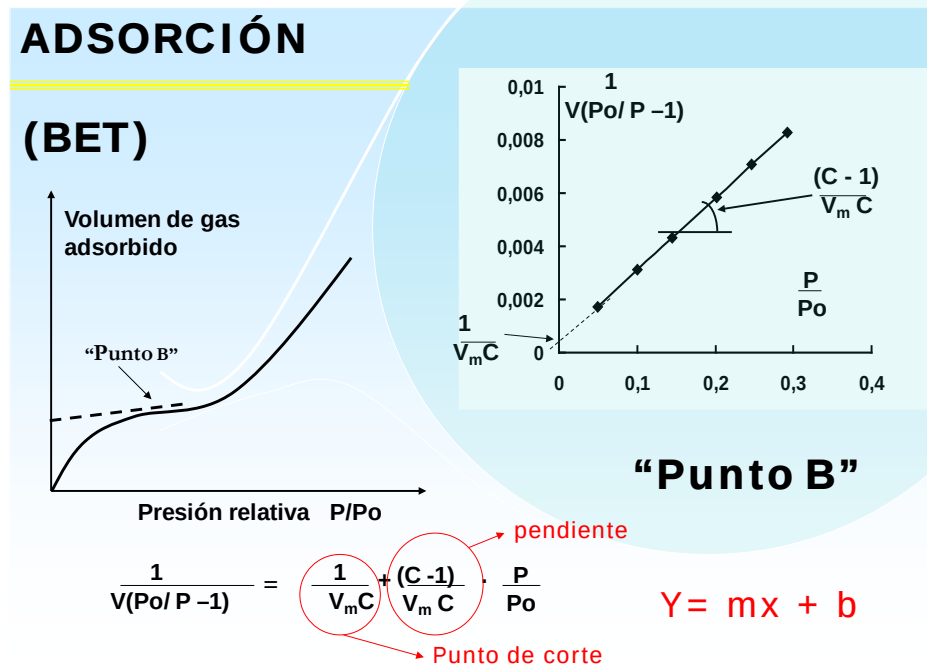


Figura 18. Representación de los datos experimentales de $P/V_{ads} (P-P_o)$ frente a P/P_o .

Generalmente, esta linealidad se presenta para un cierto intervalo de valores de P/P_o . Gregg y Sing [43] muestran distintas condiciones en que se cumple esta relación lineal para diversos sistemas. La representación de los datos experimentales indica, en cada caso, el intervalo de P/P_o adecuado para la aplicación de la ecuación 9.

Una vez conocido el volumen de la monocapa, la superficie específica viene dada por ecuación mostrada en la *Figura 19*.

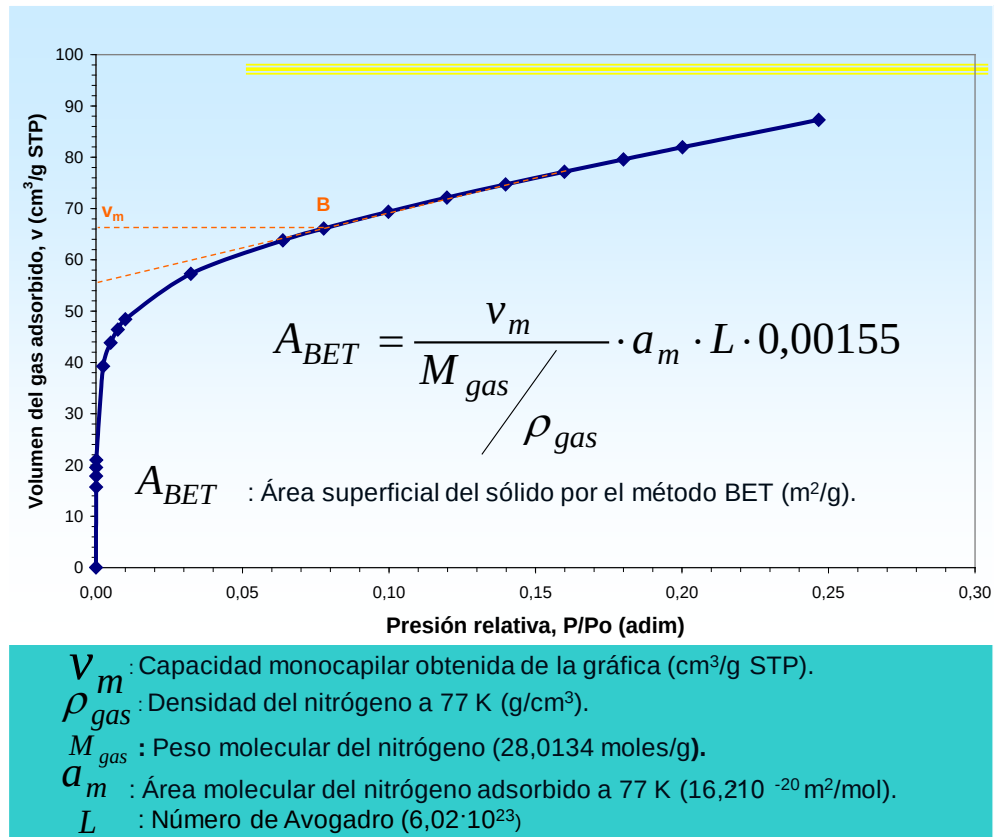


Figura 19. Cálculos del área BET a partir de la isoterma de adsorción.

Donde: L es el número de Avogadro, M es el volumen molar, V_m es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa,, A_m es la sección ocupada por la molécula adsorbida, que se puede calcular asumiendo el estado adsorbido al estado líquido, para el caso del nitrógeno, a la temperatura de condensación (-196 °C ó 77K), se admite 0,162 nm² (IUPAC).

Los datos experimentales de volumen adsorbido frente a la presión relativa permiten determinar la distribución de radios de poros del adsorbente [43]. El método se basa en la consideración de que los vapores condensan en los espacios reducidos por un efecto capilar, siguiendo la ecuación de Kelvin (Ec.24). En el transcurso de una adsorción, tienen lugar los dos efectos simultáneos: la adsorción sobre la superficie libre o sobre capas ya adsorbidas, representado por la ecuación BET y la condensación en capilares o poros cuyo radio Kelvin satisfaga la ecuación de Kelvin, para el caso del nitrógeno a un determinado valor P/P_o [43-45].

Los valores de t , equivalentes al número de capas adsorbidas en una superficie libre de poros conforme aumenta la presión relativa del adsorbato, se pueden obtener de distintas ecuaciones diseñadas al respecto. Una de ellas, derivada estadísticamente es la ecuación del empaquetamiento de las moléculas constituyentes de las mismas.

Harkins y Jura [46,47] propusieron la siguiente relación (Ec.10) también de forma empírica (método t plot), basados en métodos calorimétricos, y siempre trabajando con sólidos no porosos.

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log(P / P_0)} \right)^{1/2} \quad (Ec.10)$$

El “ t -plot” es un método de comparación estadístico, el cual permite calcular el área superficial del sólido, que si bien no da el valor exacto, proporciona un valor parecido al obtenido por el método BET, que algunas veces suele ser más conveniente. Adicionalmente es útil para verificar la presencia de microporosidad y mesoporosidad en los sólidos objeto de estudio [32,46,47].

La curva “ t -plot”, ilustrada en la Figura 20, representa el volumen adsorbido en función del espesor estadístico de las capas adsorbidas.

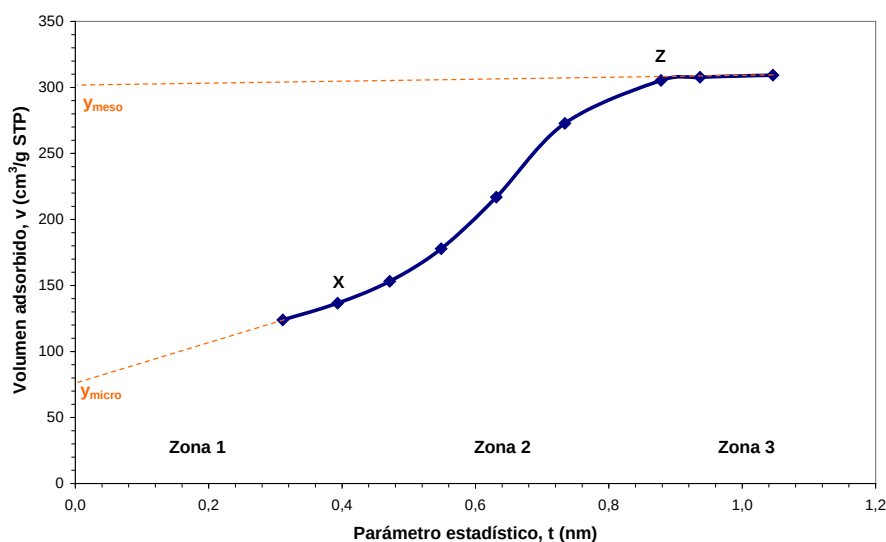


Figura 20. Ejemplo de una curva t -plot de una γ -alúmina.

Para obtener la curva “ t -plot” es necesario encontrar una relación empírica entre el espesor t y la presión relativa medida en el instrumento de fisisorción; dicha relación se

encuentra de la regresión de los datos de isothermas de adsorción de un material sólido no poroso, con las mismas características superficiales del sólido de interés [43,46-47].

La curva *t-plot* presenta tres zonas características, una primera zona a pequeños valores del parámetro *t* (a bajas presiones relativas), con un comportamiento lineal el cual se representa hasta el punto “X”, que indica la adsorción en multicapas dentro de los poros del material, la forma lineal de esta primera región, se hace evidente en la Figura 20; el intercepto de dicha recta con el eje de las ordenadas representa el volumen de los microporos a condiciones de presión y temperatura estándar y la pendiente de este segmento proporciona una medida del área superficial total del sólido.

La segunda zona característica del *t-plot*, la cual se representa entre los puntos “X” y “Z”, es la desviación vertical con un crecimiento exponencial que presentan las gráficas para valores del parámetro *t* intermedios. Dicha desviación se debe al fenómeno de condensación capilar en los mesoporos y únicamente confirma la presencia de los mismos que ya se evidenciaba en la isoterma de adsorción.

Por último se obtiene la tercera zona, se observa en la figura anterior después del punto “Z”, la cual es una sección lineal correspondiente a valores mayores del parámetro *t*, el cual corresponde a la adsorción en la capa externa del material, donde el intercepto de dicha recta con el eje de las ordenadas representa el volumen de los mesoporos a condición de presión y temperatura estándar y la pendiente de este segmento proporciona una medida del área superficial externa del sólido.

Para el cálculo del área superficial total del sólido por el *método t-plot*, se emplea la siguiente ecuación [32,43]:

$$A_{t-plot} = \frac{3,45 \cdot 10^4}{M_{gas} / \rho_{gas}} \cdot b_t \cdot 0,00155 \quad (Ec. 11)$$

Donde:

A_{t-plot} : Área superficial total del sólido calculado por el método *t-plot* (m²/g).

b_t : Pendiente obtenida mediante la primera zona de la curva *t-plot* (cm³/g STP/nm).

Para el cálculo del área superficial externa del sólido por el método *t-plot*, se utiliza la siguiente ecuación [54]:

$$A_{EXT} = \frac{3,45 \cdot 10^4}{M_{gas} / \rho_{gas}} \cdot c_t \cdot 0,00155 \quad (Ec. 12)$$

Donde:

A_{EXT} : Área superficial externa del sólido calculado por el método t-plot (m^2/g).

c_t : Pendiente obtenida mediante la tercera zona de la curva t-plot (cm^3/g STP/nm).

En cuanto al cálculo de los volúmenes para los microporos y los mesoporos, se emplea la expresión [55]:

$$V_n = 0,00155 \cdot y_n \quad (Ec.13)$$

Dónde:

n : Microporo (micro) o mesoporo (meso).

V : Volumen de n (cm^3/g).

y : Intersección de las rectas con el eje de las ordenadas para n .

Para el cálculo del volumen de poro, se podrá en algunos casos utilizar la siguiente ecuación:

$$V_p = V_{meso} + V_{micro} \quad (Ec.14)$$

Donde: V_p : Volumen de poro (cm^3/g).

La curva “t-plot” también sirve para obtener el diámetro de los poros, más concretamente, el diámetro hidráulico. Suponiendo geometría cilíndrica para los mesoporosos, se puede determinar el diámetro hidráulico (nm) de los poros calculando el cociente entre el volumen y el área de los poros [56].

Para el cálculo del diámetro hidráulico se emplea la expresión:

$$D_h = \frac{4000 \cdot V_{meso}}{A_{t-plot} - A_{EXT}} \quad (Ec.15)$$

Donde: D_h : Diámetro hidráulico (nm)

1.2.2.5.1.6.- Expresión polinomial del espesor estadístico t vs el logaritmo de la presión relativa

Para el caso de la alúmina se tiene la siguiente expresión polinomial del espesor estadístico t vs el logaritmo de la presión relativa, $\log(p/p_o)$, la cual se presenta a continuación [32]:

$$t = A + \frac{B}{\log\left(\frac{p}{p_o}\right)} + \frac{C}{D \cdot \left(\log\left(\frac{p}{p_o}\right)\right)^2} + E \cdot \log\left(\frac{p}{p_o}\right) + G \cdot \left(\log\left(\frac{p}{p_o}\right)\right)^2 + H \cdot \left(\frac{p}{p_o}\right) + K \cdot \left(\frac{p}{p_o}\right)^2 \quad (Ec.16)$$

Donde:

t : Espesor promedio de la capa molecular (nm).

A, B, C, D, E, G, H, K : Parámetros de la ecuación del espesor estadístico (Tabla 4).

Tabla 4. Parámetros de la ecuación del espesor estadístico

Parámetros	Valor de la regresión
A	1,154
B	-0,023
C	-0,680
D	4736,103
E	1,165
G	0,440
H	-0,882
K	0,555

I.2.2.5.1.7.- Determinación de mesoporosidad: isoterma de alta resolución

La isoterma de alta resolución, es una herramienta importante para explicar las propiedades texturales de los materiales sólidos. Esta no es más que la isoterma de adsorción elaborada expresando el eje de las abscisas en escala logarítmica. Un incremento continuo y de forma casi exponencial, sin ninguna transición de presión y ningún punto de inflexión en el rango de presiones relativas 10^{-5} hasta aproximadamente 10^{-2} , es la prueba inequívoca de la ausencia de microporos en el material. El ascenso vertiginoso alrededor de 10^{-1} es consecuencia de la condensación capilar, corroborando la presencia de **materiales puramente mesoporosos** [32]. A continuación se presenta la *Figura 21* en la cual se observa un ejemplo de una isoterma de alta resolución.

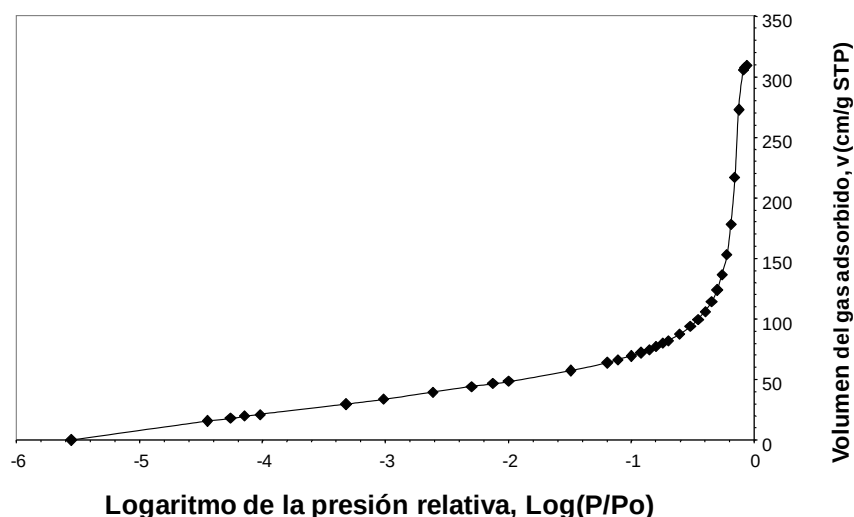


Figura 21. Isoterma de alta resolución para una muestra de γ -alúmina.

La curva de distribución de tamaño de poro, es también conocida como curva BJH, ya que fue en 1.945 cuando Barrett, Joyner y Halenda, introducen esta distribución como una herramienta para calcular el diámetro de los poros presentes en el sólido [32,43].

El máximo valor presente en la distribución, sirve como una buena aproximación del diámetro promedio de los poros y el tamaño de la base de la curva, es un indicativo de la distribución de los poros. En la *Figura 22* es mostrada una distribución de tamaños de poros, lo cual corresponde a la representación gráfica de la razón obtenida entre la derivada del volumen de poros (dV) (cm^3/g) y la derivada del diámetro de poros $dD(\text{\AA})$, versus el diámetro de poros ($\text{\AA}$), información la cual fue anteriormente obtenida de las isotermas de adsorción.

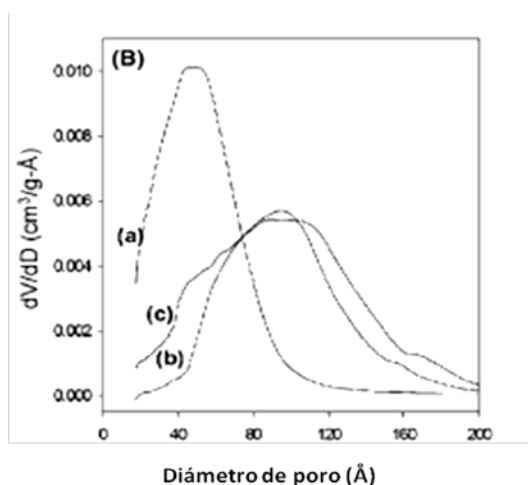


Figura 22. Ejemplo de una curva de distribución de tamaño de poro.

En la *Tabla 5* se definen algunos términos relacionados con la porosidad de los sólidos, información que puede ser obtenida de las isotermas y la curva de distribución de tamaños de poro.

Tabla 5. Términos relacionados con la porosidad

Término	Definición
Intersticio	Abertura la cual no es ocupada por material sólido
Macroporo	Un diámetro de poro mayor de 50 nm
Mesoporo	Un diámetro de poro entre 2 y 50 nm
Microporo	Un diámetro de poro menor de 2 nm
Diámetro de poro	El diámetro de poro es calculado mediante un modelo matemático en el cual los poros son asumidos como estructuras cilíndricas
Volumen de poro específico	Volumen de poro por unidad de masa del material
Poro en cuello de botella	Un poro abierto con un cuello estrecho
Poro cerrado	Una cavidad que no tiene acceso a la superficie externa
Poro abierto	Una cavidad con canales, que tiene acceso a la superficie externa

I.2.2.5.1.8.- Ventajas y desventajas del empleo de la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno

Ventajas

- (a) Rango de porosidad desde 0,35 nm hasta 100 a 150 nm en diámetro, incluye micro, meso y parte de macroporosidad.
- (b) Áreas superficiales desde $1 \frac{m^2}{g}$ hasta $3000 \frac{m^2}{g}$.
- (c) No es una técnica destructiva, es decir, el sólido puede ser recuperado.
- (d) La forma de la histéresis ofrece una indicación de la forma de los poros.

Desventajas

- (a) Es una técnica muy lenta (típicamente de 8 a 12 h para un análisis completo de adsorción y desorción).
- (b) Disponibilidad de nitrógeno líquido para el análisis.
- (c) Largos tiempos de equilibrio[42-45].

Equipo utilizado

En los estudios de adsorción-desorción de nitrógeno se empleó un equipo Analizador de área superficial y tamaño de poros por adsorción de gas (BET) Micrometrics ASAP 2010. (Figura 19, 20 y 21). Este sistema permite la determinación de isothermas de adsorción-desorción basado en la medida de presión de gas en un volumen calibrado. Dispone de dos puertos para desgasificación de la muestra (calentamiento a vacío hasta un máximo de 450 °C) y un puerto para análisis. La presión se mide con una precisión de hasta 10^{-5} torr. El vacío que se obtiene normalmente es de $5 \cdot 10^{-3}$ torr, pero puede elevarse hasta $5 \cdot 10^{-9}$ torr mediante una bomba turbomolecular. La buena precisión en la medida de la presión y el alto vacío alcanzable posibilita el análisis de sólidos con microporos.

I.2.2.6.- Resonancia magnética nuclear

En los primeros años desde su descubrimiento en 1946, la RMN es utilizada por los físicos para medir momentos magnéticos, hasta que el hallazgo de los desplazamientos

químicos en los años cincuenta la convirtió en una herramienta muy poderosa para el estudio de la estructura molecular. Durante los años sesenta, coincidiendo con la comercialización de equipos con imanes superconductores y de transformada de Fourier al final de la década, la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se convirtió en una técnica fundamental para el estudio de muestras líquidas y disoluciones en los laboratorios de química orgánica. Sin embargo, su éxito no fue completo, ya que las sustancias sólidas tenían que disolverse o fundirse previamente para poder acceder a la información química [48,49].

Un espectro de RMN convencional de un líquido o una disolución está formado por señales muy estrechas y bien resueltas que contienen información molecular. Sin embargo, un experimento similar con un sólido produce señales muy anchas, que pueden llegar a ser de varios kHz o incluso MHz, lo que impide la obtención de información de manera fácil. Este ensanchamiento implica, además, una pérdida de sensibilidad, especialmente cuando se estudian núcleos poco abundantes como, por ejemplo, el ^{13}C (1,1 %). De este modo, la obtención de espectros de alta resolución de sólidos exige la aplicación de técnicas especiales.

Andrew (1958) y Lowe (1959) proponen resolver este problema mediante la rotación macroscópica de la muestra. Estos autores mostraron que si una muestra sólida se gira suficientemente rápido alrededor de un eje que forma un ángulo de $54,7^\circ$ con la dirección principal del campo magnético externo, denominado ángulo mágico o MAS (“magic angle spinning”), el ensanchamiento dipolar se promedia y se pueden obtener espectros de alta resolución. Los requerimientos técnicos para girar la muestra a una frecuencia de varios kHz eran desalentadores para la época, pero alrededor del año 1970 los problemas esenciales, tanto experimentales como teóricos, del MAS estaban resueltos.

A pesar de ello, esta técnica no ganaba popularidad y algunos científicos, decepcionados, desarrollaron métodos alternativos de estrechamiento de líneas actuando sobre la secuencia de pulsos, lo que no precisaba del giro de la muestra. Sin embargo, estos métodos resultaron ser complicados y de difícil aplicación, mostrándose posteriormente la aplicabilidad del MAS a la solución de problemas químicos [48,49]. En 1975 Schaefer y Stejskal combinaron el MAS con un método de transferencia de magnetización conocido como polarización cruzada (CP del inglés “cross polarization”), que daba solución a un gran número de problemas, permitiendo la obtención de espectros de ^{13}C de alta resolución con su abundancia natural en muestras

sólidas, aprovechando la polarización del protón [48,49]. El CP/MAS pronto ganó reconocimiento y se convirtió en un método de rutina para sólidos orgánicos e inorgánicos. Durante los años ochenta, después de ^{13}C , el ^{29}Si (4.7 % abundancia natural, $I = 1/2$) fue el siguiente núcleo estudiado extensivamente por alta resolución en sólidos. Durante estos años se utilizó la *RMN de sólidos* para investigar una gran variedad de núcleos. Para eliminar interacciones de segundo orden en núcleos cuadrupolares, como el ^{27}Al , el ^{23}Na y muchos otros, se desarrollaron procedimientos como la doble rotación o el giro a ángulo dinámico. Desde hace unos pocos años la alta resolución de sólidos está ganando popularidad, incorporándose a laboratorios de química orgánica y farmacéutica [48,49].

Algunas aplicaciones de RMN de sólidos

Determinación de la estructura molecular en sólidos amorfos desordenados que no forman cristales adecuados para su estudio por rayos X y que tampoco son adecuados para su estudio por RMN en disolución por su baja solubilidad o por alterarse algunas de sus propiedades. Ejemplos de ello son polímeros orgánicos y material vítreo inorgánico.

- Estudio de propiedades de materiales.
- Determinar la composición química y la presencia de ciertos grupos funcionales.
- Determinar la composición del material orgánico e inorgánico de suelos y muestras heterogéneas en general y poder cuantificar por RMN de sólidos la proporción relativa de ciertos componentes [50,51].

Equipo utilizado

Los espectros de RMN ^{27}Al fueron obtenidos a 78,158 MHz en un espectrómetro Bruker bajo un campo magnético externo de 7,05 T. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente. Las muestras, soportadas en un rotor de zirconio, fueron rotadas a la velocidad correspondiente ($54^\circ 44'$ relativo al campo magnético externo) a 3,5 kHz. Los espectros fueron tomados a un pulso de excitación de 45° (3 μs) y un intervalo de acumulación de 3s. Como patrón externo se usó $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

I.3.1.- Estudios sobre la variación de la fuente de aluminio en la preparación de alúminas de transición de alta área superficial y porosidad.**I.3.1.1.- Caracterización de los hidróxidos de aluminio empleados como precursores.****I.3.1.1.1.- Boehmita****I.3.1.1.1.1.- Difracción de rayos X**

En la *Figura 22* se muestra el patrón de difracción del hidróxido de aluminio empleado como precursor y el cual es asignado a la fase *boehmita* (JCPDS nº 03-0066). En el difractograma de la *Figura 23* se puede observar que existe una razonable correspondencia de los máximos de difracción obtenidos con las señales que la identifican [17-27]. Destacándose la reflexión (020), la cual es especialmente importante [17-27], siendo característica de los compuestos con estructura laminar perpendicular a la dirección [010]. No se observan máximos de difracción correspondientes a otras fases. En la *Tabla 6* se presenta un resumen de las reflexiones principales anteriormente indicadas.

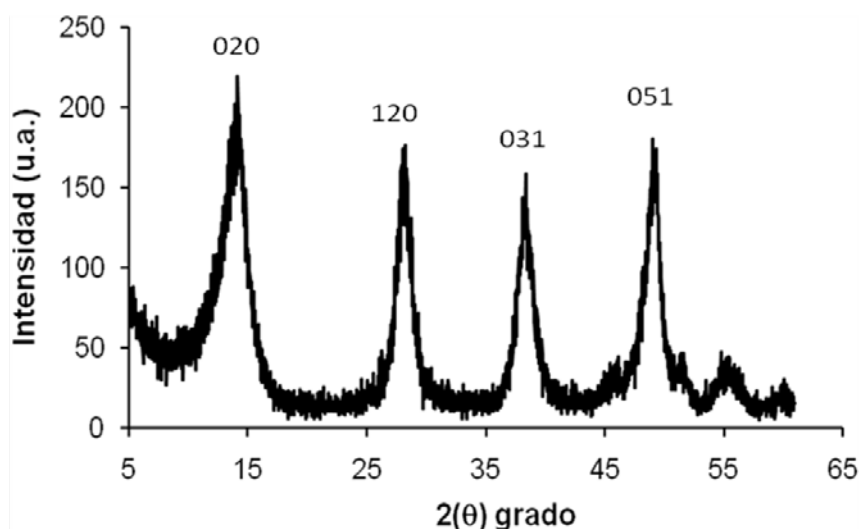


Figura 23. Patrón de difracción del hidróxido de aluminio asignado a la fase boehmita.

Tabla 6.- Reflexiones del difractograma de boehmita.

Reflexión	2 θ	d(Å)	I/I ₀
020	14,114	6,270	100
120	28,190	3,163	95
031	38,330	2,346	80
051	49,271	1,848	99

El índice de las reflexiones, los ángulos y los espaciados reticulares correspondientes, presentados en la *Tabla 6*, son compatibles con la bibliografía consultada y son características de la fase boehmita [17-27].

I.3.1.1.1.2.- Análisis termogravimétrico

En la *Figura 24* se muestra la gráfica correspondiente al análisis termogravimétrico (ATG) del precursor boehmita, en el cual puede ser observado una pérdida de masa de 26,5 % en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25-800 °C de. En la gráfica se distinguen tres zonas de pérdida de peso de las cuales dos están asociadas a la pérdida de agua. La primera región se encuentra entre los 25 y 110 °C e indica la eliminación del agua superficial adsorbida en las partículas, la segunda región en el intervalo de los 110-450°C se asocia a la eliminación de agua interlaminar de la estructura cristalina. La presencia de agua y grupos OH en la estructura cristalina de la boehmita ha sido ampliamente descrita en la literatura [14,15,20,22,26,27,54]. Los resultados mostrados son consistentes con esto y con lo presentado en los estudios por difracción de rayos X, identificando el sólido con una estructura molecular de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{XH}_2\text{O}$ con X en el rango 1-2.

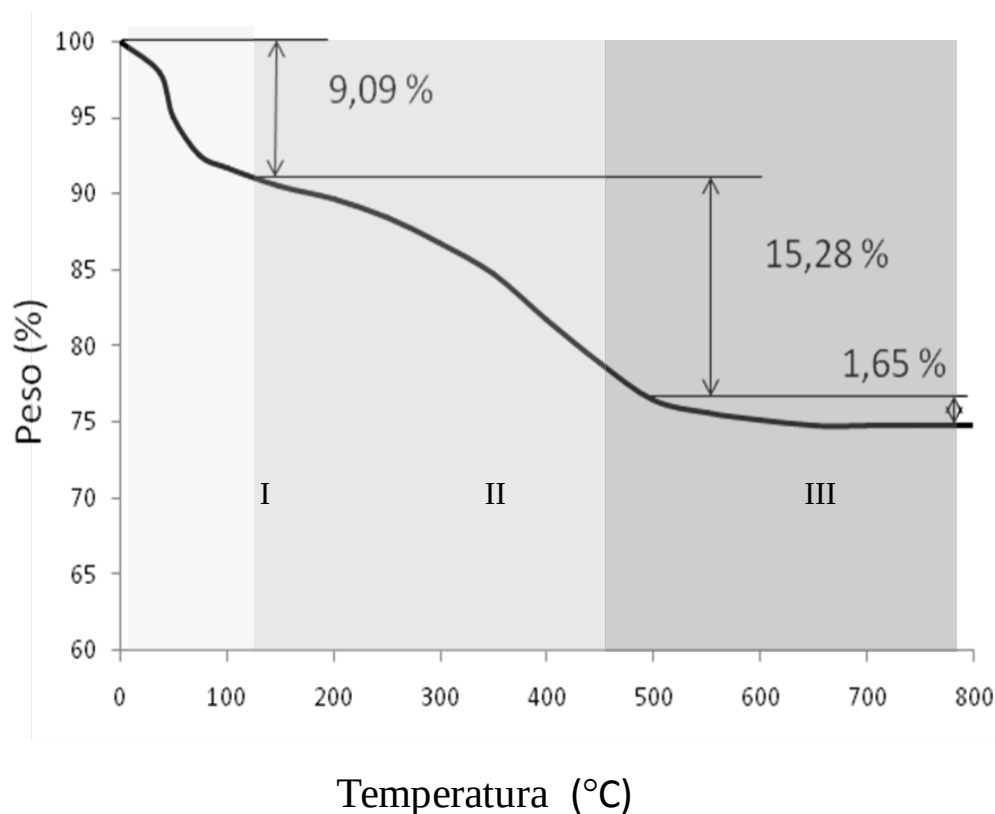
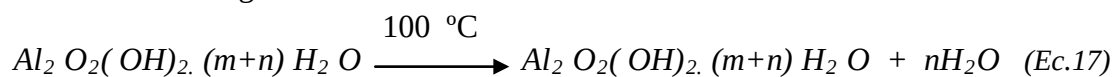


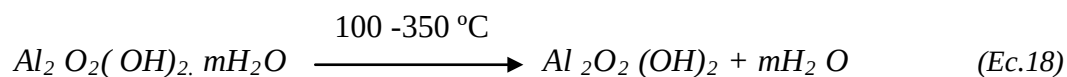
Figura 24. Análisis termogravimétrico del precursor boehmita.

Adicionalmente, es importante señalar que la descomposición térmica de la boehmita a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha sido descrita en la literatura por Tsukada *et al.* [50]. Los autores identifican tres etapas importantes en la transformación térmica del hidróxido de aluminio, tal y como es mencionado a continuación:

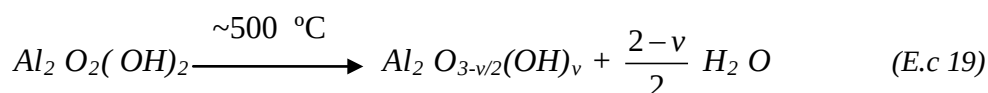
a) Eliminación de agua adsorbida



b) Deshidratación del agua interlaminar



c) Formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Siendo $0 < \nu < 2$

Como puede observarse, los resultados mostrados en los ATG, se encuentran en concordancia con lo propuesto por Tsukada *et al.*, evidenciándose tres etapas importantes de transformación de la boehmita, la cuales se corresponden con las pérdidas de masa representadas en las zonas I, II y III.

I.3.1.1.2.- Pseudoboehmita

I.3.1.1.2.1.- Difracción de rayos X

En la *Figura 25* se muestra el patrón de difracción del hidróxido de aluminio asignado a la fase pseudoboehmita. El término pseudoboehmita literalmente se refiere a “falsa boehmita; ésta difiere en el tamaño de cristal y el contenido de hidroxilos que presenta la ordenada estructura cristalina de la boehmita. Algunos autores definen la pseudoboehmita como una boehmita parcialmente hidratada [19,20, 22,5-27], en cuyos difractogramas se pueden evidenciar una correspondencia de los máximos de difracción obtenidos con las señales que identifican a la fase boehmita [17-27]. Diferenciándose la reflexión (020), con mayores espacios interplanares, en el orden de 6,7 Å, en comparación con los 6,12-6,20 Å que presenta la boehmita pura [17-27]. El difractograma presentado en la *Figura 24* muestra las 5 reflexiones principales que pueden identificar esta fase (Tabla 7) y algunas reflexiones atribuidas a algunas trazas de un hidrato de aluminio. La reflexión (020) es de orden de 6,87, lo cual en concordante con lo mencionado anteriormente.

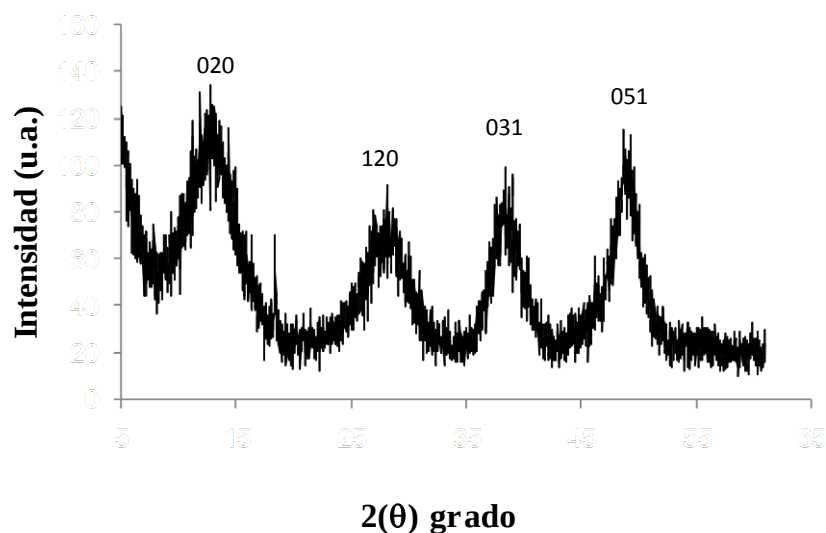


Figura 25. Patrón de difracción del hidróxido de aluminio asignado a la fase pseudo-boehmita

A continuación en la *Tabla 7* se resumen las reflexiones principales observadas en el difractograma de la *Figura 24*.

Tabla7.- Reflexiones del difractograma de pseudoboehmita.

Reflexión	2θ	d(Å)	I/I _o
020	12,867	6,874	93
120	28,712	3,107	51
031	38,262	2,350	78
051	49,324	1,8460	99

I.3.1.1.2.2.- Análisis termogravimétrico

En la *Figura 26* se muestra la curva ATG del precursor pseudoboehmita, en el cual puede ser observado que el hidróxido de aluminio preparado presenta una pérdida de masa del 32 % en el intervalo de temperaturas de 25- 800 °C.

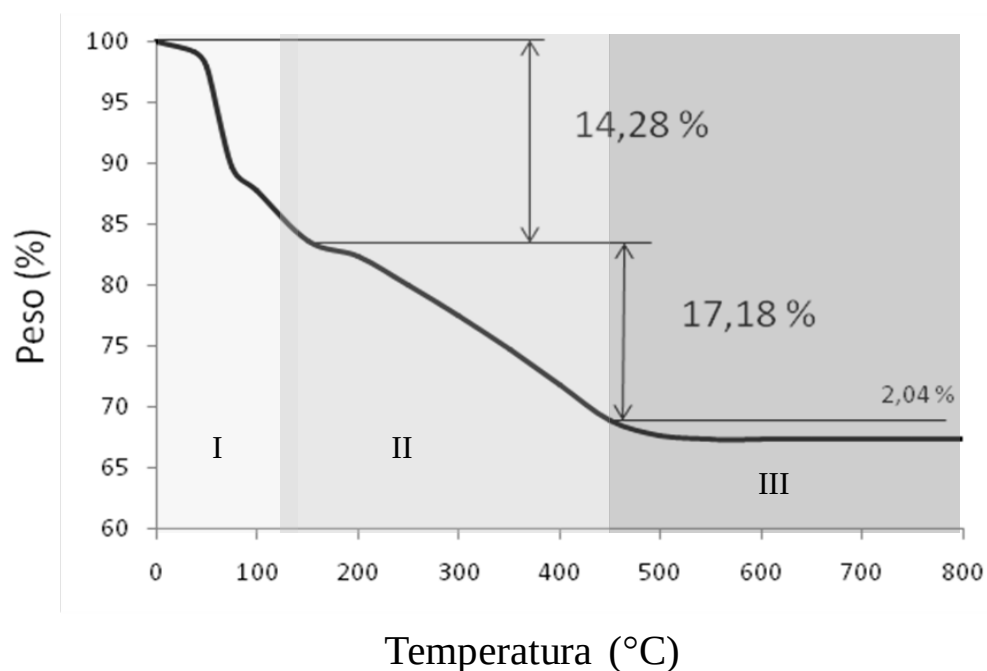


Figura 26. Análisis termogravimétrico (ATG) del precursor pseudoboehmita.

Teniendo en cuenta los datos de pérdida de peso proporcionados por el TG, se ha calculado el número de moles totales de agua eliminados, en la transformación a γ -alúmina, obteniéndose el valor de 2,2. Este contenido de agua es >2 y está por encima del intervalo reportado por Perego y Villa [30], indicando entonces la identificación del sólido como una *pseudoboehmita*.

I.3.1.2.- Caracterización de las alúminas.

I.3.1.2.1.- Estudios de difracción de rayos X y resonancia magnética de sólidos.

Las alúminas fueron sintetizadas utilizando glucosa como agente templante, y diferentes fuentes precursoras: isopropóxido de aluminio, boehmita y pseudoboehmita. Los diagramas de rayos X presentados a continuación permiten la identificación de los sólidos obtenidos, evaluación mediante la cual se puede comprobar que se obtuvo la fase de la alúmina buscada. Por otra parte, es conocido que las diferentes alúminas de transición (η , γ , δ , κ y x - Al_2O_3) pueden presentar patrones de difracción similares, los

cuales en ocasiones hacen difícil su identificación [5,9,11]. Afortunadamente, ellas muestran valores únicos de relación aluminio octaédrico/tetraédrico y mediante los espectros de ^{27}Al -MAS-NMR se pueden confirmar los datos obtenidos por DRX, característicos de las distintas fases de las alúminas[5,51,54].

I.3.1.2.1.1.-Alúmina sintetizada con isopropóxido de aluminio como precursor

En la gráfica de la *Figura 27(a)* se presenta el patrón de difracción del sólido preparado con isopropóxido de aluminio y secado a una temperatura de 115 °C, el cual contiene aún el agente templante. En ella se puede observar la presencia de las reflexiones 021, 130, 002, y 200 las cuales corresponden a la fase boehmita, señalándola como producto intermedio. En la *Figura 27 (b,c)* se observa el difractograma correspondiente al sólido calcinado a 600 y 700 °C, en el cual el agente templante ya ha sido removido. En la gráfica se evidencian señales características, correspondientes a los óxidos de aluminio. La alúmina preparada exhibe reflexiones a 2θ de 38°, 45° y 67°, las cuales corresponden a los planos d_{311} , d_{400} , d_{440} que la identifican como la fase gamma[5,8].

La baja intensidad de los picos en los difractogramas de las alúminas sintetizadas con el isopropóxido de aluminio puede ser atribuida al tamaño de las partículas y/o la baja cristalinidad de los sólidos sintetizados [5].

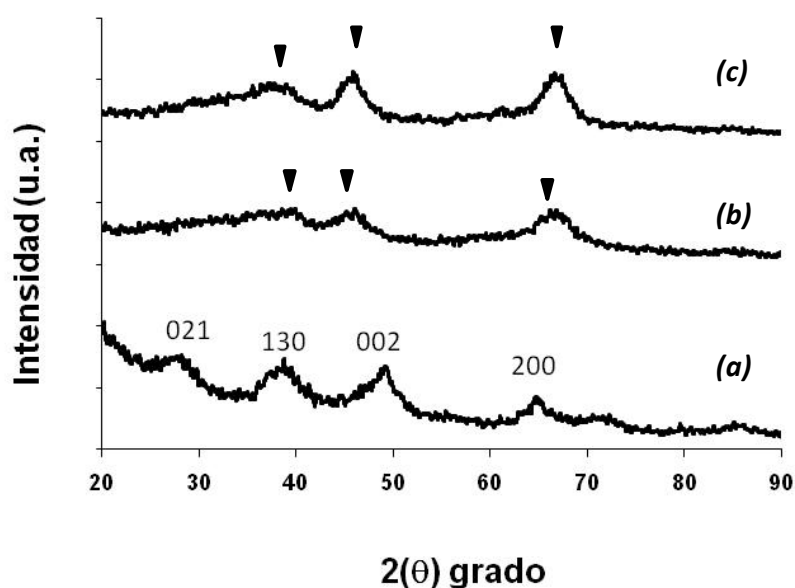


Figura 27. DRX de la alúmina preparada con isopropóxido de aluminio secada a 115 °C (a), alúmina calcinada a 600 °C (b) y alúmina calcinada a 700 °C (c).

En la *Figura 28*, se muestra el espectro de ^{27}Al -MAS-NMR de la alúmina sintetizada con isopropóxido de aluminio, en el cual se identifican dos señales con valores de desplazamiento químico (δ) de 6,7 y 63,9 ppm, asignables a núcleos de aluminio en entornos octaédricos y tetraédricos, respectivamente. Este hecho, proporciona a estas alúminas un especial interés, puesto que la existencia de aluminios tetra coordinados se relaciona habitualmente con un incremento de las propiedades ácidas. Por otra parte, la relación aluminio octaédrico/tetraédrico asociada a la fase γ -alúmina se encuentra entre valores de 2,4- 3,8 [5, 54, 55]. La muestra sintetizada presenta valores de 3,4, lo que permite identificar el producto obtenido como fase gamma.

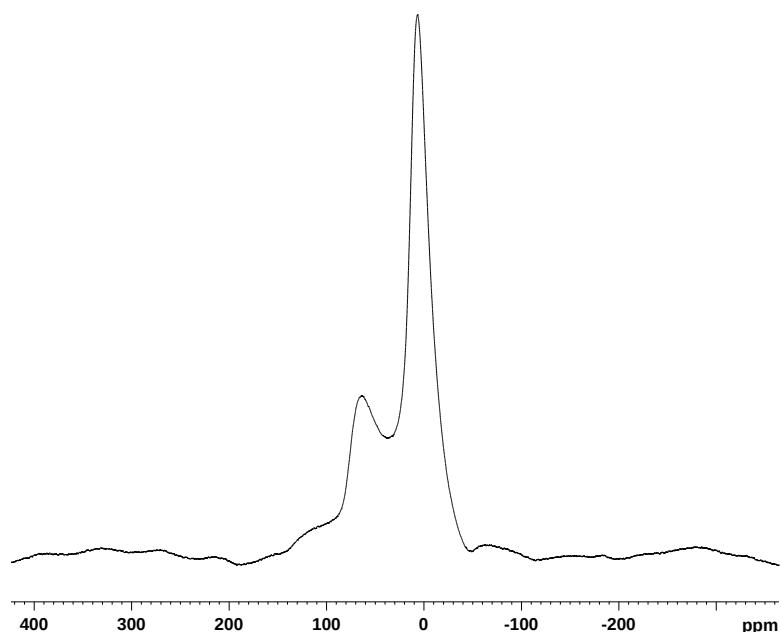


Figura 28. Espectro de ^{27}Al -MAS-NMR de la alúmina sintetizada empleando isopropóxido de aluminio como fuente precursora.

I.3.1.2.1.2.-Alúmina sintetizada con boehmita como precursor

En la *Figura 29*, se muestran los patrones de difracción del sólido sintetizado con boehmita antes y después del tratamiento de calcinación. El sólido secado a 115 °C (*Figura 28 a*), exhibe también las reflexiones, 021, 130, 002, y 200 correspondientes a la fase boehmita. Los sólidos calcinados a 600 y 700 °C presentan señales a 45° y 67°, las cuales corresponden a los planos, d400, d440 de la fase gamma [5,8] (*Figura 28 (b)* y

28(c)). Sin embargo, no se aprecia la señal correspondiente en valores (2θ) de 38° , lo cual pudiera ser atribuido a la baja cristalinidad de los sólidos obtenidos.

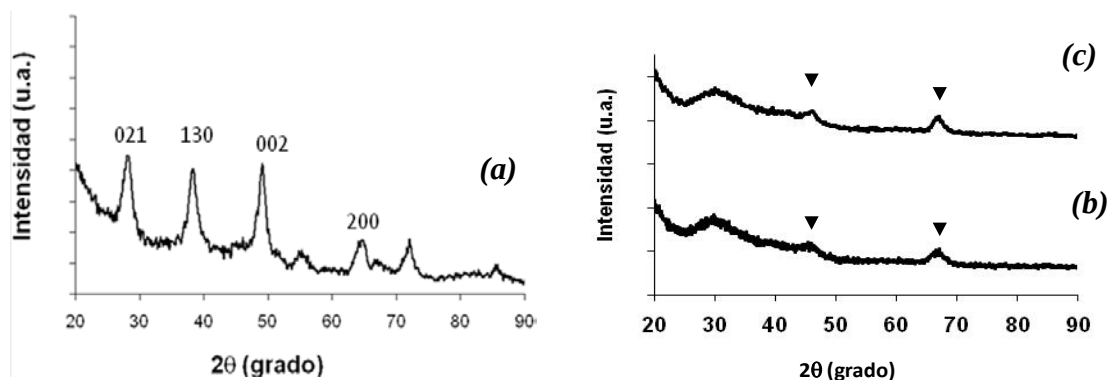


Figura 29. DRX del sólido sintetizado empleando boehmita como precursor y secado a 115°C (a), alúmina calcinada a 600°C (b) y alúmina calcinada a 700°C (c).

En la *Figura 30*, se muestra el espectro de ^{27}Al -MAS-NMR de la alúmina sintetizada con boehmita y calcinada a 600°C , en el se identifican dos señales con valores de desplazamiento químico (δ) a 7,1 y 63,4 ppm. En este caso la relación aluminio octaédrico/ tetraédrico es 2,7, lo cual identifica el producto obtenido con esta fuente de aluminio como la fase γ -alúmina [5,54, 55].

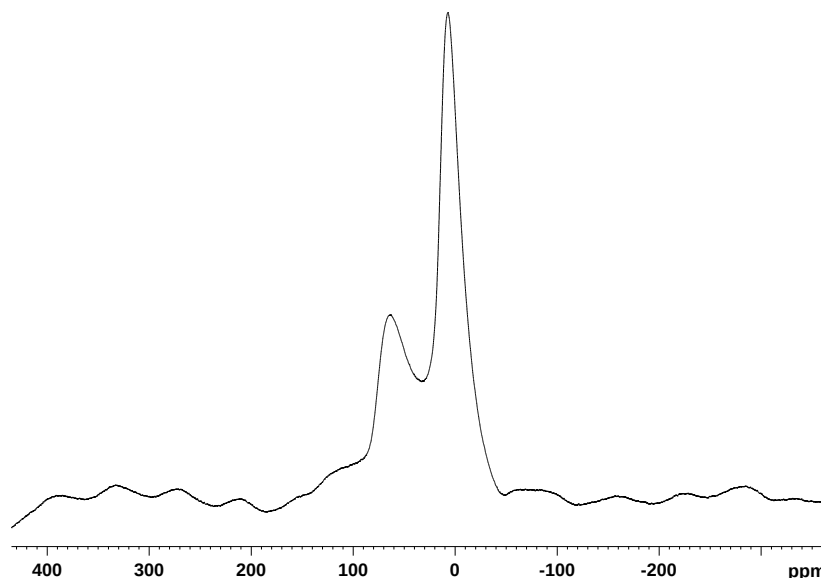


Figura 30. Espectro de ^{27}Al -MAS-NMR de la alúmina sintetizada con boehmita.

I.3.1.2.1.3.-Alúmina sintetizada con pseudoboehmita como precursor

En la *Figura 31(a)*, es mostrado el patrón de difracción del sólido sintetizado empleando pseudoboehmita como precursor y un tratamiento de secado a temperaturas de 115 °C. El difractograma mostrado exhibe también las reflexiones, 021, 130, 002, 200, la cual corresponde a la fase boehmita. Los sólidos calcinados a 600 y 700 °C (*Figuras 31 (b) y (c)*) presentan señales a 45° y 67°, las cuales corresponden a los planos, d400, d440 identificándose como la fase gamma. De igual modo que en el caso anterior, no se logra visualizar la señal a 38°. Se estima que en estos últimos dos casos, dicha señal no es observable debido a la baja cristalinidad de los sólidos sintetizados.

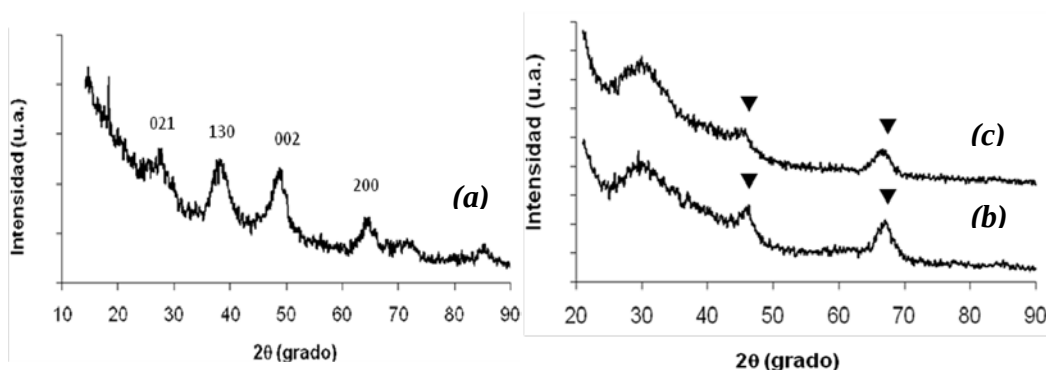


Figura 31. DRX del sólido sintetizado con pseudoboehmita y secado a una temperatura de 115 °C (a), alúmina calcinada a 600 °C (b) y alúmina calcinada a 700 °C (c).

En la *Figura 32*, se muestra el espectro de ^{27}Al -MAS-NMR de la alúmina sintetizada con pseudoboehmita y calcinada a 600 °C, en el se identifican dos señales con valores de desplazamiento químico (δ) de 7,0 y 63,5 ppm. En este caso la relación aluminio octaédrico / tetraédrico es de 2,7, lo cual también identifica al sólido en estudio como γ -alúmina [5, 54, 55-57].

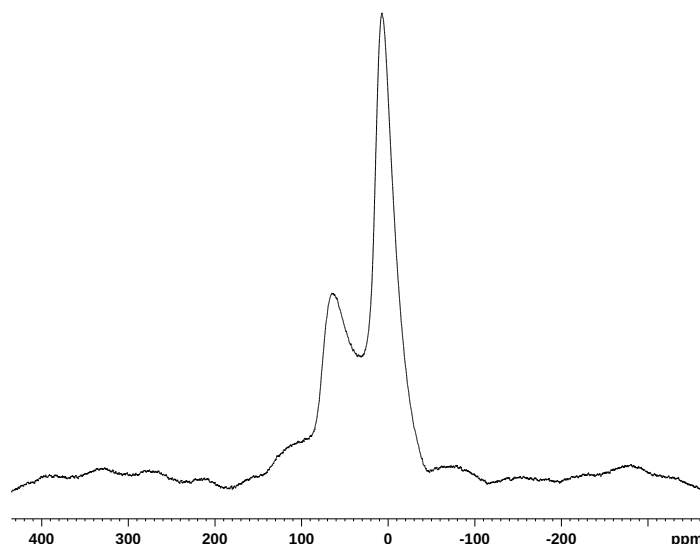


Figura 32. Espectro de ^{27}Al -MAS-NMR de la alúmina sintetizada con pseudoboehmita.

I.3.1.2.2.-Estudios por adsorción física de N_2

I.3.1.2.2.1.- Caracterización de las alúminas preparadas empleando isopropóxido de aluminio como precursor

En la *Figura 33(A,B)* se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los sólidos sintetizados empleando el alcóxido de aluminio como precursor y diferentes temperaturas de calcinación (600 y 700 °C). En las gráficas puede observarse, que ambas isotermas son del tipo IV, con histéresis H2 (según clasificación IUPAC), las cuales son características de los sólidos mesoporosos[5,43]. Adicionalmente, la abertura de histéresis H2 señala una estructura de canales con poros interconectados de partes mas estrechas. No se observaron diferencias texturales por efecto de la modificación de la temperatura de calcinación de 600 a 700 °C, lo cual indica que los sólidos sintetizados presentan estabilidad térmica.

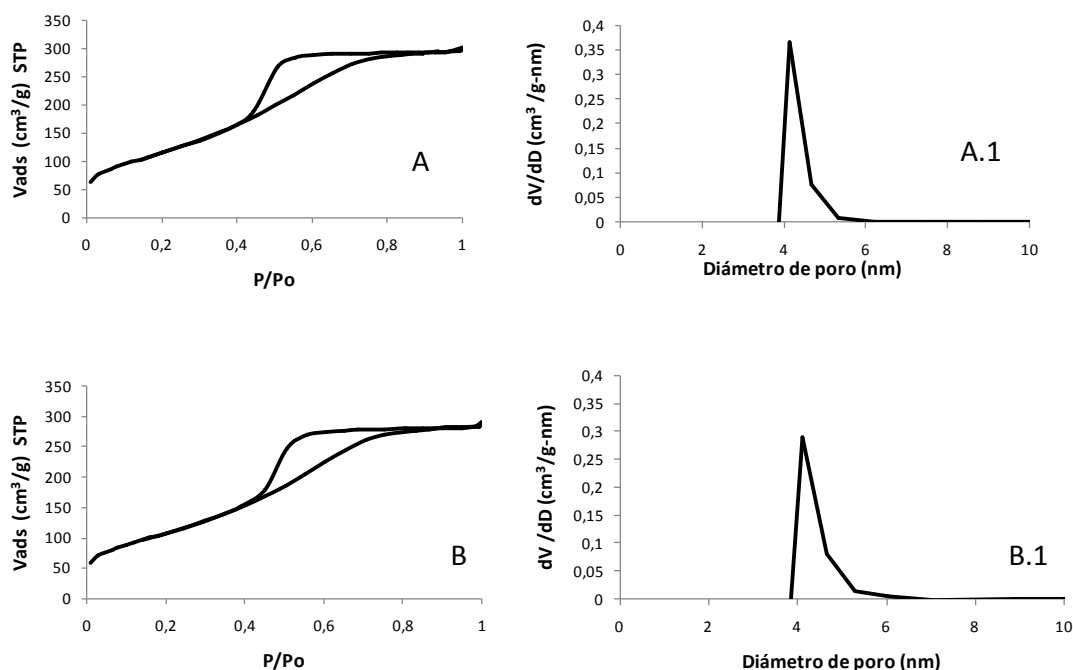


Figura 33. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (A, B) y distribuciones de tamaño de poro (A.1, B.1) de las muestras sintetizadas con glucosa y el isopropóxido de aluminio a 600 700 °C, respectivamente.

En las Figuras 33 (A.1 y B.1), puede observarse que las campanas de la distribución de tamaños de poros son uniformes y estrechas, lo que sugiere una uniformidad en el tamaño de poros, independientemente de la temperatura de calcinación empleada en el rango de los 600-700 °C.

I.3.1.2.2.2.- Caracterización de las alúminas preparadas empleando boehmita (B) como precursor

En la Figura 34 se presentan las isothermas de adsorción /desorción de nitrógeno y las distribuciones de tamaño de poro (BJH), de las alúminas preparadas empleando boehmita como precursor. Tal como es observado en la Figura 34, la adsorción-desorción de nitrógeno evidencia isothermas tipo IV con anillos de histéresis H₃ (de acuerdo con la clasificación IUPAC) [5,43]. La forma de los anillos de histéresis en estos sistemas indica la presencia de poros a manera de frascos de tinta: talla media, cuello estrecho y cuerpo ensanchado; en este caso la adsorción toma grandes volúmenes de adsorbato mientras que la desorción debe llevarse hasta bajas presiones para lograr

desocupar el cuello de los poros. Por la apariencia de las isothermas es evidente el predominio de una estructura mesoporosa como la descrita anteriormente, situación que se traduce en la aparición de condensación capilar a presiones relativas mayores de 0,35.

Por otra parte, se destaca una diferencia textural por efecto de la temperatura de calcinación a la que se ha expuesto la muestra. Los resultados mostrados en las gráficas correspondientes a las distribuciones de tamaños de poro (*Figura 34 C1 y D1*), indican que dependiendo del tratamiento térmico empleado se pueden obtener distribuciones monomodales centradas alrededor de los 4,2 nm o multimodales de gran ensanchamiento con máximos a 3,6; 5,2 y 7,8 nm. Este fenómeno puede ser atribuido al colapso de la estructura porosa por efecto del tratamiento térmico aplicado, el cual parece resultar muy severo para el sólido obtenido con la fuente boehmita.

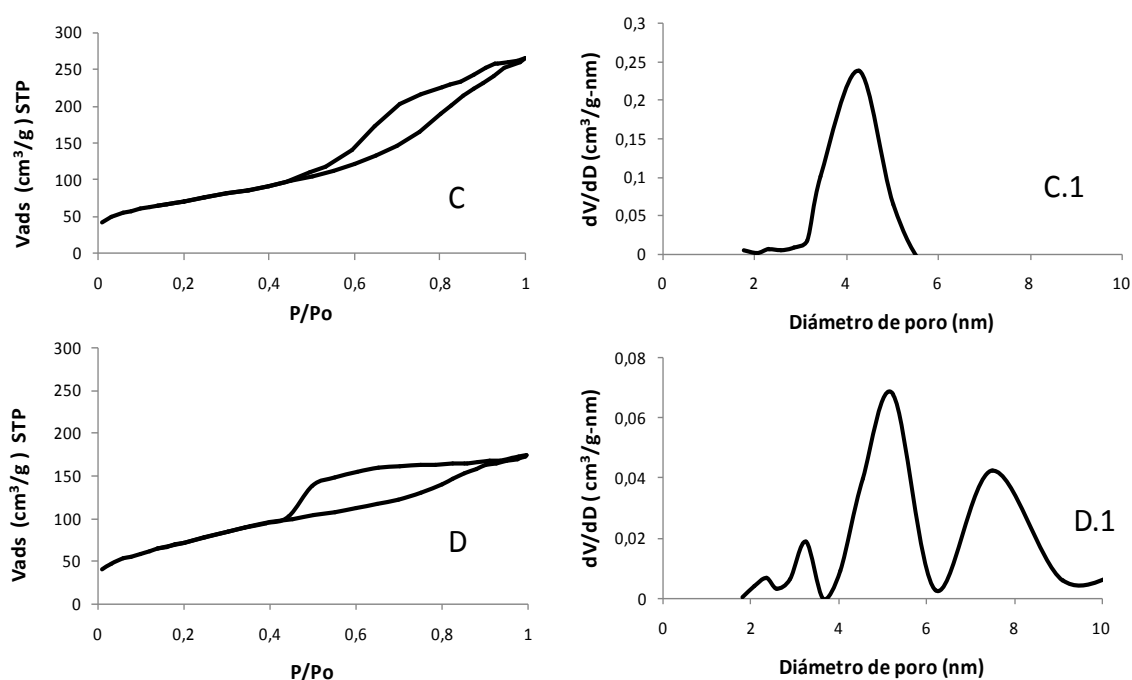


Figura 34. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (C, D) y distribuciones de tamaño de poro (C1, D1) de las muestras sintetizadas con glucosa /boehmita a 600 y 700 °C, respectivamente

Las diferencias observadas entre estos resultados y los obtenidos por DRX y fisisorción de nitrógeno para aquellas alúminas sintetizadas con el isopropóxido de aluminio, pudieran ser atribuidas a las interacciones entre el precursor y el agente templante, ya que se ha demostrado en la literatura [31], que la naturaleza de estas

interacciones pudiera ejercer un fuerte efecto retardante en la formación de cualquier fase cristalinas de la alúmina, dado que los templantes tienden a coordinarse con los átomos de aluminio de los precursores y formar complejos estables.

La γ -alúmina obtenida a partir de boehmita, presenta una cristalinidad más baja, por lo cual es de esperar que pueda producirse el colapsamiento de la estructura porosa a temperaturas de calcinación superiores a los 600 °C, esto explicaría la distribución de tamaños de poro de carácter multimodal observada en la Figura 34 (D1).

A objeto de comparación, en la Figura 35 es mostrada la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno y la distribución de tamaños de poro (BJH) de la γ -alúmina preparada por tratamiento térmico de pseudoboehmita a 600 °C.

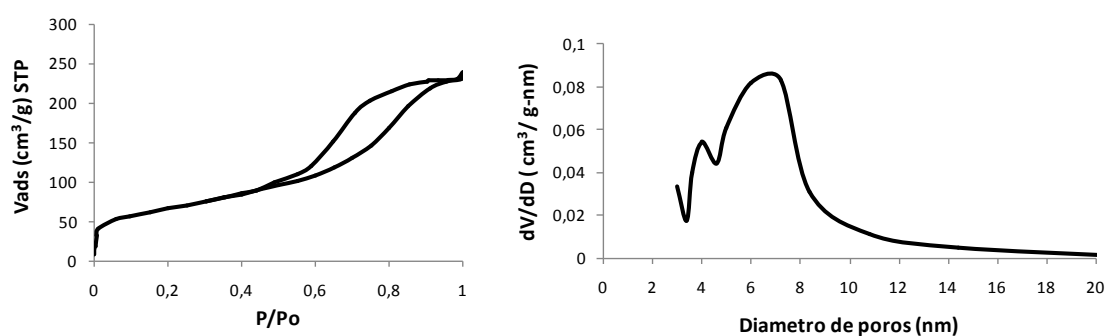


Figura 35. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de la γ -alúmina obtenida por tratamiento térmico de boehmita a 600 °C.

La isoterma obtenida para esta alúmina muestra una marcada histéresis a $P/P_o > 0,4$ lo cual se atribuye a isothermas tipo IV según la clasificación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [44], indicando así la presencia de mesoporosidad en el sólido. No obstante, también puede observarse en la gráfica que la abertura de histéresis se encuentra desplazada hacia altas presiones cerrando a valores de P/P_o cercanos a 1 y la correspondiente distribución de tamaño de poros es ancha y multimodal, con un máximo centrado alrededor de los 7,4 nm, lo cual señala que la mesoporosidad observada, puede ser mayormente atribuida a los espacios vacíos que se generan entre las partículas del sólido. Lo indicado anteriormente, evidencia el efecto que posee la glucosa en la síntesis de las alúminas, cuando el precursor boehmita es empleado; pero a pesar de que posteriormente se logra obtener una distribución de tamaños de poro de tipo monomodal, los sólidos sintetizados no poseen estabilidad térmica y no muestran cambios importantes en el área superficial específica.

I.3.1.2.2.3.- Caracterización de las alúminas preparadas empleando pseudoboehmita (PB) como precursor

En la *Figura 36*, se muestra el estudio de adsorción física de nitrógeno para el sólido sintetizado empleando pseudoboehmita como precursor. En la gráfica se observa que estos sólidos presentan una isoterma tipo IV con histéresis H1 según la nomenclatura IUPAC, la forma de las líneas de adsorción y desorción son casi iguales y paralelas, lo que normalmente parece estar relacionado a la formación de aglomerados de partículas esferoidales. [5,43]. Por otra parte se observa, que el sólido calcinado a diferentes temperaturas, 600 y 700 °C, muestra una distribución de tamaño de poros monomodal muy similar y centrada a 3,8 nm.

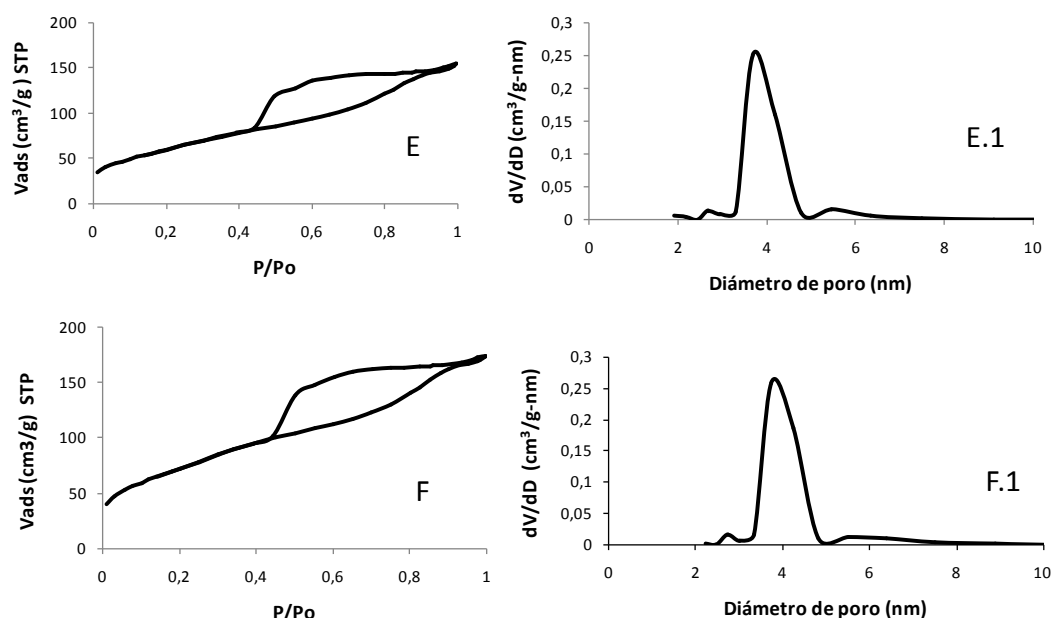


Figura 36. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribuciones de tamaño de poro de las γ -alúminas sintetizadas con pseudoboehmita y glucosa a temperaturas de 600 (E,E.1) y 700 °C (F,F.1).

A efectos de comparación, se realizó un estudio de fisisorción de nitrógeno a la alúmina obtenida a partir del precursor pseudoboehmita, aplicando únicamente el tratamiento térmico y la calcinación a 600 °C (en ausencia del procedimiento propuesto por el método de Xu [5]). En este sentido, en la *Figura 37* es mostrada la isoterma de adsorción /desorción de nitrógeno y la distribución de tamaños de poro (BJH) de la γ -

alúmina preparada por tratamiento térmico de pseudoboehmita. La isoterma obtenida para esta alúmina muestra una marcada histéresis a $P/P_0 > 0,4$, lo cual se atribuye a isothermas tipo IV según la clasificación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [44], indicando así la presencia de mesoporosidad en dichos sólidos.

A pesar de que las isothermas de las alúminas sintetizadas con glucosa y la obtenida por tratamiento térmico de pseudoboehmita indican la existencia de estructuras mesoporosas, al igual que el caso anterior, los mesoporos de la alúmina preparada por tratamiento térmico a 600 °C, pueden ser atribuidos mayormente a los espacios vacíos formados entre las partículas de alúmina.

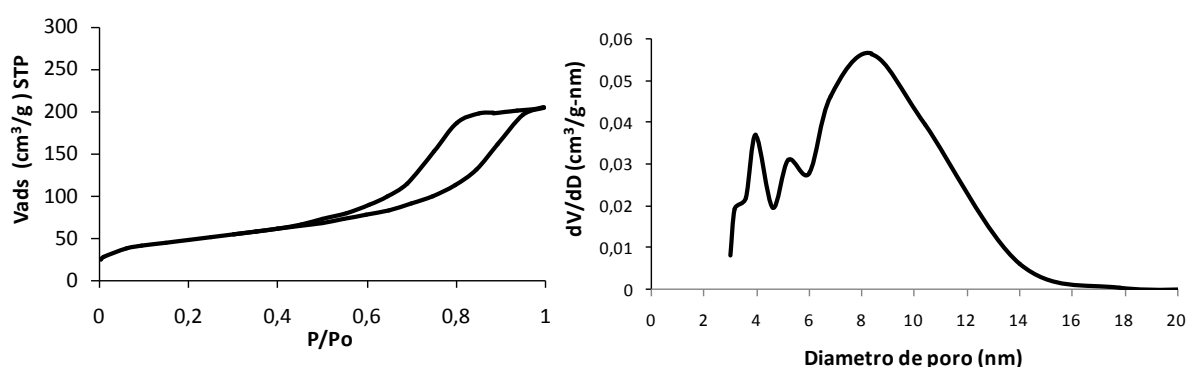


Figura 37. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaños de poro de la γ -alúmina obtenida por tratamiento térmico de pseudoboehmita a 600 °C.

I.3.1.2.2.4.- Comparación de las propiedades texturales de los sólidos sintetizados con los diferentes precursores (isopropóxido de aluminio, boehmita y pseudoboehmita)

En la *Tabla 8* son mostradas las propiedades texturales de las alúminas sintetizadas con los diferentes agentes precursores (*isopropóxido de aluminio, boehmita (B) y pseudoboehmita (PB)*), a temperaturas de calcinación de 600 y 700 °C.

Tabla 8. Propiedades texturales de las alúminas sintetizadas empleando glucosa como agente templante.

	A (m ² /g) BET	A _{ex} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g) BJH	V _p (cm ³ /g) SP	V _{micro} (cm ³ /g) SP	A _{micro} (m ² /g)	A _{meso} (m ² /g)	V _{meso} cm ³ /g	D (nm)
B600	258	24	0,43	0,41	0,0060	18	234	0,40	4,2
B700	208	19	0,39	0,38	0,0061	17	189	0,37	5,3
PB600	220	24	0,25	0,23	-	-	196	0,23	3,8
PB700	269	29	0,30	0,27	-	-	240	0,27	3,8
I600	431	50	0,46	0,46	-	-	381	0,46	4,3
I700	399	46	0,47	0,45	-	-	353	0,45	4,3

(B): Boehmita; (PB): pseudoboehmita

A: Área Superficial calculada por el método BET

A_{meso}: Área de mesoporo calculada por el método t-plot

V_{micro}: volumen de microporos

V_p BJH: Volumen de poro calculado por el método BJH adsorción

V_{meso}: Volumen de mesoporo

V_p : Volumen de poro calculado por el método de un solo punto a P/P₀ 0.998

D :Diámetro de poro promedio

Las isothermas de adsorción y distribuciones de tamaño de poro indicadas en las secciones anteriores (I.3.1.2.2.1., I.3.1.2.2.2 y I.3.1.2.2.3) permitieron calcular el área superficial específica, área de poro, volumen de poro, volumen de microporos, volumen de mesoporos y diámetro de poro promedio para los sólidos en estudio.

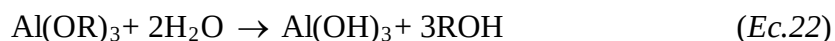
Tal como se mostró en las Figuras 33, 34 y 36, en la mayoría de los casos, las isothermas muestran una capacidad de adsorción constante cuando la presión relativa se acerca a la unidad. Ante esta situación, es posible aplicar la ecuación Ec.20 para evaluar el volumen total de poro (como cantidad de adsorbato líquido) y el radio promedio de poro [58].

$$V_{(l)} = \frac{P_a V_{ads} V_M}{RT} \quad \text{Ec.21}$$

Donde P_a es la presión del ambiente (0,736 atm), V_{ads} es el volumen adsorbido, V_M es el volumen molar del nitrógeno (34,7 cm³ mol⁻¹), R la constante universal de los gases y T, la temperatura ambiente. En este sentido, los resultados obtenidos muestran que la mayoría de los sólidos sintetizados se caracteriza por exhibir un volumen de poro apropiado para sus aplicaciones en catálisis y adsorción [5,8-11].

Los resultados presentados en la Tabla 8 indican que los sólidos sintetizados mediante el empleo de isopropóxido de aluminio como precursor, presentan áreas superficiales y

volúmenes de poro más altas que las alúminas obtenidas a partir de los hidróxidos de aluminio (boehmita y pseudoboehmita). Esto puede ser atribuido a las interacciones entre el templante y el precursor tal y como se mencionó anteriormente en las secciones I.3.1.2.2.2 y I.3.1.2.2.3, dado que a diferencia de la boehmita y pseudoboehmita, el isopropóxido de aluminio reacciona en el medio acuoso generando *trihidróxido de aluminio* ($\text{Al}(\text{OH})_3$), según el siguiente esquema de reacción [11]:



En este caso, el $\text{Al}(\text{OH})_3$ es la fuente de aluminio que interacciona con las unidades de glucosa a fin de formar el sólido que posteriormente dará lugar al material con estructura porosa.

A objeto de comparación y con la finalidad de observar su efecto en las propiedades texturales, se prepararon alúminas a partir de boehmita y pseudoboehmita, efectuando un tratamiento térmico y calcinación a 600 °C. En la Tabla 9 se resume los resultados de la caracterización textural de las alúminas sintetizadas.

Tabla 9. Propiedades texturales de las alúminas preparadas a partir de boehmita y pseudoboehmita mediante tratamiento térmico y calcinación de 600 °C.

	A (m^2/g) _{BET}	Vp (cm^3/g) BJH	Vp (cm^3/g) SP	D (nm)
<i>B</i> 600	235	0,39	0,37	7,4
<i>PB</i> 600	170	0,34	0,31	8,2

B: Boehmita

PB: Pseudoboehmita

Tal y como puede apreciarse en la Tabla 9, las áreas superficiales de las alúminas preparadas a partir de boehmita (*B*) y pseudoboehmita (*PB*), mediante tratamiento térmico a 600°C, no exceden los 235 m^2/g y los volúmenes de poro promedio están en el orden de los 0,30-0,37 cm^3/g . Los diámetros de poro obtenidos duplican los valores de las alúminas sintetizadas en presencia de glucosa. Este fenómeno puede ser atribuido a la presencia de grandes mesoporos, como producto del espacio generado entre las partículas que constituyen el sólido.

I.3.1.2.3.- Análisis mediante FTIR

En la *Figura 38* se muestra el espectro IR del templante glucosa y en la *Figura 39* los correspondientes a los sólidos sintetizados y secados a 115 °C. Éstos espectros se pueden dividir, para su interpretación, en tres zonas bien diferenciadas, comprendidas entre: I) 400- 1200 cm^{-1} , II) 1300-2500 cm^{-1} y III) 2800-4000 cm^{-1} .

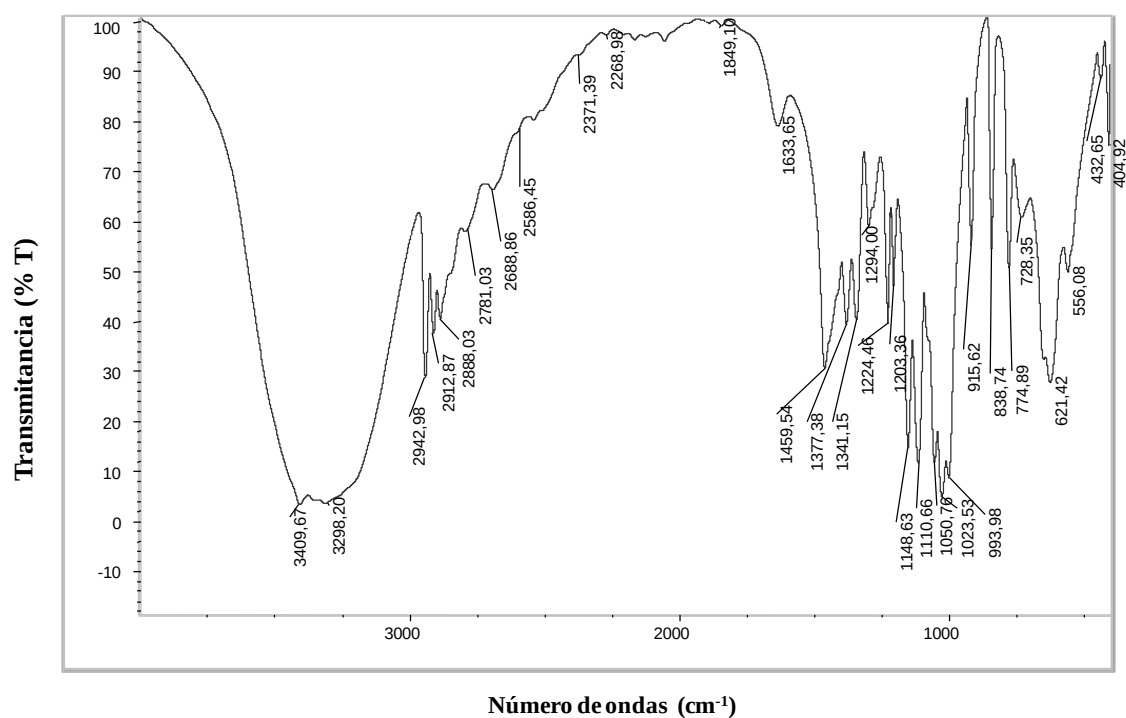


Figura 38. Espectro de FTIR del templante glucosa

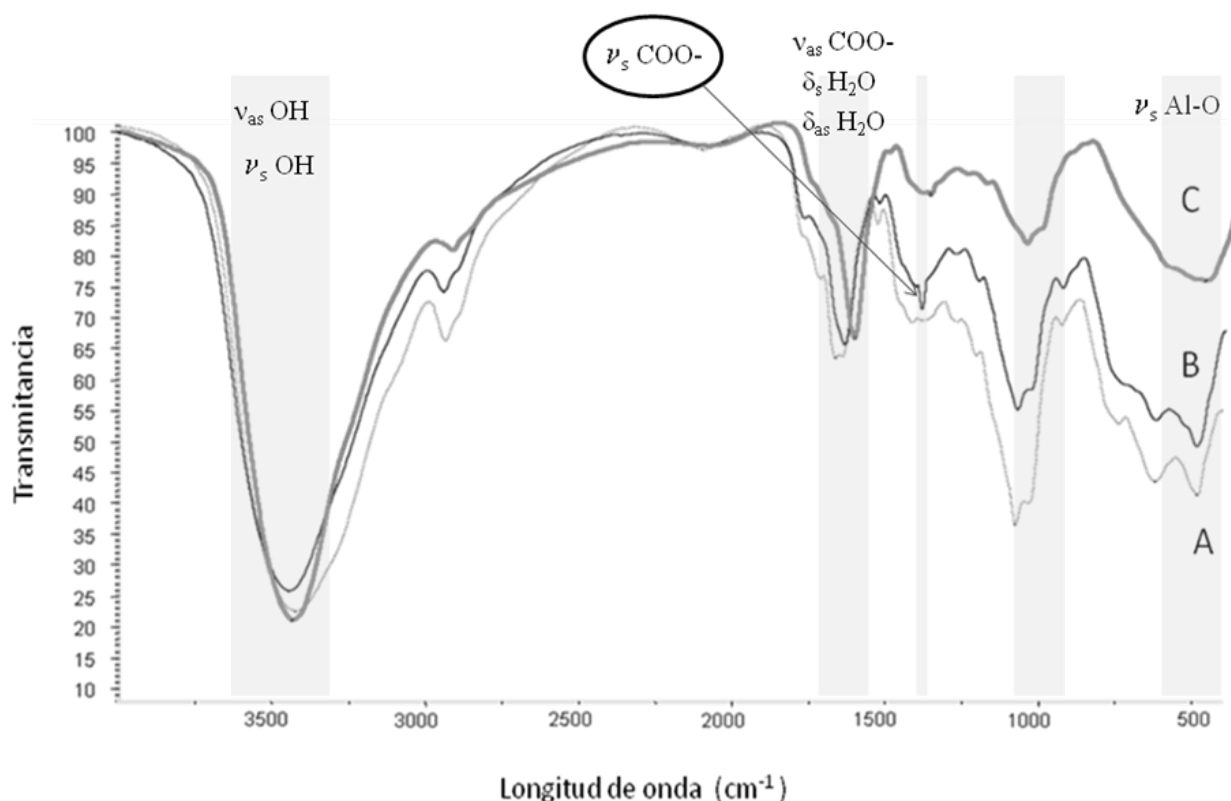


Figura 39. Espectro de FTIR de los sólidos sintetizados empleando boehmita (A), isopropóxido de aluminio (B) y pseudoboehmita (C) como precursores.

I.3.1.2.3.1.- Descripción de las observaciones del espectro IR en la Zona I (400-1200 cm^{-1})

Las bandas observadas en el templante glucosa (Figura 38) correspondientes a la región de 1160-900 cm^{-1} son asignadas a los modos vibracionales de tensión de los grupos (C-O), (C-C). Estos muestran alteración en los espectros IR de los sólidos sintetizados (Figura 43); apreciándose una disminución en la intensidad de estas señales.

Las bandas de la glucosa libre, que aparecen en la región de 1460- 1200 cm^{-1} son debido a las vibraciones de flexión de los grupos O-C-H, C-C-H y C-O-H, ellas son de mediana a intensidad y no son observadas en los espectros IR de las alúminas sintetizadas (Figura 39).

La banda correspondiente a la vibración de flexión del grupo O-H que suele aparecer como una banda débil alrededor de 1160 cm^{-1} , característica de la boehmita [31,59] generalmente suele presentarse como un hombro enmascarado por la banda de fuerte intensidad adyacente a 1068 cm^{-1} correspondiente al modo de vibraciones de tensión $\nu(\text{Al}=\text{O})$ (Figura 39). En este caso se distingue la presencia de esta señal con un

desplazamiento hacia 1074, 1073, y 1075 cm^{-1} la cual puede ser atribuida a las vibraciones de flexión de los grupos hidroxilo desprotonados [31,38,39,59].

La señal correspondiente a la flexión en el plano del ángulo HO-Al-O, es observada como una banda de mediana a débil intensidad alrededor de los 630 cm^{-1} .

I.3.1.2.3.2.- Zona II (1300-2500 cm^{-1})

En las Figuras 39 y 40 correspondientes a el espectros FTIR de los sólidos sintetizados, se observan bandas de absorción alrededor de 1630 (fuerte intensidad) y 1380 cm^{-1} (débil intensidad), las cuales pueden ser asignadas a las vibraciones de tensión de grupos carboxilatos (COO^-) que posiblemente fueron generados en el medio de síntesis (glucosa en medio ácido) y se enlazaron con los átomos de aluminio presentes [31,38,39,59]. Es importante resaltar, que en el espectro IR de la glucosa libre solo es observada una señal de débil intensidad en 1634 cm^{-1} , la cual puede ser atribuida a las vibraciones de flexión simétricas y anti-simétricas de los grupos δ (H_2O), ello implica que los grupos carboxilatos se generan en el medio de síntesis tal y como ya se ha comentado.

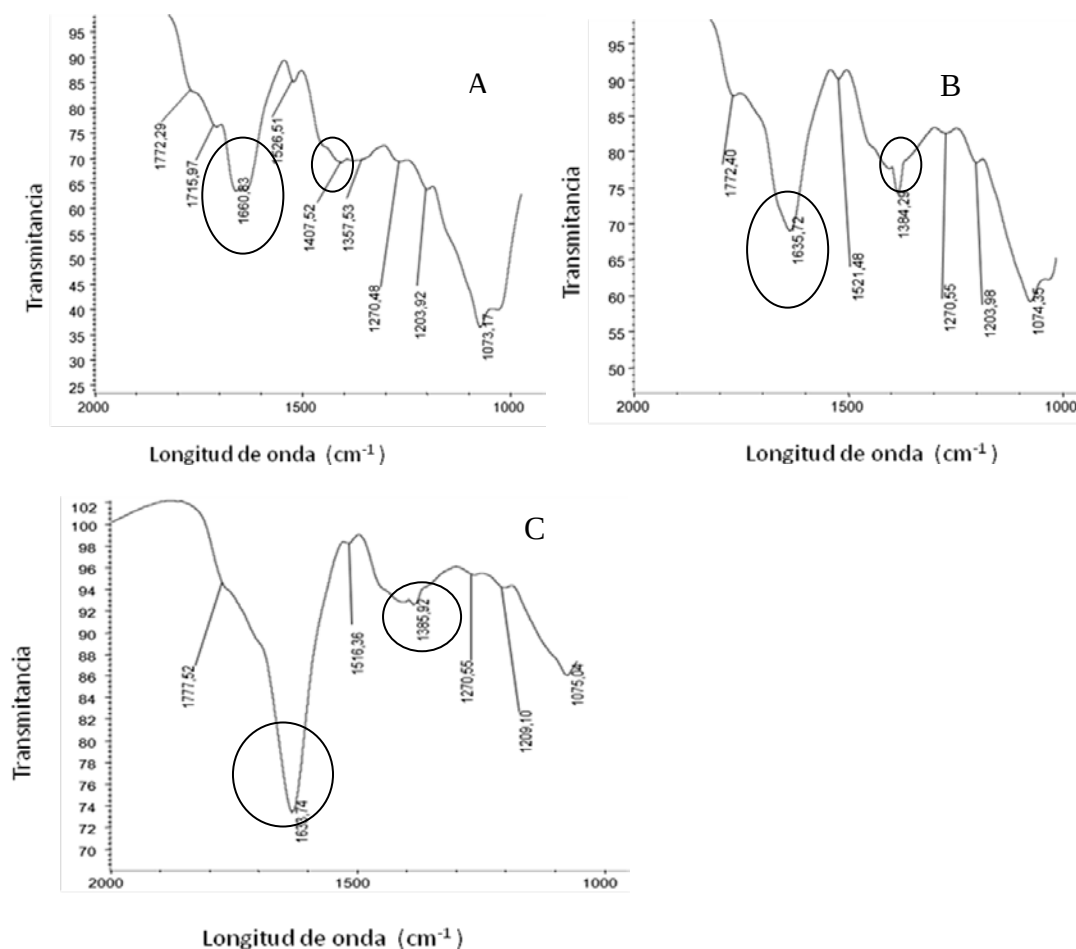


Figura 40. Análisis FTIR de los sólidos sintetizados empleando boehmita (A), isopropóxido de aluminio (B) y pseudoboehmita (C) como precursores. Ampliación de la región correspondiente a 1000-2000 cm^{-1} .

I.3.1.2.3.3.- Zona III (2800-4000 cm^{-1})

En esta zona se observan las bandas correspondientes a los modos de tensión de los enlaces O-H, destacándose una señal intensa centrada alrededor de 3440 cm^{-1} , la cual es asociada a la presencia de humedad en los sólidos.

I.3.1.2.4.-Análisis termogravimétrico (TGA)

En las Figuras 41, 42 y 43 se muestran las curvas termogravimétricas (TG) de los sólidos preparados con los diferentes precursores y secados a 115°C. En ellas se observa que las alúminas sintetizadas presentan pérdidas de peso entre los 30 y 550 °C,

y no se evidencian cambios en peso por encima de los 550 °C, lo que significa que una fase estable ha sido formada. El análisis TGA de la muestra preparada con el isopropóxido de aluminio sin calcinar, presenta una curva que puede ser dividida en tres regiones de pérdida de peso. La zona entre la temperatura ambiente y los 150 °C indica la desorción de agua fisisorbida (**zona I**) [31]. La pérdida de peso en el rango de temperatura (150 – 350) °C (zona II), pudiera ser atribuido a la fusión de los cristales del ácido carboxílico, formado en el medio de síntesis, los cual se puede confirmar plenamente por los estudios FT-IR descritos en la sección I.3.1.2.3 [31]. Es importante observar que el sólido sintetizado con el isopropóxido de aluminio presenta dos regiones de pérdidas de peso en esta zona (II), la primera presenta un máximo en la curva DTG a 170 °C y otro de mayor intensidad cercano a los 275 °C.

La zona III (350 - 800 °C) puede ser atribuida a la pérdida de agua asociada al cambio de fase para formar la γ -alúmina, y a la descomposición y eliminación en su totalidad, del agente templante o también a la combustión de compuestos orgánicos más fuertemente retenidos sobre la alúmina. La curva de TG forma una meseta a partir de los 550 °C indicando que ya ha sido formada una fase de transición estable producto de la deshidratación (zona III).

En la Tabla 10 se resumen los resultados del análisis temogravimétrico efectuado a las sólidos sintetizadas con los diferentes precursores inorgánicos, apreciándose diferencias en cuanto a la pérdida de peso asociada a la descomposición de las moléculas orgánicas coordinadas a la superficie de la boehmita [31] (zona III), siendo mayor ($\cong 40\%$) para los sólidos preparados a partir de los hidróxidos de aluminio. Esto pareciera indicar que el medio de síntesis empleado, las interacciones de coordinación entre las moléculas del ácido carboxílico y los átomos de aluminio de la superficie de los hidróxidos metálicos (boehmita y pseudoboehmita), es más fuerte, por lo cual su total eliminación procede a mayores temperaturas. Coincidentalmente, ambos sólidos presentaron áreas superficiales específicas más bajas, tal y como es mostrado en la Tabla 9. Esto puede ser atribuido a que la fusión de los cristales de los ácidos carboxílicos que existen como agregados en las moléculas sintetizadas y la posterior pirólisis de los mismos es mayormente afectado por las interacciones de coordinación con la superficie de la boehmita, es decir la eliminación de un compuesto estable boehmita- ácido carboxílico, afectando consecuentemente la etapa de deshidroxilación de la boehmita, con lo cual se contribuiría a la formación de la γ -alúmina [31].

Obviamente, los resultados mostrados en las curvas TG son concordantes con los estudios efectuados por DRX y FTIR.

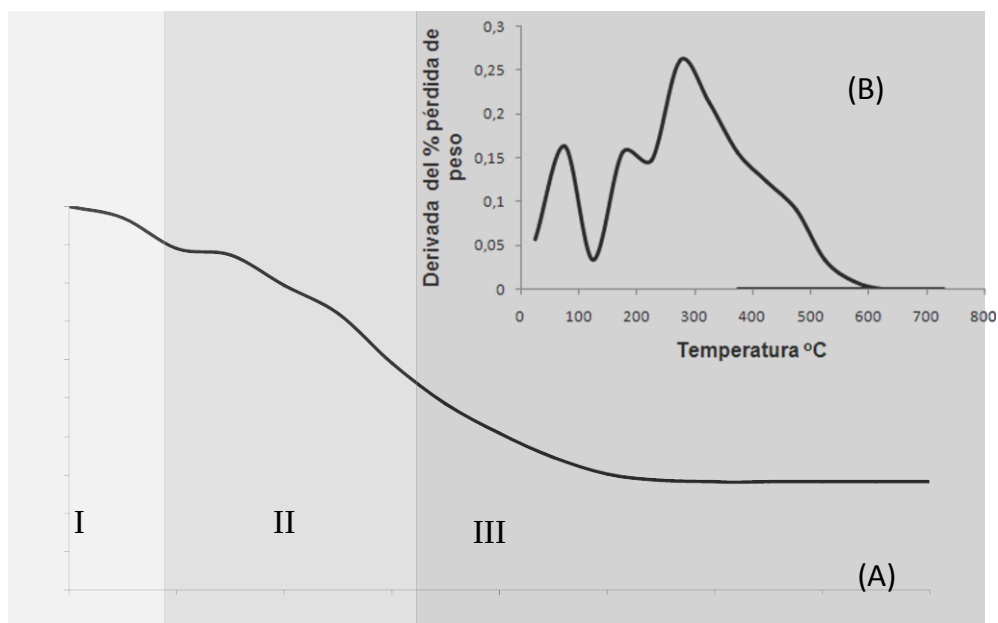


Figura 41. TGA y DTG para la alúmina sintetizadas con isopropóxido de aluminio

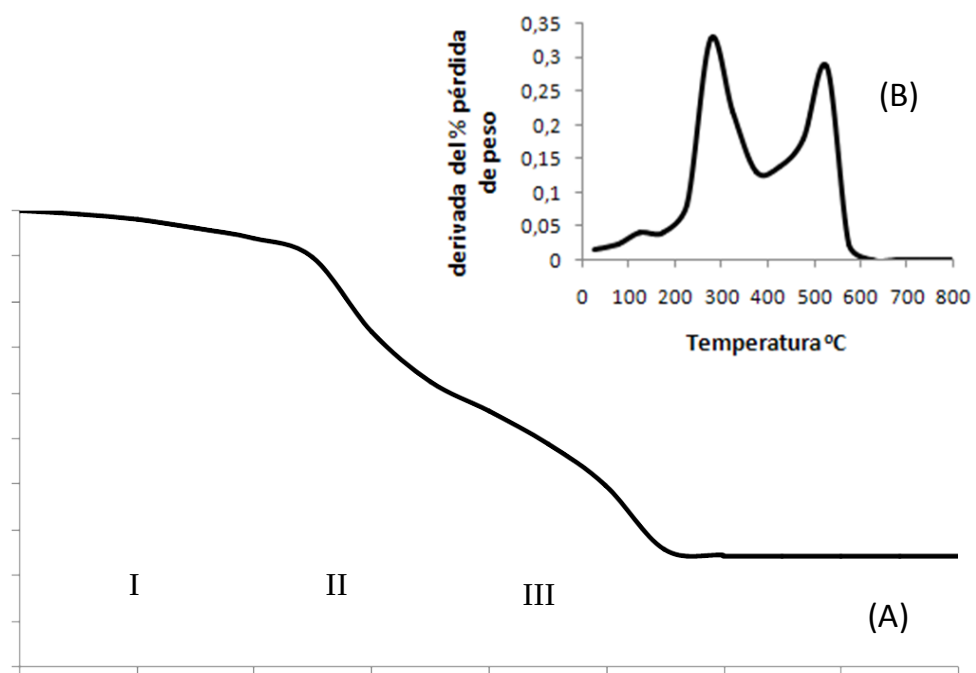


Figura 42. TGA y DTG para el sólido preparado con boehmita

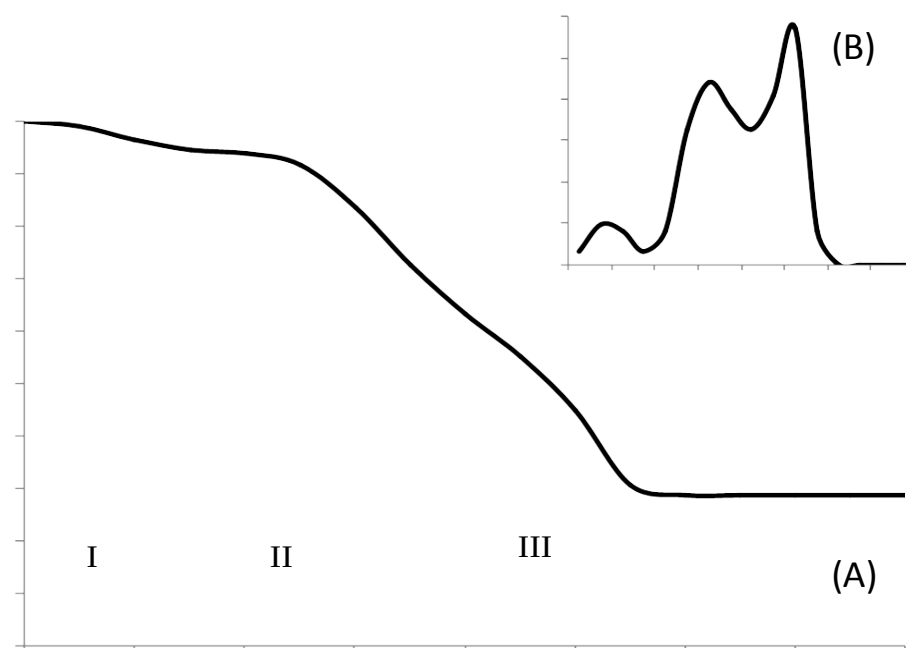


Figura 43. TGA y DTG para el sólido sintetizado con pseudoboehmita.

Tabla 10. Resumen de los resultados del análisis termogravimétrico (TG) efectuado a las muestras sintetizadas con las diferentes fuentes de aluminio.

T (°C)	Isopropóxido de aluminio % Pérdida de peso	Boehmita % Pérdida de peso	Pseudoboehmita % Pérdida de peso
25-150	13	4	5
150-350	39	33	22
350-600	20	38	44

I.3.1.2.5.-Estudio morfológico y textural (MEB)

Con el propósito de obtener mayor información acerca de la estructura y de la morfología de los sólidos sintetizados, se efectuó un estudio mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

En la Figura 44 se muestran las micrografías de los sólidos preparados con isopropóxido como fuente de aluminio. En ellas se observan que las alúminas

sintetizadas presentan morfología irregular de aristas bien definidas y tamaños de partícula alrededor de los 5 y 25 μm .

Las Figuras 45 y 46 muestran las micrografías (MEB) de la boehmita y la γ -alúmina sintetizada empleando la glucosa como templante. En las figuras se puede observar que la boehmita presenta una matriz de granos heterométricos, dispersos, con indicios de cristalización de una fase con aristas bien formadas. A diferencia de ello, la muestra sintetizada muestra una matriz amorfa, con granos heterométricos y alotriomorfos, indicando que la morfología cambia por efecto del templante.

Por otra parte, la síntesis efectuada empleando la pseudoboehmita como precursor da como resultado alúminas de morfología esférica. Es conocido, que la transformación de la boehmita (fase intermedia) a γ -alúmina, es una reacción topotáctica [60], dónde la morfología del reactante es preservada en la morfología de la γ -alúmina resultante. Esto es confirmado en las figuras 49, 50 51 y 52 donde se presentan las micrografías de la pseudoboehmita y la γ -alúmina sintetizada con glucosa a 600 y 700 $^{\circ}\text{C}$. No se observaron cambios en la morfología como producto del medio de síntesis. Se atribuye entonces un efecto templante, solo en las propiedades texturales de los sólidos, observándose un aumento en el área superficial específica (BET), de 170 m^2/g para la pseudoboehmita y 270 m^2/g para las γ -alúminas resultantes (Tabla 9).

Las esferas de γ -alúmina obtenidas presentaron diámetros entre 5 y 13 μm (Figuras 48 y 49)

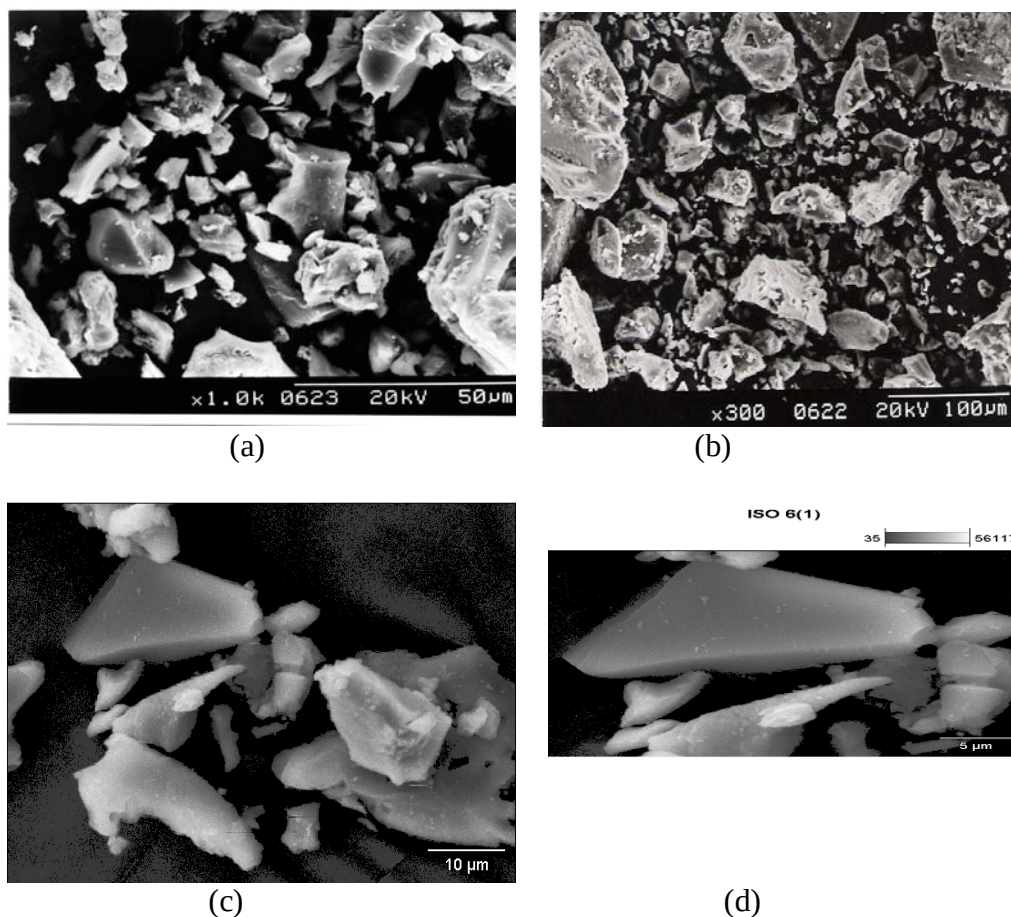


Figura 44. Micrografía (MEB) de γ -alúmina preparada con isopropóxido como precursor y una temperatura de calcinación de 600 °C.

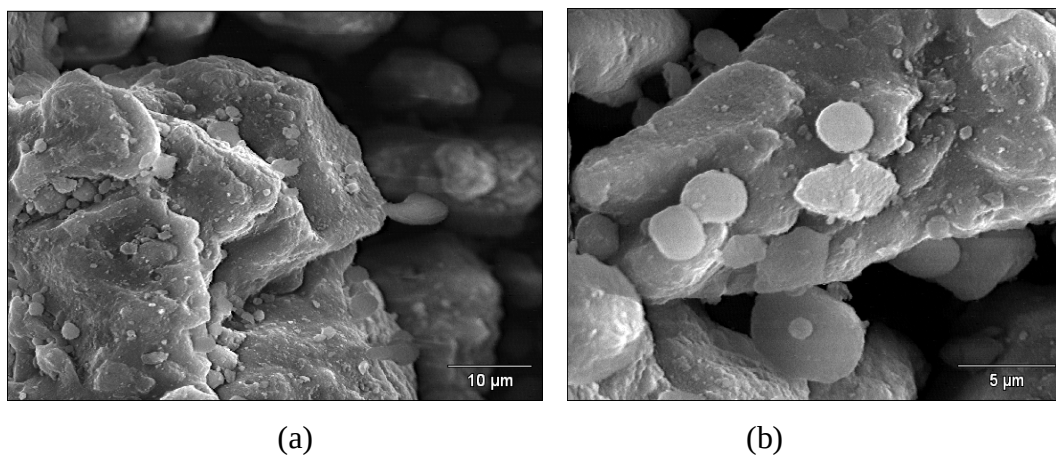


Figura 45. Micrografía (MEB) del precursor boehmita.

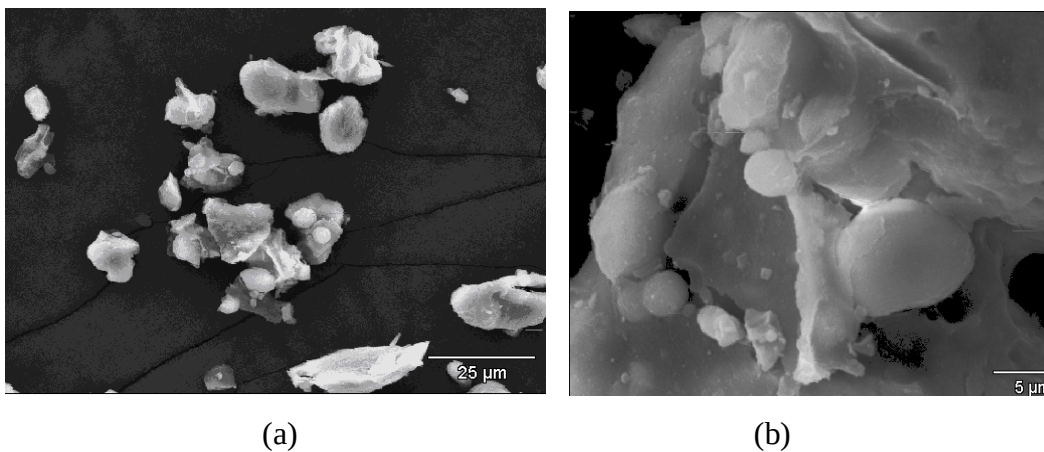


Figura 46. Micrografía (MEB) de la γ -alúmina preparada con boehmita como precursor y una temperatura de calcinación de 600°C.

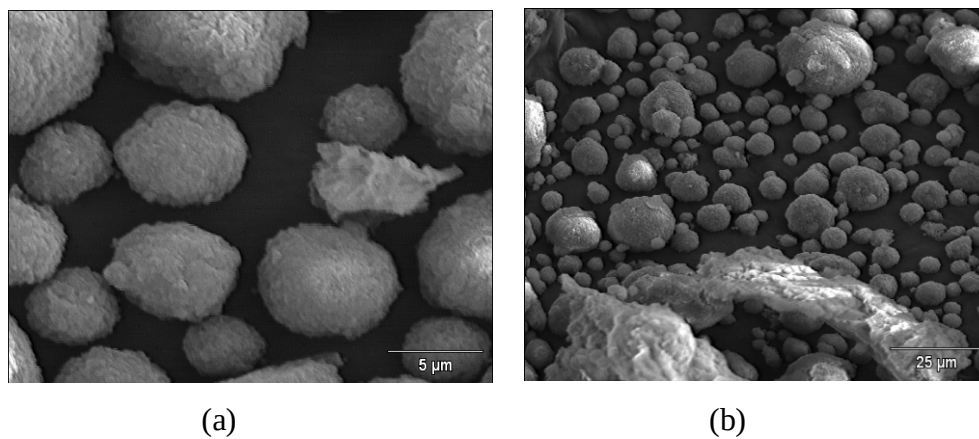


Figura 47. Micrografía (MEB) del precursor pseudoboehmita,

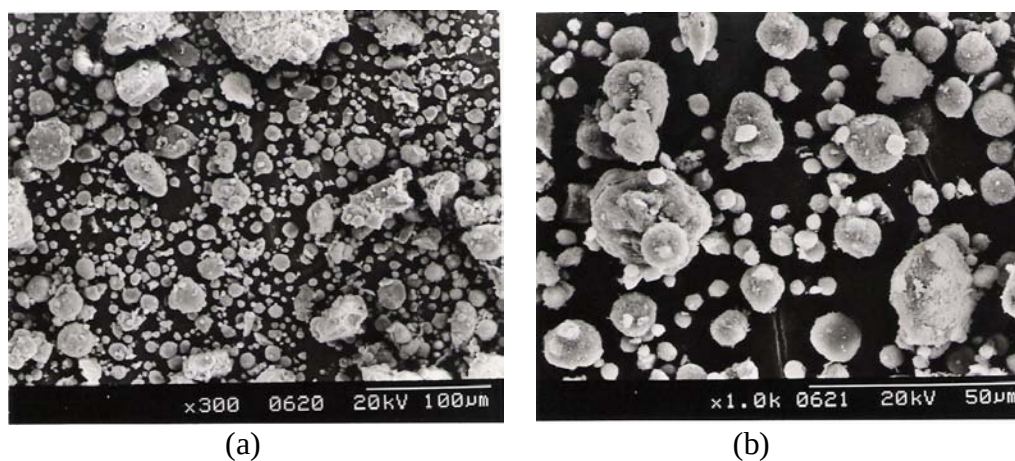


Figura 48. Micrografías (MEB) de la γ -alúmina preparada con pseudoboehmita como precursor y una temperatura de calcinación de 600 °C.

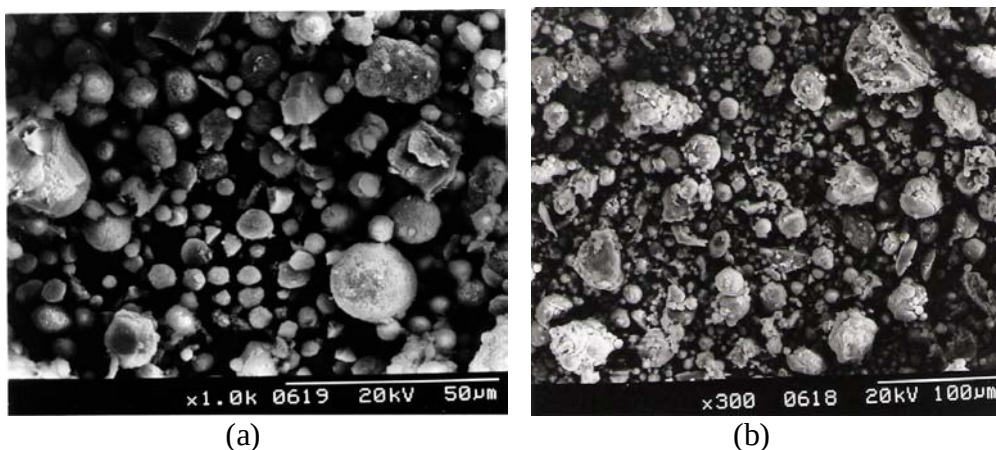


Figura 49. Micrografías (MEB) de la γ -alúmina sintetizada empleando pseudoboehmita como precursor y una temperatura de calcinación de 700 °C.

I.3.1.2.6.- Efecto de la glucosa en el medio de síntesis.

La obtención de alúminas mesoporosas, bajo una ruta de síntesis no tóxica y de bajo costo, sigue siendo un reto hoy en día. La mayoría de las alúminas mesoporosas sintetizadas por metodologías de auto-ensamblaje (empleando surfactantes como templantes) consisten en estructuras las cuales pueden tener altas áreas superficiales pero una baja estabilidad térmica, limitando así sus posibles aplicaciones. En este sentido, recientemente Pinnavaia [65] y sus colaboradores plantearon la síntesis de alúminas mesoporosas cristalinas, empleando **boehmita** como precursor inorgánico y varios surfactantes como templantes. Tal procedimiento permitió transformar por tratamiento hidrotérmico el sólido híbrido (inorgánico-orgánico) a una alúmina con las características deseadas, pero empleando una ruta de síntesis complicada, con tres pasos de auto-ensamblaje, altos costos y gran consumo de surfactantes. Los surfactantes son moléculas largas, de alto peso molecular, que contienen una región hidrofóbica y otra hidrofílica. Estos pueden formar micelas lo que constituiría parte del mecanismo de formación de los poros.

En el caso del procedimiento propuesto, es posible que los ácidos carboxílicos formados en el medio de síntesis, actúen como agentes directores de la estructura [31,60, 61]. Estas son moléculas pequeñas, las cuales no pueden formar estructuras

micelares, pero sí pudieran interactuar con los átomos de aluminio coordinándose de la manera siguiente [31,63]:

- 1.- Los aniones carboxilato provenientes de las moléculas de los ácidos carboxílicos pudieran coordinarse con los átomos de aluminio presentes en el medio, mediante enlaces covalentes. [31,43- 45].
- 2.- Los grupos hidroxilo (-OH) con átomos de oxígeno con carga parcialmente negativa, pudieran interactuar con los grupos aluminol protonados $\text{AlOH}_2^{\delta+}$ de la superficie de la boehmita por fuerzas electrostáticas.
- 3.- Los átomos de oxígeno con carga parcialmente negativa, pudieran establecer puentes de hidrógeno con los grupos $\text{AlOH}^{\delta-}$ sobre la superficie del hidróxido de aluminio, adsorbiéndose.

En el caso de la obtención de la alúmina, mediante el uso del isopropóxido de aluminio, una boehmita poco cristalina ('pseudoboehmita') puede ser obtenida después de pocas horas de envejecimiento del precipitado [2,6,10]. La fase boehmita solamente puede formarse si la temperatura de la reacción de hidrólisis excede los 90 °C o durante el envejecimiento de un precipitado inicialmente amorfo [10]. Cuando el isopropóxido de aluminio es hidrolizado con agua caliente se puede formar un monohidróxido cristalino estable (*Ec. 23*). No obstante, cuando la hidrólisis es llevada a cabo en agua fría el monohidróxido resultante es mayormente amorfo y convertido al trihidróxido bayerita $\text{Al}(\text{OH})_3$. Se ha demostrado que solamente el monohidróxido puede formar una solución coloidal estable en medio ácido, lo que comúnmente se conoce como peptización [2,6,810]:



En general, la síntesis de las alúminas mesoporosas en medio acuoso (en presencia de surfactantes) [6,8] implica un proceso de varios pasos, entre los cuales se requiere la transformación del alcóxido de aluminio (isopropóxido de aluminio) a un hidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, seguido por la deshidratación de su superficie para formar un

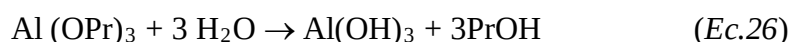
intermediario oxo-hidróxido de aluminio, $\text{AlO}(\text{OH})$ (boehmita), el cual puede constituir el precursor en el medio de síntesis.

En principio, la síntesis de alúminas mesoporosas propuesta por el método de Xu y colaboradores [5], es obtenida empleando un medio de síntesis en el cual se encuentra presente el isopropóxido de aluminio, agua y un agente orgánico conocido (glucosa). El agente orgánico puede actuar controlando la hidrólisis del alcóxido de aluminio, si contiene en su estructura átomos de hidrógeno activos, grupos hidroxilos, carboxilos, amida ácidos, imidas, ácidos sulfónicos, fenólicos o grupos cetoenólicos [46]. Ejemplos de tales sustancias son tribromoetanol, tri-cloro-terbutanol, metil pentynol, alcohol bencílico, glicerol, etanolamina, ácido salicílico y sus ésteres, ácido ascórbico, oligosacaridos como sacarosa, lactosa, maltosa y glucosa [62-65]. El compuesto obtenido en el medio de síntesis sería bajo la fórmula:

$$(\text{X}_2\text{AlO}) (\text{AlOX})_p (\text{AlX}_2) \quad (\text{Ec. 25})$$

Donde $p=0$ y X pudiera ser un grupo hidroxilo o un residuo de la sustancia controladora de la hidrólisis.

Al añadir agua a un alcóxido de aluminio, se libera el alcohol que forma el alcóxido, y se forma el hidróxido correspondiente. En este sentido si tres moles o más de agua son añadidos a un mol de isopropóxido de aluminio, se formará un mol de hidróxido de aluminio y se liberarán tres moles de isopropanol [65,65]:



Si un exceso de agua es añadido se producirá un valor de $p > 1$ y se facilitará la condensación del compuesto aluminio-oxígeno.

I.3.2.- Estudios del efecto del tipo de carbohidrato en la preparación de alúminas de transición de alta área superficial y porosidad.

I.3.2.1.- Estudios de difracción de rayos-X (DRX)

En la Figura 50 se muestran los difractogramas de los sólidos sintetizados con los diferentes carbohidratos y el correspondiente a una γ -alúmina comercial usada como referencia.

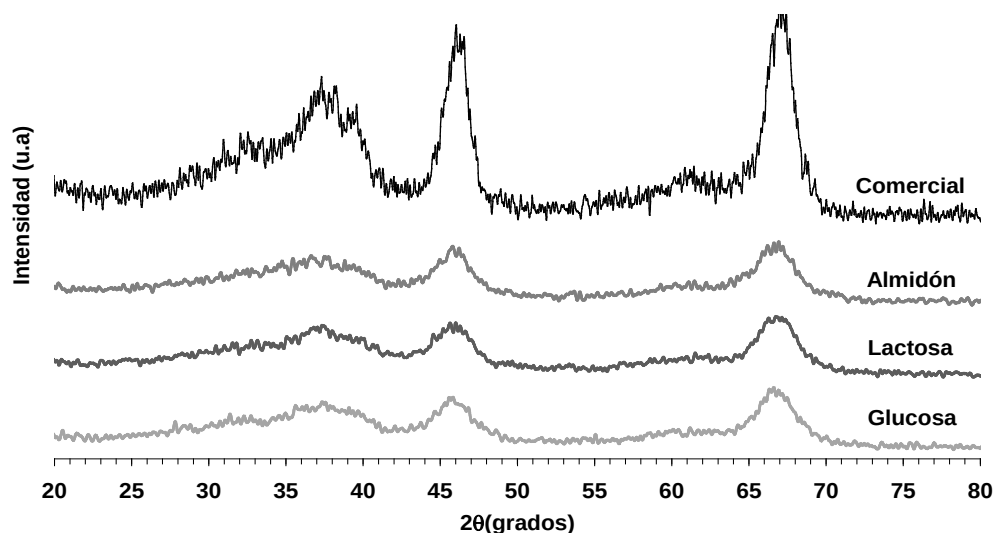


Figura 50. Difractograma de los sólidos sintetizados a partir de los diferentes agentes templantes.

Como puede apreciarse en la *Figura 50*, se observan las señales características correspondientes a los óxidos de aluminio, dado que todas las alúminas preparadas con los diferentes carbohidratos exhiben reflexiones a 2θ de 38°, 45° y 67°, los cuales corresponden a los planos d_{311} , d_{400} , d_{440} de la fase gamma [1-8], tal y como puede observarse en las señales que genera la referencia usada. Las bajas intensidades de los picos en los difractogramas de las alúminas sintetizadas respecto a la alúmina comercial, pueden ser atribuidas a diferencias en el tamaño de las partículas y/o la baja cristalinidad de los sólidos preparados, ya que todas las medidas se realizaron en condiciones experimentales similares.

I.3.2.2.- Estudios de fisisorción de nitrógeno

Se realizó un estudio de adsorción física de nitrógeno a los sólidos sintetizados, con el objetivo de evaluar el efecto de la variación del agente templante en las propiedades texturales de las γ -alúminas

preparadas. En la *Figura 51* se muestran las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno así como las distribuciones de tamaño de poros que presentan los sólidos obtenidos.

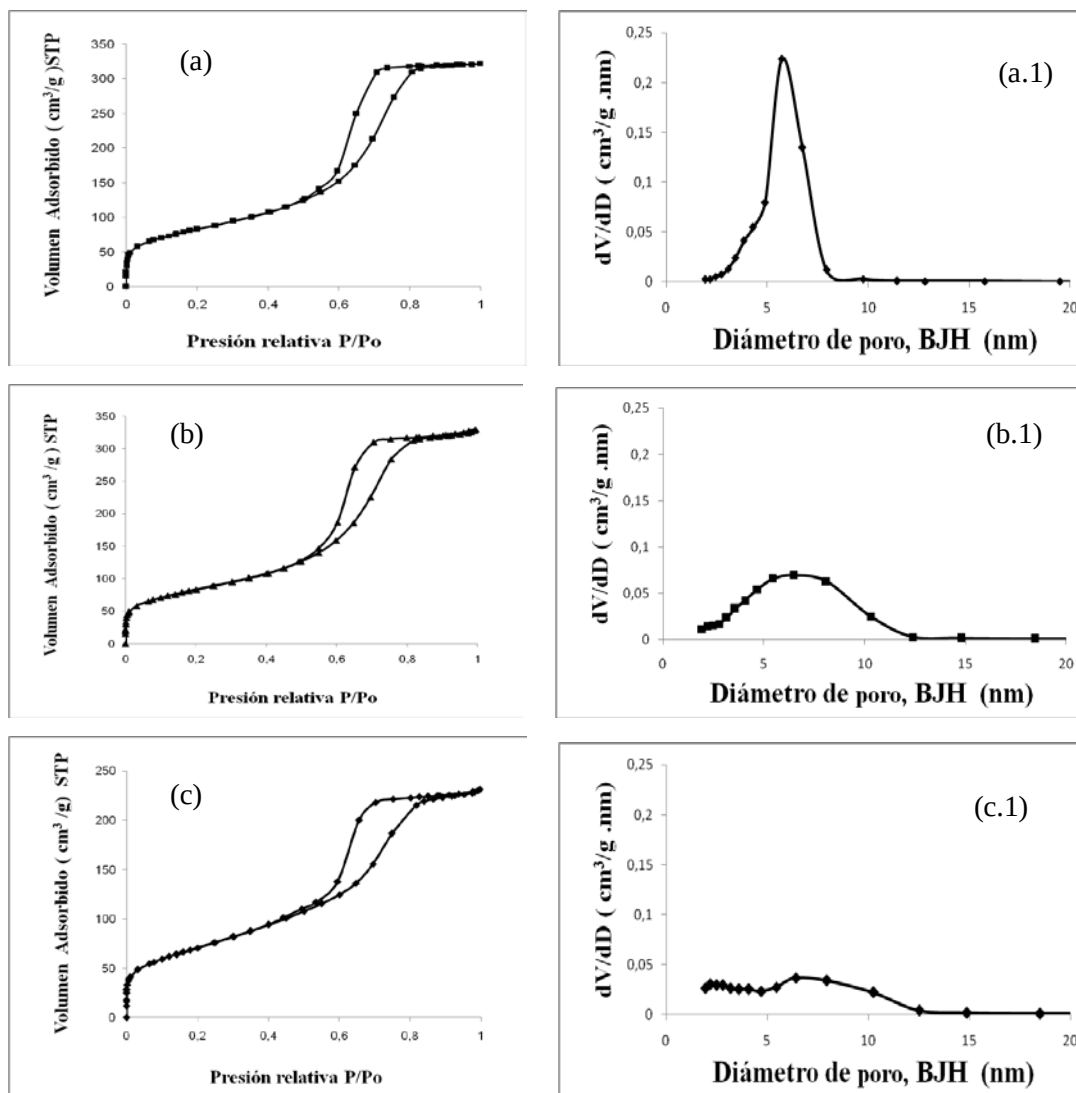


Figura 51. Isothermas de adsorción (a, b, c) y distribuciones de tamaño de poro (a.1, b.1, c.1) para las alúminas sintetizadas con glucosa, lactosa y almidón, respectivamente.

Como se puede observar en la *Figura 51* (a, b y c), todas las isothermas de adsorción y desorción presentaron comportamientos similares, semejantes a una isoterma tipo IV (clasificación IUPAC) [32,43], correspondiente a sólidos mesoporosos. Adicionalmente, en cada uno de ellos se aprecia histéresis tipo H2, lo que sugiere la presencia de una estructura de poros con canales interconectados.

En cuanto a la distribución y tamaño de los poros, en la *Figura 51* (a.1,b.1 y c.1) se observa que los sólidos sintetizados con glucosa y lactosa presentan distribuciones monomodales, siendo la de la muestra sintetizada con glucosa de rango mas estrecho, lo que es atribuido a la interacción de un solo tipo de unidades de monosacáridos con la fuente de aluminio. El sólido obtenido con el almidón presenta una distribución de tamaños de poro de tipo bimodal, amplia y achatada, lo que pudiera deberse a la presencia de mesoporos generados por los espacios *inter-particula*, altamente irregulares[66]. Este tipo de mesoporos se genera por el ensamblaje libre de las partículas sólidas presentes, los cuales tienden a desaparecer cuando el material es sometido a cargas externas, como por ejemplo procesos de empastillado para uso en catálisis heterogénea [66].

Los valores promedios de los diámetros de poro obtenidos para las muestras sintetizadas con los diferentes agentes templantes están alrededor de 6,5 nm, tal y como puede apreciarse en la *Figura 51* (a.1, b.1 y c.1). Igualmente se determinaron las áreas superficiales específicas de estos sólidos, mediante los métodos BET y t-plot (*Tabla 11*), los cuales resultaron ser del orden de los 290 (m²/g) para las alúminas preparadas con glucosa y lactosa, y de 248 (m²/g) para la alúmina sintetizada con el templante almidón.

Tabla 11. Propiedades texturales de las muestras de γ -alúmina sintetizadas con los diferentes templantes.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	A_{BET} (m ² /g)	A_{Tot} (m ² /g)	V_{mi} (cm ³ /g)	V_{por} (cm ³ /g)	S_{ex} (m ² /g)	A_{meso} (m ² /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	D_{BJH} (cm ³ /g)
Glucosa	291	280	0,0046	0,48	28	252	0,47	6,5
Lactosa	294	277	0,0052	0,51	28	249	0,50	6,5
Almidón	248	235	0,0027	0,36	21	227	0,36	6,4

A: Área Superficial calculada por el método BET

A_{meso} :Área de mesoporo calculada por el método t-plot

V_{micro} : volumen de microporos

$V_{\text{p BJH}}$:Volumen de poro calculado por el método BJH adsorción

V_{meso} : Volumen de mesoporo

V_{p} : Volumen de poro calculado por el método de un solo punto a P/P_0 0.998

D :Diámetro de poro promedio

A_{ex} : área externa

Los parámetros texturales fueron calculados por el método t-plot, empleando la metodología recientemente publicada por Cejka et al. [14,20] para la adsorción de nitrógeno sobre sólidos no porosos del tipo Degussa Aluminumoxid C. Este sólido está indicado como material de referencia para el análisis de isothermas de γ -alúminas porosas [32,43].

Como puede observarse en la *Tabla 11*, los sólidos analizados presentan áreas externas pequeñas comparadas con el área total obtenida por los métodos BET y t-plot, lo que sugiere que estos materiales poseen una elevada porosidad, resultado que concuerda con lo reportado en la bibliografía por Prokešová-Fojtíková et al. [67]. En cuanto al volumen total de poros, los datos no muestran una tendencia claramente definida cuando se correlacionan con el tipo de carbohidrato empleado, lo que probablemente se debe a que la técnica usada para medir dicha variable incluye tanto los poros intra-partículas como los poros extra o inter-partículas presentes en el sólido.

Tanev et al. [68] definen y clasifican las aperturas de histéresis en términos de porosidad estructural y porosidad textural. La porosidad estructural viene definida por los canales uniformes que se producen en el interior de la partícula, por efectos del agente templante o porógeno empleado. La porosidad textural viene definida por los espacios o cavidades creadas por el ensamblaje de las partículas o aglomerados. En este sentido, fue calculado el volumen de poro estructural de la isoterma de adsorción a presiones relativas de P/P_0 de 0,6 y el volumen de poro textural fue calculado de la diferencia entre el volumen de poro total y el volumen de poro estructural. La relación entre ambos parámetros se muestra en la *Tabla 12*.

Tabla 12. Porosidades de las alúminas sintetizadas.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	V_{TOTAL} (cm ³ /g)	V_{EST} (cm ³ /g)	V_{TEX} (cm ³ /g)	$V_{\text{TX}}/V_{\text{E}}$ (cm ³ /g)
Glucosa	0,48	0,24	0,24	1,0
Lactosa	0,51	0,24	0,27	1,1
Almidón	0,36	0,19	0,17	0,9

V: volumen de poro total

V_{Est} : volumen de poro estructural

V: Volumen de poro textural

Puede apreciarse que según los resultados de las Tablas 11 y 12 no se observan diferencias significativas en las propiedades texturales de las alúminas sintetizadas con los monosacáridos y disacáridos. Pero si se presentan diferencias sustanciales con respecto a los sólidos obtenidos con el polisacárido. Esto podría atribuirse a la estructura compleja del polisacárido y al proceso de hidrólisis que ocurre posteriormente sobre éste, generando moléculas de monosacáridos, disacáridos, etc, las cuales contribuyen en la preparación del material poroso.

Las sustancias usadas como agentes orientadores (glucosa, lactosa y almidón), tienen similitudes entre si; pero igualmente, presentan grandes diferencias: la glucosa, por ser la unidad estructural de todos los carbohidratos no experimenta hidrólisis, a diferencia de ello la molécula de lactosa por su condición de disacárido, al hidrolizarse en medio ácido puede generar una molécula de glucosa y una de galactosa, tal y como se esquematiza en la *Figura 52* [60].

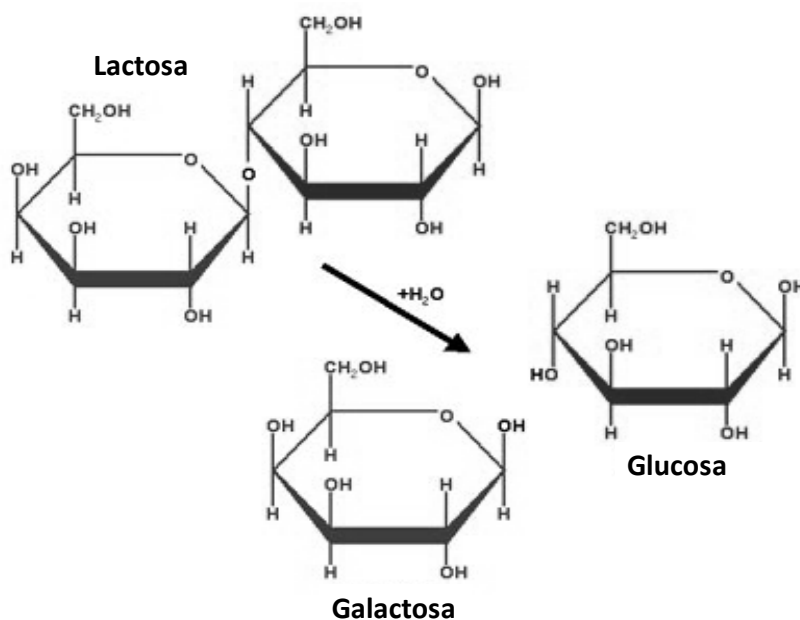
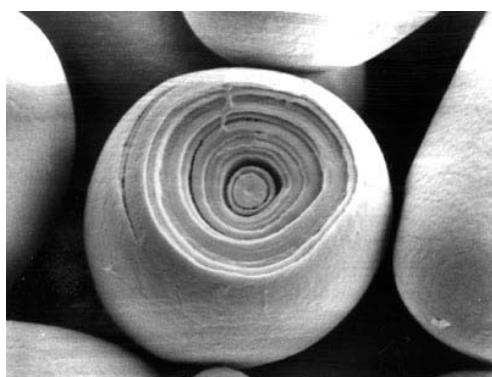


Figura 52. Hidrólisis de una molécula de lactosa

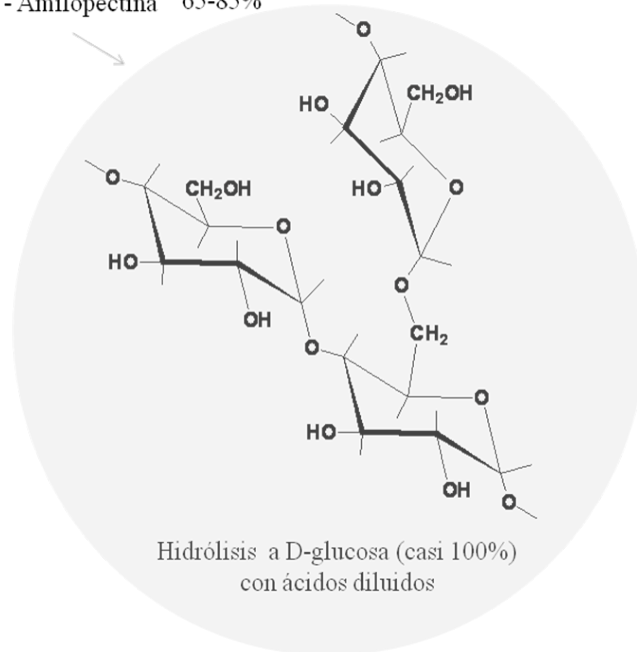
Finalmente está el almidón (*Figura 53*), un polisacárido con una estructura diferente a los dos carbohidratos anteriores, constituido por dos tipos de polímeros; amilosa (15-35%) y amilopectina (65-85%). La molécula de amilosa es una cadena lineal con enlaces α -(1,4)-D la cual dentro del gránulo de almidón tiene forma de hélice, mientras que la molécula de amilopectina, además de los enlaces entre las moléculas D-glucopiranosas similares a los de la molécula de la amilosa, presenta también ramificaciones en los enlaces α -(1-6)-D [62,71]. En este caso es importante considerar que la

descomposición del polisacárido, va acompañada de cambios irreversibles en propiedades tales como: absorción de agua, hinchazón del grano, fusión de la parte cristalina, aumento en la viscosidad y la solubilidad del gránulo [71], ello comienza con un proceso de gelatinización seguido por reacciones de hidrólisis, lo que conlleva a que el gránulo de almidón se degrade en unidades moleculares más sencillas como monosacáridos, disacáridos, etc., las cuales son sin duda necesarias para formar el complejo que contribuiría a la génesis del sólido; ello pudiera explicar la menor área superficial específica y la distribución de poros obtenida en la alúmina sintetizada con almidón como agente templante.



(a)

Composición { α - Amilosa 15-35%
 β - Amilopectina 65-85%



(b)

Figura 53. a) Fotografía de gránulos de almidón, b) estructura de la molécula de amilopectina.

En el proceso de hidrólisis del gránulo de almidón, habrá una mayor contribución de moléculas de monosacáridos. No obstante, también se tendrán un medio de síntesis en el cual no todas las unidades de glucosa (en exceso) podrán formar ácidos carboxílicos necesarios para formar el complejo alúmina-templante que contribuiría a la formación del sólido. Adicionalmente, existirá mayor impedimento para que estas moléculas orgánicas puedan coordinarse con los átomos de aluminio presentes en el medio. Esto podría explicar la menor área y la distribución de poros obtenida en la alúmina sintetizada con almidón como agente templante.

I.3.2.3.- Análisis por espectroscopía infrarroja

En las Figuras 54 y 55 se muestran los espectros de infrarrojo de los templantes empleados (glucosa, lactosa y almidón) y los sólidos sintetizados y secados a 115 °C, respectivamente.

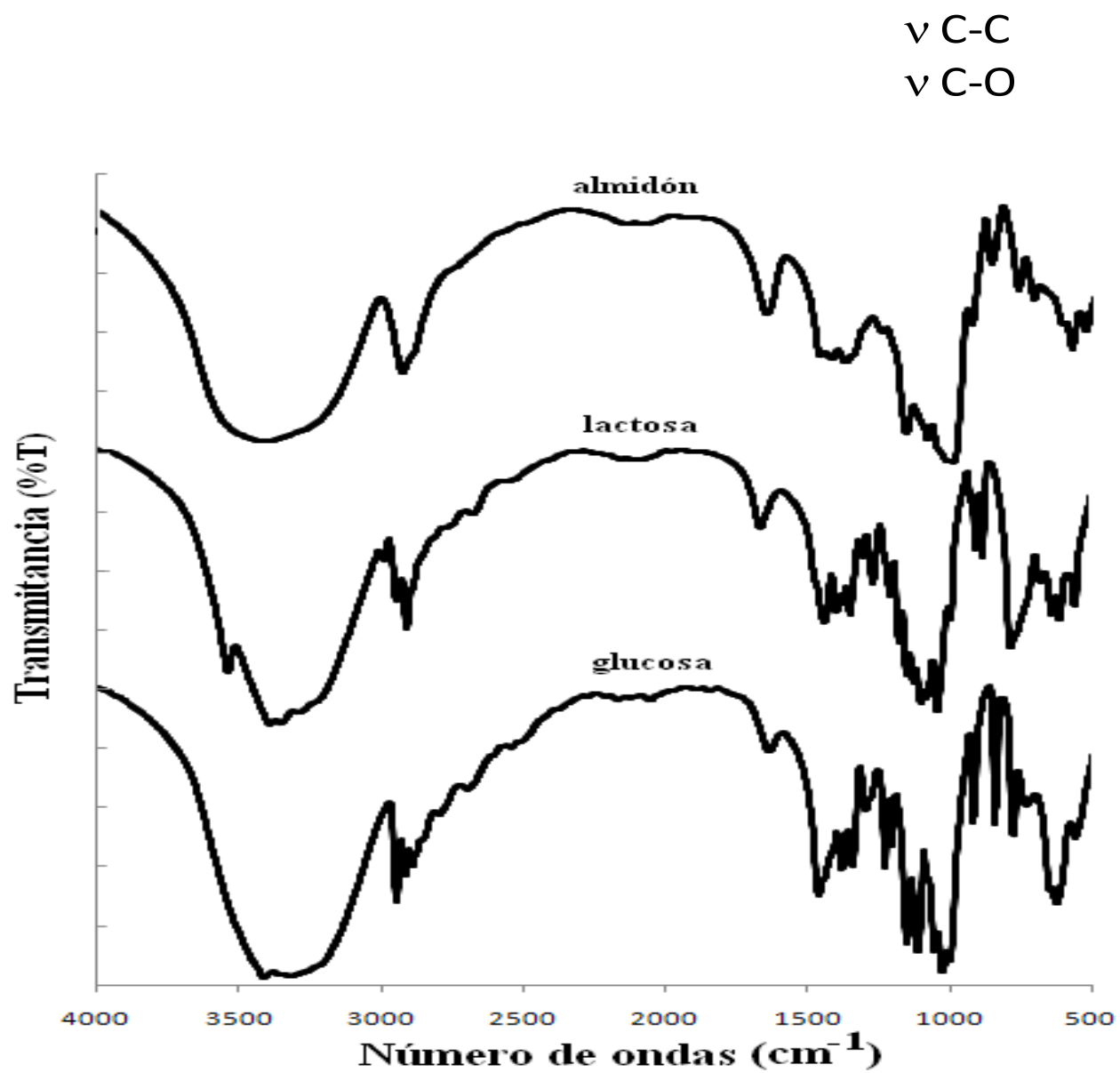


Figura 54. Espectro IR de los agentes templantes (glucosa, lactosa, almidón) empleados en la síntesis.

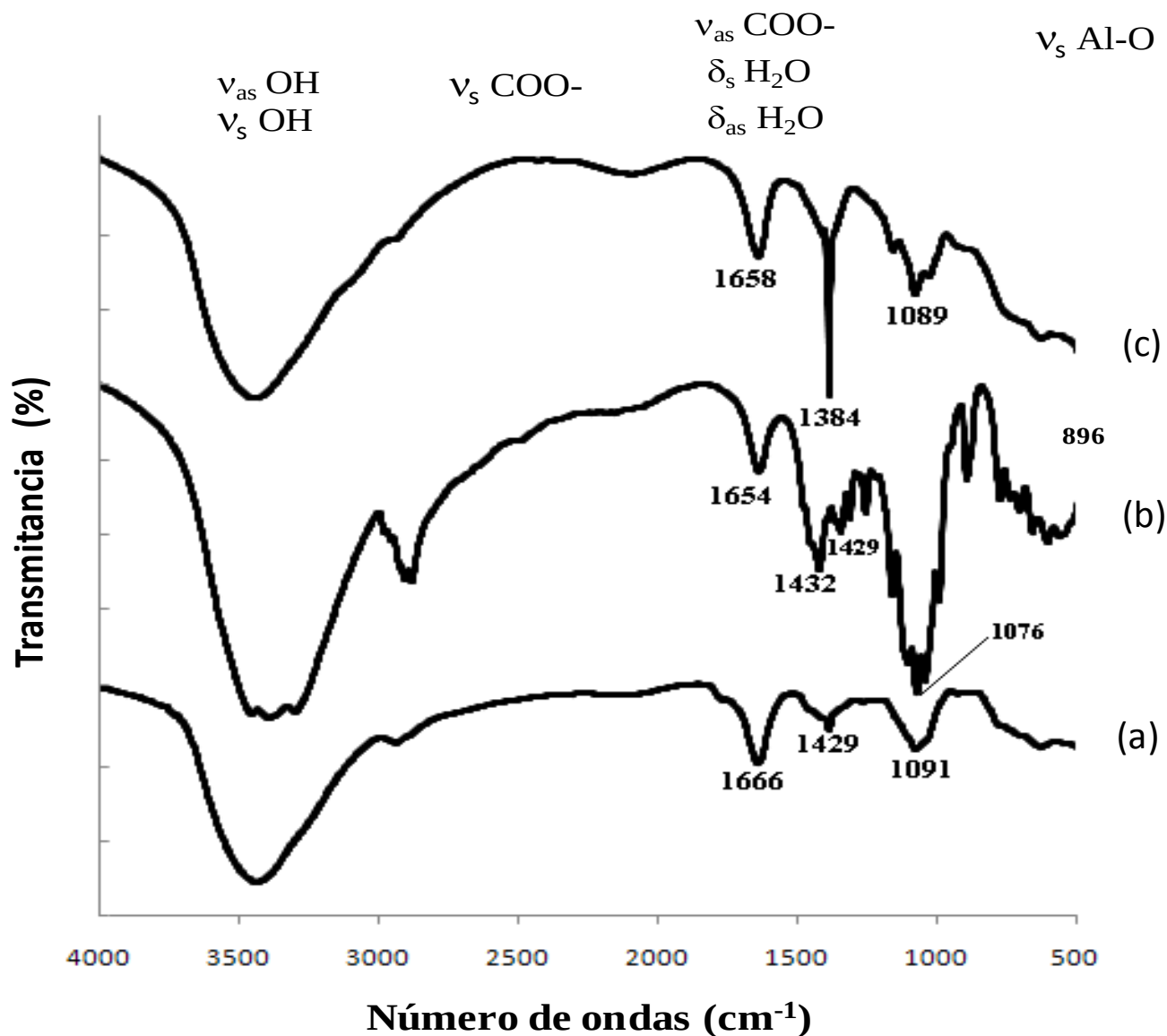


Figura 55. Espectro IR de las muestras secadas a 115 °C, sintetizadas con glucosa (a), lactosa (b) almidón (c).

En el espectro mostrado en la *Figura 55* están presentes bandas de absorción alrededor de 1660 cm^{-1} y entre 1420-1440 cm^{-1} [31, 38, 57], las cuales son asignadas a los modos vibracionales de tensión de grupos carboxilatos (COO^-) que fueron generados en el medio de síntesis (glucosa en medio ácido) y se enlazan con los átomos de aluminio presentes en la superficie de la boehmita formada con intermediario a partir del alcóxido de aluminio [31,59].

Las bandas observadas en los espectros de los carbohidratos indicados en la *Figura 54*, correspondientes a la región de $1160\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ son asignadas a los modos vibracionales de tensión de los grupos (C-O), (C-C). Estas señales muestran alteración en los espectros IR de las muestras sintetizadas (*Figura 55*); disminuyendo en intensidad para aquellos sólidos preparados con glucosa y almidón. No obstante, la muestra sintetizada con lactosa muestra una banda en 1076 cm^{-1} de fuerte intensidad [59]. Estas bandas pueden estar superpuestas con la absorción correspondiente a las vibraciones de flexión de grupos hidroxilos desprotonados [31,38,59].

Las bandas a 900 cm^{-1} observadas en la *Figura 54*, son debidas a los modos de vibración de flexión de los grupos $\delta(\text{C-C-H})$ y $\delta(\text{C-H})$ y a los modos de tensión $\nu(\text{C-C})$ y $\nu(\text{C-O})$. Estas bandas migran a 860 cm^{-1} , en los espectros de los sólidos sintetizados y muestran un decrecimiento en intensidad. En la *Figura 55* se observan las restantes bandas de ésta región a 560 cm^{-1} , las cuales son asignadas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{Al-O})$ [31,38,59].

En la *Figura 56* son mostrados los espectros IR de las muestras calcinadas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

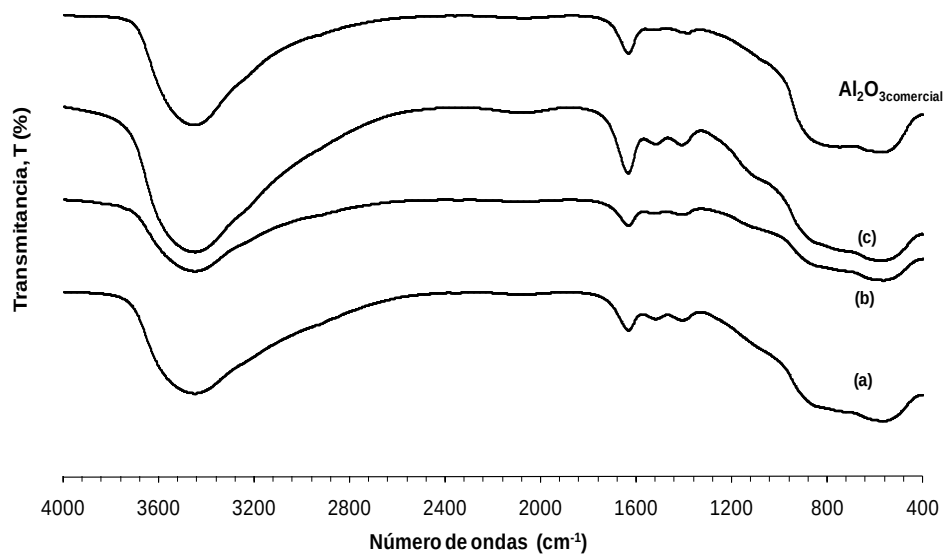


Figura 56. Espectro IR de las alúminas calcinadas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En la *Figura 56* pueden observarse los espectros de los diferentes sólidos sintetizados y calcinados a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se evidencia que todos los espectros muestran similitudes, no pudiendo apreciarse diferencias esenciales

entre ellos, a no ser las intensidades de las bandas ubicadas alrededor de 3447 y 1640 cm^{-1} .

Todos los sólidos presentan picos en las región entre 500 y 750 cm^{-1} correspondientes a los modos de tensión de los grupos Al-O, y las ubicadas entre 890 y 800 cm^{-1} , las cuales son atribuidas a las vibraciones de tensión de los grupos aluminio-oxígeno de coordinación tetraédrica. Estas bandas de absorción, anteriormente mencionadas son características de los óxidos de aluminio. Adicionalmente, las señales a 3447 y 1640 cm^{-1} son indicativas de la presencia de humedad en la muestras, lo que sin duda está de acuerdo con la naturaleza hidrofílica de los sólidos sintetizados.

I.3.2.4.-Análisis termogravimétrico (TGA)

En la *Figura 57* son mostradas las curvas termogravimétricas (TG) de los tres sólidos preparados con los diferentes carbohidratos y secados a una temperatura de 115 °C. En la gráfica se puede observar que las alúminas sintetizadas presentan pérdidas de peso entre los 30 y 550 °C, y no se evidencian cambios en peso por encima de los 550 °C. Los TG pueden ser divididos en tres regiones de pérdida de peso. La zona I entre la temperatura ambiente y los 150°C indica la desorción de agua fisisorbida; la zona II, asociada a la pérdida de peso en el rango de temperatura (150 – 350) °C (zona II), el cual pudiera ser atribuido a la fusión de los cristales del ácido carboxílico, formado en el medio de síntesis [31]. La zona III (350 - 800 °C) puede señalarse como producto de la pérdida de agua asociada al cambio de fase para formar la γ -alúmina, y a la descomposición y eliminación en su totalidad, del agente templante o también a la combustión de compuestos orgánicos más fuertemente retenidos sobre la alúmina [31]. La curva de TG permanece constante a partir de los 550 °C indicando que ya ha sido formada una fase gamma, producto de la deshidratación (zona III).

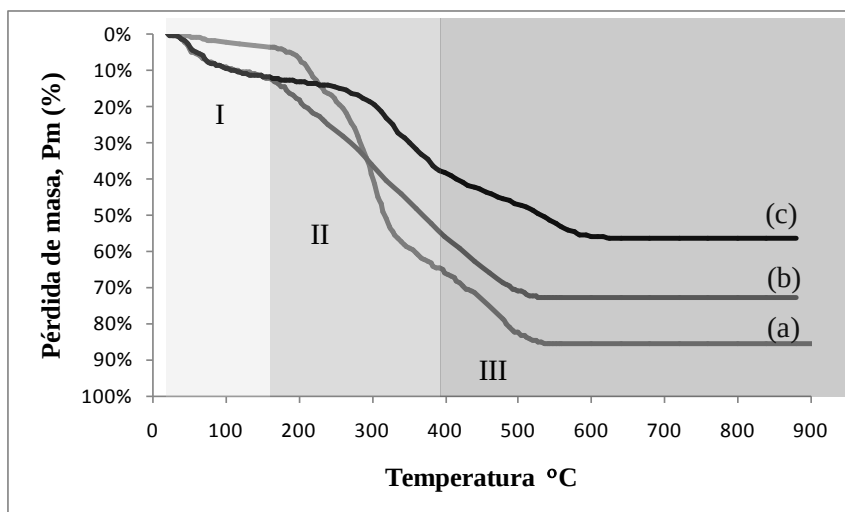


Figura 57. Curva TG para las muestras sintetizadas con los templates glucosa (a), lactosa (b) y almidón (c), calcinadas a 115 °C.

En la *Tabla 13* se resumen los resultados del análisis temogravimétrico (TG) efectuado a las muestras sintetizadas con los diferentes templates.

Tabla 13. Análisis temogravimétrico (TGA) de las alúminas sintetizadas empleando glucosa, lactosa y almidón como templates.

T (°C)	Glucosa (% Pm)	Lactosa (% Pm)	Almidón (% Pm)
25-150	12	12	5
150-350	35	45	31
350-800	23	30	15

(% Pm): Porcentaje de pérdida de peso

En la *Tabla 13* pueden observarse diferencias importantes en la zona III (350 - 800 °C) asociadas a la descomposición y eliminación en su totalidad del agente template y al cambio de fase producido para formar la γ -alúmina. La muestra sintetizada con almidón presenta en este intervalo de temperaturas un % de pérdida de peso significativamente inferior (15%) a las muestras sintetizadas con glucosa (23 %) y lactosa (30%). Esto puede ser atribuido a que en el medio de síntesis (hidrólisis de almidón a pH 5) algunas unidades de glucosa *en exceso* no se hayan degradado en mayor escala y por consiguiente es poco lo que se formaría del ácido carboxílico, generándose un medio de síntesis mixto, compuesto de unidades de glucosa y ácidos carboxílicos libres o aniones carboxilato. Estos

últimos, tendrán menos posibilidad de interactuar con los hidróxidos de aluminio para formar los complejos que posteriormente contribuirían a la formación de la γ -alúmina en la etapa III.

I.3.3.5.-Estudio morfológico (MEB).

En las Figuras 58, 59 y 60 se presentan las micrografías (MEB) de las γ -alúminas preparadas con los diferentes carbohidratos. En ellas puede observarse que los granos de los sólidos obtenidos presentan morfología heterométrica e irregular. Las muestras preparadas con glucosa tienden a formar granos entre 200 y 300 μm . La alúmina sintetizada con lactosa presentó granos con diámetros entre 80 y 200 μm . Por el contrario, cuando se emplea almidón como agente templante, la síntesis conduce a la obtención de sólidos completamente amorfos compuestos de aglomerados de partículas con tamaños de grano en un rango entre 200-400 μm . Esto concuerda con lo encontrado en los estudios de fisisorción.



Figura 58. Micrografías (MEB) de las alúminas sintetizadas con el templante glucosa.



Figura 59. Micrografías (MEB) de las alúminas sintetizadas con el templante lactosa.

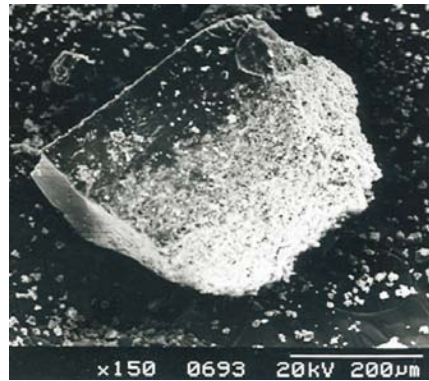


Figura 60. Micrografías (MEB) de las alúminas sintetizadas con el templante almidón.

I.3.3.- Estudio del efecto del tratamiento de secado y calcinado en las propiedades texturales de γ -alúminas sintetizadas con glucosa como agente director

La formación de alúminas meso-estructuradas, requiere no solamente la eliminación del agente templante, sino que también el proceso debe ir acompañado de la transformación (boehmita/ γ -alúmina) en la cual se pierden significativas cantidades de agua en el rango entre los 400 y 500 °C. Este efecto, implica el re-arreglo de los átomos de aluminio para obtener la estructura final, y la coalescencia de los poros, debido al poco espesor de sus paredes [5,11-13,30].

Es posible incrementar el área superficial específica de las alúminas dependiendo del tratamiento y temperatura de secado empleados [30], lo cual parece tener incidencia en la distribución de tamaños de poros y a la presencia de meso y micro porosidad en los sólidos. En este sentido, se ha planteado que a medida que la temperatura de secado aumenta, paso previo a la etapa de calcinación, el área superficial de los sólidos tiende a disminuir, de igual forma, a tiempos de secado prolongados, se pueden obtener menores áreas. Por otra parte, se ha encontrado que a mayores temperaturas de calcinación, el área superficial específica también tiende a disminuir [30].

Recientemente se ha venido empleando un proceso de calentamiento por irradiación con microondas como tratamiento de secado alternativo en la síntesis de óxidos de aluminio [32]. Las muestras sometidas a este tipo de tratamiento térmico o “pre-tratamiento con microondas” no lograron la transformación del oxihidróxido de aluminio al respectivo óxido de aluminio o alúmina. Esto fue atribuido a la naturaleza de las interacciones entre las microondas y el medio de síntesis. Entre las propiedades que influyen en el calentamiento por irradiación con microondas, es importante considerar el factor de pérdida dieléctrica como una medida de la capacidad del material para “acoplarse” con las microondas y disipar la energía. Los materiales cerámicos (ej. :alúminas), en los cuales el factor de pérdida dieléctrica es pequeño, presentan baja absorción a la radiación electromagnética y se consideran como transparentes a las microondas [32].

Adicionalmente, la secuencia de transformación de los óxidos de aluminio ya ha sido definida y se trata de un fenómeno térmico que ocurre en un rango de temperaturas determinado. Si mencionamos la transformación de la boehmita a γ -alúmina podemos decir que en ella se

diferencian tres procesos simultáneos y necesarios [6,16,17]. Estos ocurren de manera endotérmica entre 200 y 550 °C, los cuales son:

- 1) Transferencia de hidrógenos
- 2) Deshidratación irreversible
- 3) Migración de átomos de aluminio

Las microondas pueden intervenir en la extracción de las moléculas de agua (deshidratación) lo que no afecta las otras dos etapas. Por tal motivo en el presente trabajo, se pretende el uso de las microondas no para transformar la γ -alúmina, sino para mejorar el secado de la muestra, a fin de disminuir el volumen de fluidos que salen del lecho del reactor (sistema en flujo de aire), dadas nuestras condiciones de síntesis en la cual se emplea glucosa y un medio acuoso. Por otra parte se estudian, dos tratamientos de calcinación, uno en flujo de aire, en el cual las muestras son colocadas en un reactor y sometidas a una corriente gaseosa empleando aire. El otro tratamiento se efectuó mediante la calcinación en mufla con aire estático. A los sólidos obtenidos le fueron evaluados la cristalinidad, morfología y propiedades texturales.

I.3.3.1.-Estudio del tratamiento de secado

Se compararon los dos tratamientos de secado convencional y no convencional, con el paso adicional de secado en microondas, a fin de evaluar el efecto del uso de la irradiación con microondas, en las propiedades texturales de los sólidos sintetizados.

I.3.3.1.1.-Difracción de rayos X

Se realizó un estudio de DRX para identificar los sólidos obtenidos y observar el efecto del tipo de tratamiento de secado en la cristalinidad de las alúminas sintetizadas. La *Figura 61* presenta los difractogramas de las alúminas preparadas por los distintos tratamientos de secado.

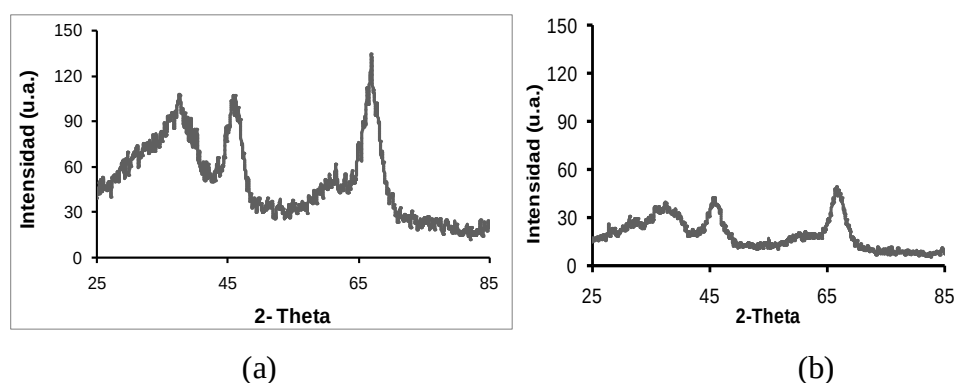


Figura 61. DRX de las alúminas sintetizadas por el método convencional y calcinadas en mufla (a), alúminas sintetizada por el método no convencional y calcinadas en mufla (b).

En la *Figura 61* se observan las señales de los sólidos ya calcinados, las cuales pueden ser atribuidas a los óxidos de aluminio, indicando que las alúminas preparadas exhiben reflexiones a 2θ de 38° , 45° y 67° , correspondientes a los planos d_{311} , d_{400} , d_{440} de la fase gamma [5,8,9]. La baja intensidad de los picos en los difractogramas de las alúminas sintetizadas puede ser atribuida al tamaño de las partículas y/o la baja cristalinidad de los sólidos obtenidos.

En las gráficas mostradas puede apreciarse una disminución de la cristalinidad para el sólido sintetizado por el método no convencional (microondas). Esto puede ser atribuido, a que la irradiación con microondas ofrece un calentamiento homogéneo, el cual contribuye mayormente a que ocurran las interacciones de coordinación entre los átomos de aluminio y el templante, favoreciendo de esta manera la formación de complejos estables en el medio de síntesis, retardando la formación de la fase cristalina de la alúmina.

I.3.3.1.2.-Estudio morfológico de las alúminas sintetizadas

A continuación se presenta la *Figura 62*, en donde se muestran las micrografías (MEB) de las alúminas obtenidas empleando los dos tipos de tratamiento de secado. Como puede observarse y en concordancia con los estudios de DRX, los sólidos sintetizados son de baja cristalinidad y se aprecian diferencias morfológicas de acuerdo al tipo de tratamiento de secado empleado. Ambas muestras exhiben tamaños de partícula similares, los cuales están entre 10 y $30\ \mu\text{m}$

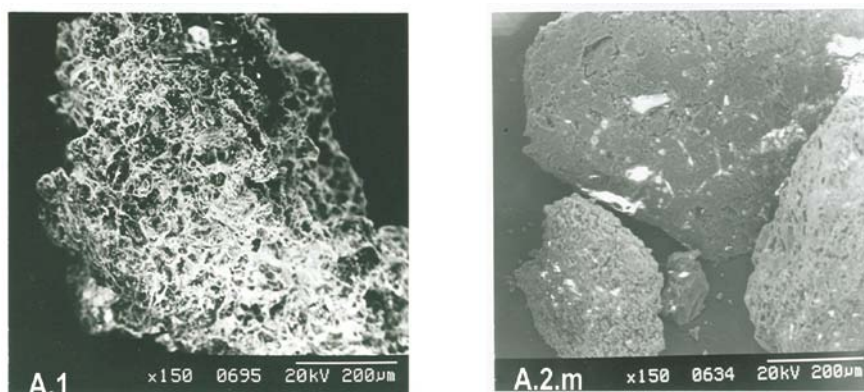


Figura 62. Micrografía de barrido (MEB) de las alúminas sintetizadas por el método convencional y calcinadas en mufla (a), alúminas sintetizadas por el método no convencional y calcinadas en mufla (b).

I.3.3.1.3.-Estudios de fisisorción de nitrógeno

Se estudió como se afectan las propiedades texturales de los sólidos en función al tipo de tratamiento térmico empleado. En este sentido, en la *Figura 63* podemos observar las isotermas de adsorción y distribuciones de tamaños de poro para los sólidos sintetizados.

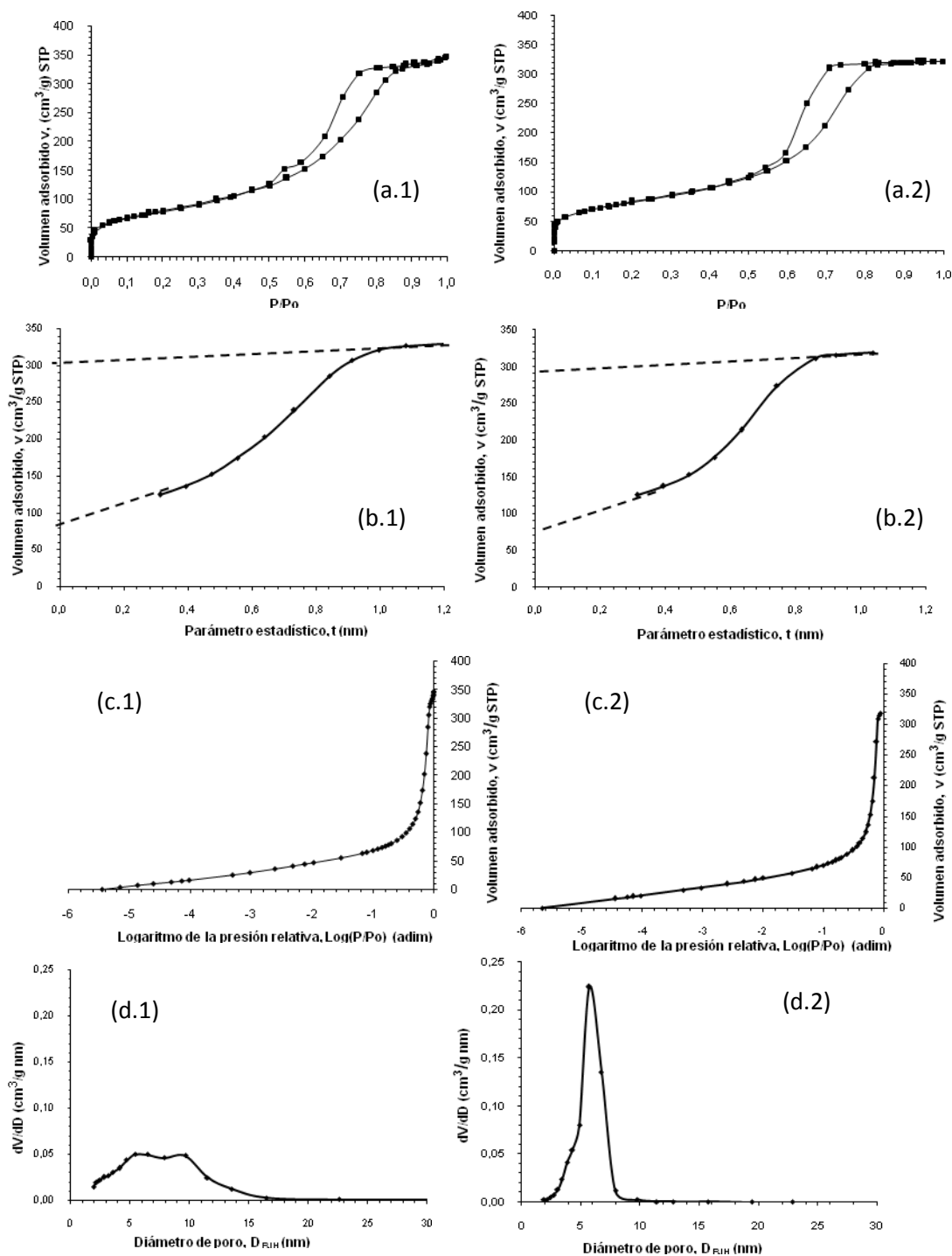


Figura 63. Isotermas de adsorción y desorción, t-plot, isoterma de alta resolución y distribución de tamaños de poro para las γ -alúminas sintetizadas y un tratamiento de secado por el método convencional (a.1, b.1, c.1 y d.1, respectivamente); Isotermas de adsorción y desorción, t-plot, isoterma de alta resolución y distribución de tamaños de poro para las γ -alúminas sintetizadas con un tratamiento de secado por el método no convencional (a.2, b.2, c.2 y d.2 respectivamente).

En las Figuras 63(a.1) y 63(a.2) se puede observar que las muestras sintetizadas presentan isothermas tipo IV con histéresis del tipo H2 [3], las cuales identifican los sólidos como mesoporosos.

En cuanto a la distribución del tamaños de poros presentada en la Figura 63(d.1) correspondiente al sólido sintetizado por el método convencional, se observa una tendencia bimodal, lo que sin duda sugiere la presencia de poros con dos tipos de diámetros principalmente (de 6,5 y 10 nm). En la Figura 63(d.2) puede observarse que el tratamiento no convencional favorece a una distribución más estrecha y de tipo monomodal, centrada en 6,4 nm.

En la Tabla 14, se presenta un resumen de las propiedades texturales obtenidas para las alúminas sintetizadas. Según estos resultados se puede afirmar que el secado mediante el empleo del calentamiento con microondas no incide significativamente en un aumento del área superficial específica. El efecto asociado al empleo de la irradiación con microondas se observó directamente en la distribución de tamaños de poro, favoreciendo una distribución más estrecha y de tipo monomodal. Esto puede ser atribuido a lo mencionado anteriormente en los estudios por DRX, en el cual se hace referencia al efecto del calentamiento uniforme aplicado por la irradiación con microondas, el cual favorece las interacciones entre las moléculas orgánicas presentes en el medio y los átomos de aluminio.

Tabla 14. Propiedades texturales para las γ -alúminas sintetizadas, variando el método de síntesis.

Parámetro	Método convencional	Método no convencional
Área BET, A_{BET} (m ² /g)	276,4	291,0
Área t-plot, A_{t-plot} (m ² /g)	268,7	280,8
Volumen de mesoporo, V_{meso} (cm ³ /g)	0,47	0,49
Volumen de poro, V_p (cm ³ /g)	0,59	0,61
Volumen de poro (0,99 P/Po), $V_{p(0,99P/Po)}$ (cm ³ /g)	0,54	0,49
Diámetro BJH, D_{BJH} (nm)	6,5	6,4

I.3.3.2.-Estudio del tratamiento de calcinado

I.3.3.2.1.-Difracción de rayos X

A continuación, en la *Figura 64*, se presentan los patrones de difracción (DRX) de las alúminas calcinadas por dos tratamientos diferentes, uno en cubetas de cerámica y colocadas en una mufla con control de temperatura (sistema estático) y el otro en un reactor de cuarzo (sistema dinámico) con calentamiento en flujo de aire.

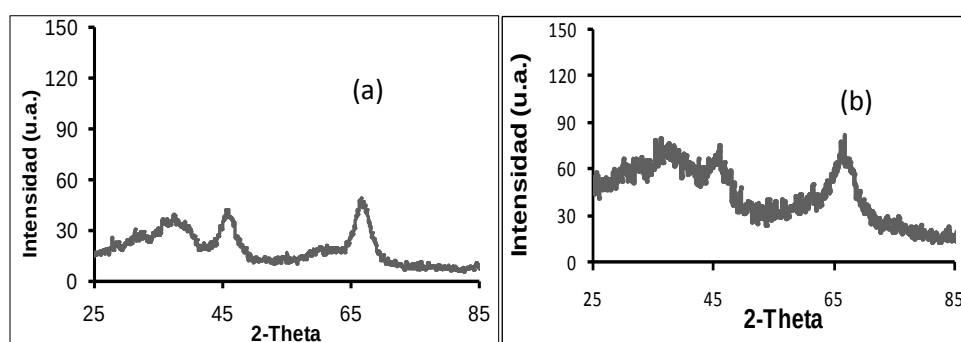


Figura 64. DRX de la alúmina preparada por el método no convencional, calcinado en mufla(a) y la alúmina sintetizada por el método no convencional, calcinado en flujo de aire (b).

Como puede observarse, en las gráficas de la *Figura 64*, la alúmina sintetizada en mufla, presenta un poco más de definición en los picos de los patrones de difracción, que aquella presentada en el difractograma correspondiente a la muestra calcinada en flujo de aire (*Figura 64 (b)*), en el cual se puede apreciar un ensanchamiento de las señales. Este ensanchamiento pudiera ser originado por el instrumento o el tamaño de las partículas. Considerando que se ha trabajado en todos los análisis con el mismo instrumento y bajo idénticas condiciones, este fenómeno debe atribuirse a una disminución en el tamaño de las partículas y a la presencia de mayor cantidad de material de baja cristalinidad.

I.3.3.2.2.-Estudio morfológico de las alúminas calcinadas

A continuación se presenta la *Figura 65*, en donde se muestran las micrografías de barrido (MEB) de las alúminas obtenidas empleando los dos tipos de tratamiento de calcinado. Como puede observarse en las figuras, los sólidos sintetizados presentan una matriz de granos heterométricos,

no se aprecian diferencias morfológicas debido al tratamiento de calcinado empleado, ambas muestras exhiben una distribución heterogénea de tamaños de partícula. Los sólidos calcinados en flujo de aire presentan una distribución con tendencia a partículas de menores tamaños, en un rango aproximado de 5-25 μm . Este resultado es de esperarse, ya que el flujo gaseoso conduce a múltiples colisiones entre las partículas, pudiendo generar pequeños fragmentos o la pulverización de los mismos. Lo observado anteriormente se encuentra en concordancia con los resultados mostrados en los estudios por DRX, donde se aprecian diferencias en la intensidad de las señales las cuales son atribuidas al efecto del tamaño de partícula.

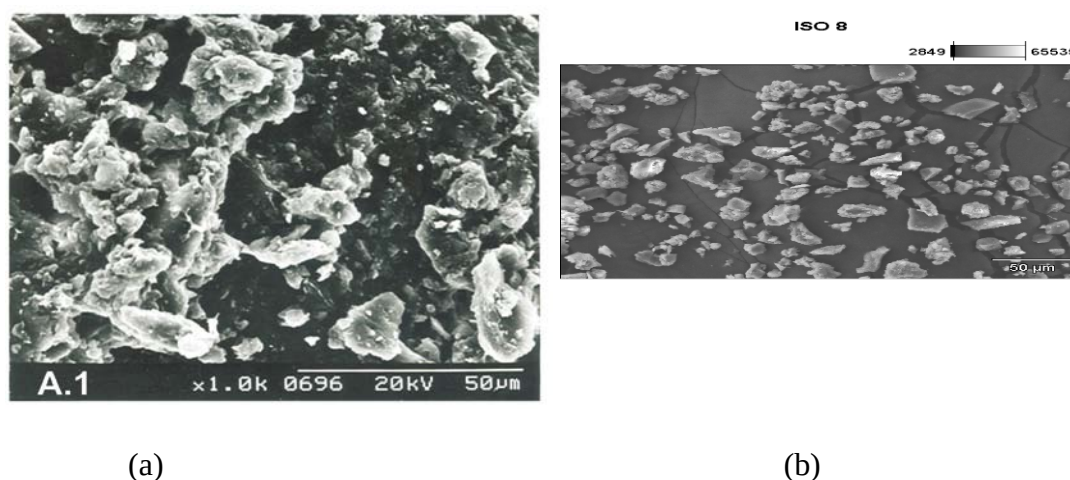


Figura 65. Micrografía de barrido (MEB) de la muestra calcinada en mufla (a) y en flujo de aire (b).

I.3.3.2.3.- Estudios de fisisorción de nitrógeno

En la *Figura 66* se muestran las isothermas de adsorción-desorción y *t-plot*, isoterma de alta resolución y distribución de tamaños de poro para las γ -alúminas calcinadas en mufla (a.1, b.1, c.1 y d.1, respectivamente) y las isothermas de adsorción-desorción, *t-plot*, isoterma de alta resolución y distribución de tamaños de poro para las γ -alúminas calcinadas en flujo de aire (a.2, b.2, c.2 y d.2, respectivamente).

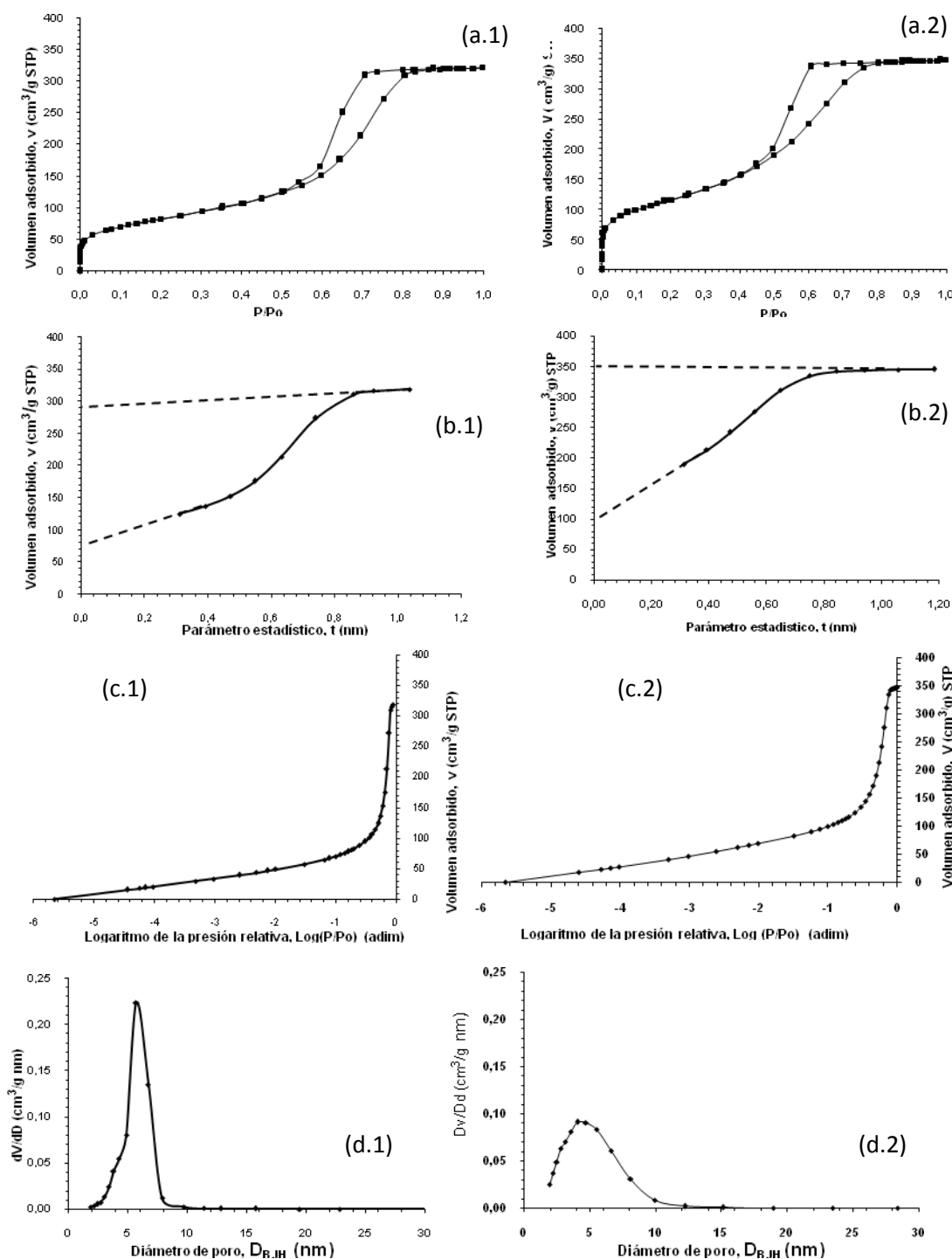


Figura 66. Isotermas de adsorción y desorción, t-plot, isoterma de alta resolución y distribución de tamaños de poro para las γ -alúminas calcinadas en mufla (a.1, b.1, c.1 y d.1, respectivamente); Isotermas de adsorción y desorción, t-plot, isoterma de alta resolución y distribución de tamaños de poro para las γ -alúminas calcinado en flujo de aire (a.2, b.2, c.2 y d.2, respectivamente).

De los resultados mostrados en la *Figura 66*, se resume la comparación de las propiedades texturales para ambos tratamientos de calcinado, los cuales son mostrados en la *Tabla 15*

Tabla 15. Comparación de las propiedades texturales para las γ -alúminas sintetizadas, variando el tratamiento de calcinación.

Parámetro	Calcinado en mufla	Calcinado en flujo de aire
Área BET, A_{BET} (m^2/g)	291,0	416
Área t-plot, $A_{t\text{-plot}}$ (m^2/g)	280,8	434
Volumen de mesoporo, V_{meso} (cm^3/g)	0,49	0,54
Volumen de poro, V_p (cm^3/g)	0,61	0,68
Volumen de poro (0,99 P/Po), $V_{p(0,99P/Po)}$ (cm^3/g)	0,49	0,53
Diámetro BJH, D_{BJH} (nm)	6,4	4,1

En la *Tabla 15* puede observarse, que el método de calcinado en sistema dinámico (flujo de aire) permite obtener sólidos con mayores áreas superficiales y menores diámetros de poros. Este fenómeno puede ser atribuido al proceso en los cuales favorece que se generen partículas de menores tamaños y por ello la elevación en el área superficial. Esto es debido al mezclado de las partículas por la circulación del gas (aire) y el intercambio de calor, aumentando en consecuencia la velocidad de la reacción de descomposición de la glucosa.

CONCLUSIONES

1. La técnica de DRX permitió identificar los sólidos sintetizados, fase cristalina mayoritariamente y comprobar que los métodos de síntesis empleados permiten la preparación de alúminas de la fase gamma.
2. El empleo de isopropóxido de aluminio como precursor permite la preparación de alúminas con estrechas distribuciones de tamaños de poro, elevadas áreas superficiales ($420 \text{ m}^2/\text{g}$).
3. Con el empleo de pseudoboehmita como fuente precursora y la glucosa como agente director, se logra la obtención de γ -alúminas mesoporosas las cuales poseen como características físicas: estrechas distribuciones de tamaños poro, altas áreas superficiales (208 y $250 \text{ m}^2/\text{g}$), estabilidad térmica y morfología esférica.
4. La boehmita no es un precursor adecuado para la preparación de las γ -alúminas mesoporosas preparadas por el método de Xu, ya que sus productos no poseen estabilidad térmica, ni las propiedades texturales deseadas como son el área superficial específica, distribución de tamaños de poro, etc.
5. La glucosa empleada en el medio de síntesis permite la formación de ácidos carboxílicos, los cuales pueden actuar como agentes templantes y contribuir a la formación de la estructura porosa.
6. La utilización de un monosacárido o un disacárido como agente templante no afecta las propiedades físicas del producto final de la síntesis, ya que en todos los casos se logró obtener γ -alúminas con alta área superficial y porosidad.
7. La estructura del agente templante “almidón” puede afectar las propiedades texturales de los sólidos sintetizados debido a las posibles diferencias en la formación de los complejos templante-metal en el medio de síntesis, obteniéndose alúminas con áreas más bajas.
8. Los sólidos preparados con los agentes orientadores glucosa y lactosa, resultaron ser los de mayor área superficial específica.

9. En las alúminas sintetizadas no se evidenció una contribución significativa de microporosidad como producto de la metodología de síntesis empleada.
10. El empleo de un tratamiento de secado mediante la aplicación de irradiación por microondas no posee efectos significativos en las propiedades texturales de los sólidos sintetizados.
11. La calcinación de los sólidos en flujo de aire permite obtener alúminas con mayores áreas superficiales y menores diámetros de poro, lo que pudiera deberse al mezclado de las partículas debido a la circulación del gas (aire) y el intercambio de calor, aumentando en consecuencia la velocidad de la reacción de descomposición de la glucosa.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Burkin A. R., *"Production of Aluminum and Alumina"*, John Wiley & Sons 1987, Cap. 12-16.
2. Martín E., Weaver, M., *"Synthesis and Properties of High Purity Alumina"*, American Ceramic Society Bulletin 1993, **72** (7); 71-76.
3. Zyl A., Van Thackeray M., Duncan G. and Kingon A., *"The Synthesis of Beta-Alumina from Aluminum Hydroxide and Oxyhydroxide Precursors"*, Materials Research Bulletin 1993, **28**; 145-147.
4. Brinker C., Scherer G., *"Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"*, Academic Press, New York, 1990; 108 pp.
5. Xu B., Xiao T., Yan Z., Sun X., Sloan J., González-Cortés S., Alshahrani F., Green M. L. H., *"Synthesis of Mesoporous Alumina with Highly Thermal Stability Using Glucose Template in Aqueous System"*, Microporous Mesoporous Materials 2006, **91**; 293-297.
6. Sturzenegger U., *"Propiedades de los Hidróxidos y Oxihidróxidos de Aluminio Estructuralmente Puros"*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Tecnológica del Estado. Santiago de Chile, 1972.
7. Kasprzyk-Hordem B., *"Chemistry of Alumina, Reactions in Aqueous Solution and its Application in Water Treatment"*, Advances in Colloid and Interface science 2004, **110**; 19-48.
8. Niesz K., Yang P., Somorjai G. A., *"Sol-Gel Synthesis of Ordered Mesoporous Alumina"*, Chemical Communications 2005, **15**; 1986
9. Kim Y., Kim C., Kim P., Yi J., *"Effect of Preparation Conditions on The Phase Transformation of Mesoporous Alumina"*, Journal of Non- Crystalline Solids 2005, **351**; 550-556.
10. Amoros del Toro P., Beltran Porter A., Beltran Porter D., Cabrera Medina S., El Haskouri J. M., Martinez M. Dolores, *"Method for Preparing Mixed porous Oxides, Materials thus Obtained and The Uses Thereof"* Patent (WO/2001/072635)
11. Márquez C., González V., Díaz I., Grande M., Blasco T., Pérez J., *"Synthesis of Mesostructured Aluminas from Chemically Modified Aluminum sec-butoxide"*

- Using Non-ionic Surfactant Templating*". Microporous and Mesoporous Materials 2006, **80**; 173-182.
12. Tannenbaum R., "Size-controlled Synthesis of Alumina Nanoparticles from Aluminium Alkoxides", Materials Research Bulletin 2005, **40**; 1506-1512.
13. Lee H.C., Kim H.J., Rhee C.H., Lee K. H., Lee J.S., Chung S.H., "Synthesis of Nanostructured γ -alumina With a Cationic Surfactant and Controlled Amounts of Water. Microporous and Mesoporous Materials 2005, **79(1-3)**; 61-68.
14. Livage J., Henry M., Sanchez C., "Sol-gel chemistry of transition metal oxides" Progress Solid State Chemistry 1988, **18**; 259-341.
15. Yoldas B. E., "Alumina Sol Preparation From Alkoxide", American Ceramic Society Bulletin 1975, **3 (54/88)**; 289-290.
16. Lippens B. C. and De Boer J. H., "Study of Phase Transformations During Calcination of Aluminum Hydroxides by Selected Area Electron Diffraction", Acta Crystallographica 1964, **17(10)**; 1312-1321 .
17. Wefers K., Misra C., "Oxides and Hydroxides of Aluminium", Alcoa Technical 1987, Paper **19**.
18. Mishra D., Anand S., Panda R. K. and Das R.P., "Hydrothermal Preparation and Characterization of Boehmites", Materials Letters 2000, **42(1-2)**; 38-45
19. Okada K., Nagashima T., Kameshima Y., Yasumori A. and Tsukada T., "Relationship Between Formation Conditions, Properties, and Crystallite Size of Boehmite". Journal of Colloid and Interface Science 2002, **253(2)**; 308-314
20. Liu Y., Ma D., Han X., Bao X., Frandsen W., Wang D. and Su D., "Hydrothermal Synthesis of Microscale Boehmite and Gamma Nanoleaves Alumina", Materials Letters 2008, **62(8-9)**; 1297-1301.
21. Baker B. R. and Pearson R. M. , "Water Content of Pseudoboehmite: A New Model for its Structure", Journal of Catalysis 1974, **33(2)**; 265-278.
22. Music S., Dragcevic D. and Popovic. S., "Formation of Boehmite Via Precipitation from Aqueous Solutions", Materials Letters 1995, **24(1-3)**; 59-64
23. Tettenhorst R. and Hofmann. D.A., "Crystal chemistry of boehmite", Clays and Clay Minerals 1980, **28(5)**; 373-380.
24. Music S., Dragcevic D. and Popovic S., "Hydrothermal Crystallization of Boehmite from Freshly Precipitated Aluminium Hydroxide", Materials Letters 1999, **40(6)**; 269-274 .

25. Music S., Dragcevic, D., Popovic S. and Vdovic N., “*Microstructural Properties of Boehmite Formed Under Hydrothermal Conditions*”, Materials Science and Engineering B 1998, **52(2-3)**; 145-153.
26. Mishra D., Anand S., Panda R. K., and Das R.P. “*Statistical Optimization of Conditions for the Hydrothermal Precipitation of Boehmite*”. Hydrometallurgy 2000, **58(2)**; 169-174.
27. Li Y., Liu J. and Jia. Z. “*Fabrication of Boehmite AlOOH Nanofibers by a Simple Hydrothermal Process*”, Materials Letters 2006, **60(29-30)**; 3586-3590.
28. Bye G.C. and Robinson J.G., “*Crystallization Processes in Aluminium Hydroxide Gels*”, Colloid & Polymer Science (Springer Berlin / Heidelberg) 1964, **198(1)**; 53-60.
29. Cesteros Y., Salagre P., Medina F. and Sueiras J.E. “*Several Factors Affecting Faster Rates of Gibbsite Formation*”, Chemistry of Materials 1999, **11(1)**; 123-129
30. Shana Z, Jansen J. C., Zhoub W. and Maschmeyer Th., “*Al-TUD-1, Stable Mesoporous Aluminas with High Surface Areas*”, Applied Catalysis A: General 2003, **254**; 339-343.
31. Liu Q., Wang A., Wang X., Zhang T., “*Mesoporous γ -alumina Synthesized by Hydro-Carboxylic Acid as Structure-Directing Agent*”. Microporous and Mesoporous Materials 2006, **92(1-3)**; 10-21.
32. Montes C., González L. y Santamaría D., “*Efecto de las microondas en las propiedades texturales de las alúminas sol-gel*”, Brasil. XX SICAT- Simposio Ibero-Americano de Catálise 2006; 1-8 p.
33. Lidström P., Tierney J., Wathey B and Westman J., “*Microwave Assisted Organic Synthesis- Review*”, Tetrahedron 2001, **57**; 9225-9283.
34. Carlton Gallawa John, “*Manual de Reparación de Hornos de Microondas Operación, Mantenimiento y Localización de Fallas* (ISBN 0-13-162017-7)” 1992, Spanish edition published in Prentice Hall Hispanoamericana, S. A.
35. López, C. “*Aplicación de la Técnica de Difracción de rayos-X en la Síntesis de Tamices Moleculares*”. Mérida. Taller de caracterizaciones básicas de materiales catalíticos y adsorbentes. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. 2000; 40-51 p.
36. Delgado, J. “*Caracterización de Materiales Cristalinos Mediante Técnicas de Difracción de rayos-X*”. Mérida. Taller de caracterizaciones básicas de

- materiales catalíticos y adsorbentes. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes, 2000; 20-39 p.
37. Hair M.L., *"Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry"*, Marcel Dekker, Inc. New York 1967.
38. Silverstein R., Clayton B. y Morrill, T. *"Spectrometric identification of organic compounds"*, Tercera edición. New York. John Wiley and Sons, 1974; 73-75 p.
39. Kazuo, N. *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*, 1970, Tercera edición. New York. Wiley-Interscience. 143-145 p.
40. Wendlant, W.W, *"Thermal Analysis"*, Wiley, New York, 1984.
41. Haines P. J., Wiley J. & Sons. Inc. *"Thermal Methods of Analysis, Principles, Applications and Problems. Review"*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 1995, **45(1-2)**; 335-339.
42. Yúnes S., *"El uso de Diferentes Técnicas en la Caracterización Textural de los Sólidos. Adsorción de gases y porosimetría de mercurio"*, Mérida. Taller de caracterizaciones básicas de materiales catalíticos y adsorbentes. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes 2000, 52-64 p.
43. Gregg S.J., Sing K.S.W.; *"Adsorption, Surface Area and Porosity"*; Academic Press, London, 1991.
44. Brunauer S., Emmett C., Teller E., *"Adsorption Gases in Multimolecular Layers"*, Journal of The American Chemical Society 1938, **60**; 309-319.
45. De Boer J.H, *"The structure and Properties of Porous Materials"*; D.H. Everett, F.S. Stone Eds., Butterworths Scientific Publications, London 1958.
46. Harkins W.D., Jura G., *"Surface of solids XII. An Absolute Method for the Determination of The Area of a Finely Divided Crystalline Solid"*, Journal of American Chemical Society 1944, **66(8)**; 1366-1373.
47. Harkins W.D., Jura G., *"Surface of solids XII. An Absolute Method for The Determination of The Area of a Finely Divided Crystalline Powder"*, Journal of Chemical Physics 1943, **11**; 431-439.
48. Rouquerol F., Rouquerol J. and Sing K. *"Adsorption by Powders and Porous Solids"*. Academic Press, 1999.
49. Defay R. and Prigogine I., *"Tension Superficielle et Adsorption, Dunod,"* Paris, 1951.

50. Laws D. D., Bitter H-M L, Jerschov, A., “*Solid State NMR Spectroscopic Methods in Chemistry*”, Angewandte Chemie International Edition 2002, **41**; 3096-3129.
51. Duer M.J., “*Solid State NMR Spectroscopy, Principles and Applications*”, Blackwell Science 2002; 12-45 pp.
52. Tsukada T., Seqawa H., Yasumori A., and Okada K., “*Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina*”, Journal of Materials Chemistry 1999, **9**; 549-553.
53. Perego C. and Villa P., “*Catalyst Preparation Methods*”, Catalysis Today **1997**, **34**; 175-181.
54. John C.S., Alma N. C.M., Hays G.R., “*Characterization of Transitional Alumina by Solid-state Magic Angle Spinning Aluminum*”, NMR Applied Catalysis 1983, **6**; 341-346.
55. Sohlberg K., Pantelides S.T., Pennycook S.J., “*Surface Reconstruction and the Difference in Surface Acidity between γ - and η -Alumina.*”, Journal of American Chemical Society. 2009, **123(1)**; 26-29.
56. Pujro R., Crespo P., Amorós P., “*La Ruta de los Atramos en la Síntesis de Óxidos Mixtos Mesoporosos*”, $\text{Al}_2\text{Ti}_x\text{O}_{3-2x}$.” Revista Boliviana de Química 2007, 24 (1); 26-32. ISSN 0250-5460
57. Naiini A. A., Ringrose S. L., Su Y., Jacobson R. A., Verkade J. G., “*New Titanatranes and an Unexpected Reactivity Trend in (Dialkylamido)Titanatrane*”, Inorganic Chemistry 1993, **32**; 1290-1296.
58. Almanza A., Valencia J.S., “*Influencia de Algunas Variables del Proceso Sol-Gel en las Propiedades Texturales y Estructurales de un Soporte de NiAl_2O_4* ”, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 2004, **43 (3)**; 613-619.
59. Tonkovic M., Bilinski H., “*Glucose and Glucuronic Acid Interactions With Hydrolysed Aluminium (III)*”, Polyhedron 1995, **14(8)**; 1025-1030.
60. Kiely Donald E, “*Nitric Acid Removal From Oxidation Products*”, United States Patent 6049004 (2000)
61. Haworth W. N. and Jones W. G. M., “*Some Derivatives of Glucosaccharic Acid*”, Journal of the Chemical Society 1944; 66-67.
62. Stanek, M. Cerney, J. Kocourek and J Pacak, “*The Monosaccharides*”, Academic Press, New York, 1963, p. 744

63. Schilling C.H., Sikora m., Tomasik P., Li Chu, García V., “*Rheology of Alumina-Nanoparticle Suspensions: Effects of Lower Saccharides and Sugar Alcohols*” , Journal of de European Ceramic Society 2002, **22**; 917-921.
64. Brian K. Davison, “*Organic Aluminium Compounds*”. Patents United State 3,184,490
65. Pinnavaia T. J., Zhang, Z., Hick R. “*Mesostructured Transition Aluminas*”. US 2003 005204
66. Peña J., Cardona E., Rios J., “*Synthesis of Silicon Oxide With High Superficial Area and Porosity*”, Dyna: Revista de la Facultad de Minas de la Universidad nacional de Colombia vol 75. 156 Medellin Sep/dic 2008.
67. Prokesová-Fjtíková P., Mintova S., Cejka J., Zilková N., Zukal A., “*Porosity of Micro/mesoporous Composites*” Microporous Mesoporous Materials 2006, **92**; 154-160.
68. Tanev P.T., Pinnavaia, T. J., “*Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties*”. Chemical Materials. 1996, 8; 2068-2079.
69. Kim Y., Lee, B., and Yi J., “*Effect of Framework and Textural Porosities of Functionalized Mesoporous Silica on Metal Ion Adsorption Capacities*”, Separation Science and Technology 2004, **39(6)**; 1427–1442.
70. Bazito R., El Seoud O., “*Sugar-Based Anionic Surfactants: Synthesis and Micelle Formation of Sodium Methyl 2-acylamido-2-deoxy-6-O-sulfo-D -glucopyranosides*”, Carbohydrate Research 2001, **332**; 95-102.
71. Rodríguez P., San Martín M. E., y González de la Cruz. G., “*Calorimetría Diferencial de Barrido y Rayos-x Del Almidón Obtenido por Nixtamalización Fraccionada*”, Superficies y Vacío 2001, **13**; 61-65.

CAPITULO II

PREPARACIÓN DE ESPUMAS CERÁMICAS DE ALÚMINAS, MODIFICADAS ORGÁNICAMENTE PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS

III.1.1. Planteamiento del problema

El continuo desarrollo de la ciencia y la tecnología, ha traído como consecuencia que muchos productos empleados para diferentes propósitos industriales y científicos, sean inevitablemente descargados al ambiente, ocasionando altos niveles de contaminación, entre estas sustancias se encuentran compuestos orgánicos, como fenoles, herbicidas, pesticidas, colorantes y especies de origen inorgánico como los iones de metales pesados de mercurio, arsénico, cobre, plomo, cromo, entre otros. Muchos de estos contaminantes, presentan como destino final los ríos y mares, que sirven como medio de exposición a los seres vivos a los cuales producen enfermedades e incluso la muerte, dependiendo del agente presente y su concentración en el ambiente [1].

La remoción y depósito de los desechos de pesticidas y otros compuestos orgánicos en ambientes acuáticos constituye uno de los problemas más importantes de la agricultura moderna. Varias técnicas como la extracción con solventes, la tecnología de membranas de intercambio, ósmosis reversa, la filtración y adsorción, han sido utilizadas para el tratamiento de aguas, pero solo son efectivas a bajas concentraciones de contaminantes y la regeneración del material adsorbente produce pérdidas de hasta un 15% [2].

Las alúminas son materiales que debido a sus propiedades físicas son empleadas como adsorbentes. Estos óxidos metálicos son manufacturados comercialmente, y continuamente son objeto de estudio. Se ha demostrado, que las alúminas pueden ser modificadas con surfactantes para mejorar su capacidad adsorptiva hacia compuestos orgánicos de baja solubilidad en agua, los cuales se desean eliminar por razones de interés ambiental [3,4].

Desde hace más de 30 años, las alúminas “mesoporosas” vienen siendo utilizadas como soporte para catalizadores y adsorbentes debido a sus altas áreas superficiales, distribución de tamaño de poro y volumen de poros. A estos materiales se les ha ampliado sus aplicaciones, al lograr modificar su superficie con moléculas de surfactantes, a fin de mejorar su capacidad adsorptiva hacia compuestos orgánicos e iones metálicos de elementos tales como Pb, Ni, Cd, Cr, As [3-6]. Las alúminas modificadas con surfactantes (AMS) se presentan hoy en día como una alternativa de bajo costo para la remoción de productos contaminantes en aguas, tales como fenoles, herbicidas, colorantes y desechos industriales. Las alúminas más empleadas en la preparación de estos materiales (AMS) son las alúminas

de transición, destacándose la γ -alúmina, debido a su alta área superficial y porosidad, lo cual favorece la mayor adsorción de moléculas de surfactantes aumentando así su eficiencia de remoción hacia contaminantes orgánicos en el medio acuoso [3-6].

Por su parte, el empleo de materiales estructurados como filtros, aportaría ventajas adicionales a las ya planteadas para los sistemas de las alúminas modificadas con surfactantes (AMS). En este sentido el presente trabajo de investigación plantea una metodología de preparación de esponjas cerámicas de γ - Al_2O_3 , con el objetivo de obtener un material cerámico de alta área superficial y adecuada resistencia mecánica, para ser modificado con moléculas de surfactante (dodecilsulfato de sodio), y obtener un sólido híbrido con potenciales aplicaciones en la eliminación de compuestos orgánicos en aguas, tomando como modelo el fenol, el cual es un contaminante muy frecuente en las aguas residuales de las refinerías de petróleo.

II.1.2.- Introducción

El óxido de aluminio o alúmina, Al_2O_3 , es un material cerámico importante que puede ser preparado en sus diferentes fases. Su forma más estable es la α - Al_2O_3 (corindón) y se caracteriza por su alta cristalinidad. Otras fases de las alúminas, son las llamadas “alúminas de transición”, las cuales son ampliamente utilizadas como catalizadores, soportes catalíticos, y adsorbentes. Entre las alúminas de transición se encuentra la γ - Al_2O_3 , esta es probablemente la más utilizada debido a su alta área superficial, porosidad, propiedades ácido-base y su buena estabilidad térmica [7].

La alúmina es utilizada para producir soportes estructurados, los cuales son dispositivos conformados por distribuciones rígidas, tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de fluidos con bajas pérdidas de carga. Estos soportes se pueden clasificar en monolitos, espumas y empaque estructurados metálicos.

Las espumas o esponjas cerámicas son una clase especial de materiales porosos compuestos de grandes cavidades (células), con dimensiones lineales que varían de 10 μm a 5 mm. Estos materiales son utilizados cada vez más en aplicaciones como soportes catalíticos, membranas cerámicas, sensores, filtros, aislantes térmicos y acústicos, debido a sus

propiedades tales como, baja densidad, baja conductividad térmica, estabilidad a altas temperaturas y alta resistencia al ataque químico [8].

Debido a su alta resistencia mecánica, las espumas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ son las más empleadas. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es más utilizada para otras aplicaciones como: tratamientos de impregnación o procedimientos sol-gel y catálisis, donde es necesario materiales con altas áreas superficiales [9,10].

A pesar de que la alúmina se presenta como un material cerámico muy versátil, con propiedades que la hacen especialmente apta para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico, estos óxidos metálicos poseen superficies hidrofílicas, con poca afinidad de adsorción hacia compuestos orgánicos que presentan baja solubilidad en agua.

II.1.2.1.-Preparación de espumas cerámicas

La ruta más comunmente empleada en la manufacturación de las esponjas cerámicas, es el método de la réplica de la esponja de poliuretano [11-13]. Su aplicación permite obtener estructuras de canales interconectados con porosidad abierta, tamaño de poro controlado y la geometría deseada, pero con una pobre resistencia mecánica. El primer paso en la ruta de manufacturación de estas estructuras implica el recubrimiento de una esponja de poliuretano reticulada con una suspensión de material cerámico, para luego eliminar el exceso del líquido y secar la esponja recubierta. Seguidamente, la plantilla de poliuretano es calentada a 500 °C y la estructura es sinterizada a una determinada temperatura [11-14].

Para la impregnación de una cantidad adecuada del material cerámico, deben prepararse suspensiones en las cuales el contenido de sólidos sea alto. Alternativamente, después de un primer recubrimiento de la plantilla polimérica, deben efectuarse ciclos adicionales de inmersión-secado con el objetivo de lograr un recubrimiento satisfactorio. En este sentido es importante el control de la viscosidad de la suspensión durante el proceso de impregnación, a fin de prevenir posteriormente la fractura de la estructura. Entre las grandes limitaciones que presenta el empleo de éste método de preparación se encuentran, la baja resistencia mecánica de las estructuras debido a roturas o fracturas del material

durante su procesamiento y la baja área superficial generada como producto del empleo de aditivos y las altas temperaturas de calcinación [11-14].

La selección de la esponja de poliuretano en la preparación del material cerámico es muy importante, dadas sus propiedades físicas y químicas, las cuales pueden afectar la sinterización del material cerámico durante el proceso de calcinación [11-14].

Las esponjas de poliuretano son sólidos celulares, que consisten de áreas de material polimérico separadas por cavidades. Estos materiales difieren entre sí de acuerdo a sus propiedades mecánicas y químicas [15]. En su elaboración pueden ser incorporados aditivos a la mezcla del polímero, tales como retardantes de ignición, supresores de humo, agentes anti-oxidantes y pigmentos, a fin de impartir las características requeridas al producto final [15]. No obstante, estos aditivos pudieran afectar las propiedades físicas y químicas del material de poliuretano, ejerciendo un efecto directo en la etapa de sinterización de la γ -alúmina antes de conformar la espuma cerámica.

II.1.2.2.- Surfactantes (para la preparación de materiales adsorbentes)

Los surfactantes son compuestos orgánicos cuyas moléculas poseen dos partes bien diferenciadas [38]. Una la cual es soluble en un determinado solvente y se conoce como la parte liofílica, mientras que la otra, es insoluble y se le denomina liofóbica. Si el solvente es el agua, la parte soluble, la cual posee cierto carácter polar, se denominará *hidrofílica*, mientras que la parte insoluble o no polar se indicará como *hidrofóbica* (Figura 1).



Figura 1. Esquema de una molécula de surfactante [38].

Los grupos hidrofóbicos presentes en la mayoría de los surfactantes comerciales son [31]:

- Cadenas hidrocarbonadas, las cuales pueden ser lineales, ramificadas, saturadas o insaturadas. También pueden contener grupos cíclicos o aromáticos.
- Cadenas fluoroarbonadas, las cuales pueden ser lineales o ramificadas, completamente fluoroarbonadas, o unidas a residuos hidrocarbonados.
- Cadenas hidrocarbonadas con grupos siloxanos incluidos.
- Cadenas polioxi-propilénicas o polioxi-butilénicas.

Los grupos hidrofílicos unidos a los grupos hidrofóbicos pueden ser [31]:

- Grupos cargados eléctricamente, en cuyo caso se trata de surfactantes iónicos y los cuales se dividen en:
 - Surfactantes aniónicos como el $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
 - Surfactantes catiónicos como el $\text{C}_{10}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)^{3+} \text{Br}^-$
- Grupos que poseen cargas positivas y negativas, los cuales originan los surfactantes anfotéricos entre los cuales tenemos el $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
- Grupos que no tienen una carga formal, los cuales generan surfactantes no-iónicos, tales como el $\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{OC}_2\text{H}_4)_8\text{OH}$

II.1.2.3.-Características del surfactante aniónico dodecil sulfato de sodio (SDS)

El dodecil sulfato de sodio (SDS) (Figura 2) es el surfactante más utilizado en la industria de cosméticos, su fórmula molecular es $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{OSO}_3\text{Na}$; posee un

peso molecular de 288 g/mol y un CMC de 8 nM, siendo el número de agregación, (número de moléculas/micelas) de 62 [38].

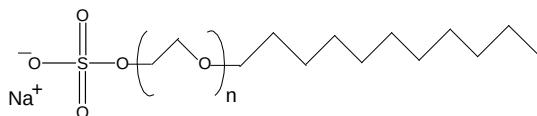


Figura 2. Estructura molecular del dodecil sulfato de sodio.

II.1.2.4.- Concentración micelar crítica (CMC)

Los surfactantes se agregan en solución, para generar las llamadas micelas, estructuras que una vez formadas modifican sustancialmente las propiedades de las soluciones de los surfactantes y tiene amplias aplicaciones industriales.

La concentración a la cual comienzan a formarse las micelas, es un parámetro de gran utilidad conocido como la *Concentración Micelar Crítica* (CMC).

La concentración micelar crítica (CMC) no es en realidad un valor exacto, sino un cierto rango de concentración, que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí [31,37].

La concentración micelar crítica, puede detectarse mediante numerosos métodos, debido a que diversas propiedades presentan en esta zona una discontinuidad en su variación. Los métodos más empleados se basan sobre la variación de la tensión superficial (todos tipos de surfactantes) (*Figura 3*) y de la conductividad electrolítica de las soluciones (sólo surfactantes iónicos).

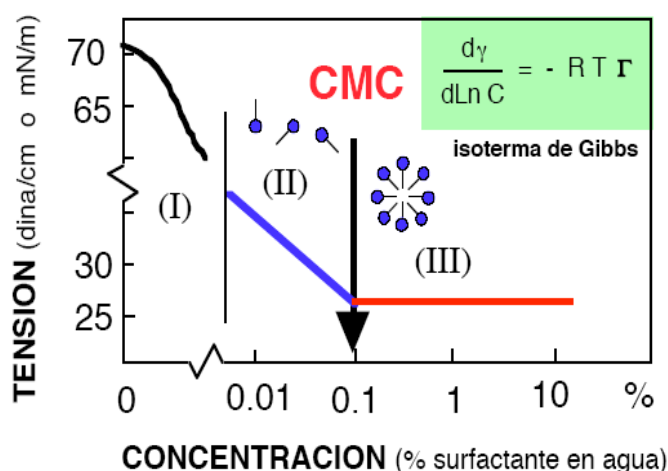


Figura 3. Concentración micelar crítica [31].

También se usa a menudo la variación del coeficiente osmótico, el cual está relacionado con el descenso crioscópico (del punto de congelación).

Puesto que la transición no es siempre muy nítida, se obtiene en general la concentración micelar crítica al extrapolar las tendencias observadas encima y debajo de la zona de cambio de variación [31,37].

Las micelas tienen la habilidad de atrapar analitos, basados en interacciones hidrofóbicas y electrostáticas. Las moléculas neutras pueden unirse a las micelas mientras que el cuerpo hidrofóbico tiene un alto poder de solubilización. El analito puede ser particionado entre la micela y la mayor parte de la fase estacionaria.

II.1.2.5.-Adsorción de surfactantes en las interfases sólido/líquido

La adsorción de surfactantes en interfases sólido/líquido tiene innumerables aplicaciones industriales, como en el caso de la detergencia, de la dispersión de sólidos en soluciones acuosas, de los cambios de mojabilidad en yacimientos petroleros, de la solubilización de sólidos en agua, etc. [31,37].

Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase o una superficie, se dice que se adsorbe (*Figura 4*).

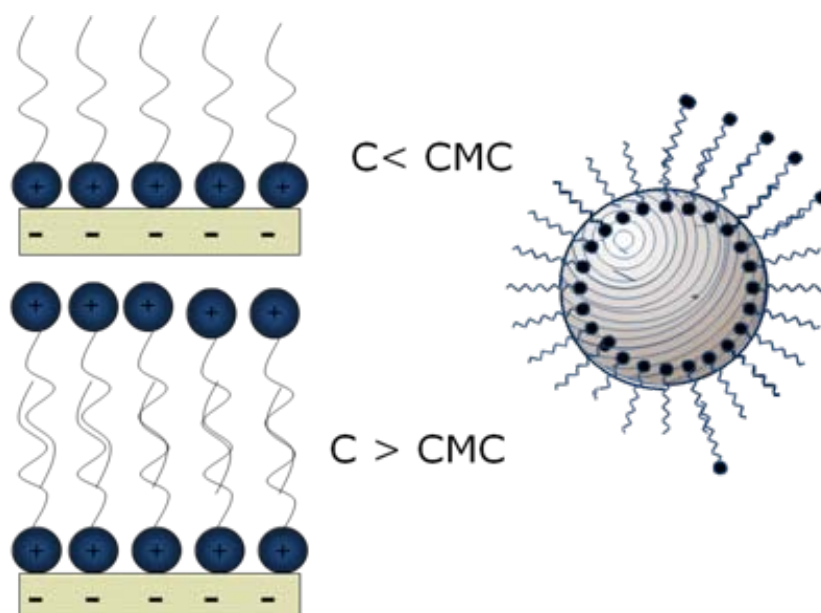


Figura 4. Adsorción de moléculas de surfactantes sobre una superficie.

La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad [31, 37].

En presencia de una interfase entre un sólido y un líquido, la polaridad relativa del sólido y del líquido puede inducir al surfactante a adsorberse por la parte polar (cabeza) o por la parte apolar (cola). En presencia de un sólido, la adsorción puede también deberse a atracciones de tipo electrostático, y por tanto no está limitada a las sustancias surfactantes. Este tipo de adsorción es determinada por varios factores siendo los más importantes:

- a) **las características de la superficie:** La naturaleza de los grupos estructurales sobre la superficie del sólido y de los átomos que la forman, los cuales poseen sitios altamente cargados o simplemente son de carácter no-polar.

- b) **la estructura molecular del adsorbato:** si es un compuesto iónico o no-iónico. Si su cadena hidrofóbica es lineal o ramificada. Si es corta o larga. Si tiene hetero-átomos o no.
- c) **las condiciones físico-químicas de la solución:** La estructura molecular del surfactante que se adsorbe. El ambiente físico-químico de la fase acuosa, pH, presencia de electrolitos u otros aditivos, temperatura, etc.

Una isoterma de adsorción es una expresión matemática que relaciona la concentración superficial de surfactante adsorbido a una determinada temperatura con la concentración de surfactante en la solución [31,37]. La representación gráfica de una isoterma permite calcular la máxima cantidad de surfactante adsorbido (Γ_m) y obtener información sobre el mecanismo de la adsorción [31,37]. La ecuación de Langmuir, es tal vez la isoterma más comúnmente utilizada, para explicar este tipo de sistemas. Su deducción se basa en suponer que la superficie del sólido es homogénea, y que no existen interacciones surfactante-solvente o surfactante-surfactante. Asume que el proceso es reversible y el surfactante se adsorbe formando una monocapa sobre la superficie [31,37]. Considerando que en el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción del surfactante son iguales, se obtiene una expresión del tipo:

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma_m C_1}{C_1 + a} \quad \Rightarrow \quad \frac{C_1}{\Gamma_1} = \frac{1}{\Gamma_m} C_1 + \frac{a}{\Gamma_m}$$

pendiente Intercepto con la ordenada

Γ_m : (mol/cm²) Conc. del surfactante en la superficie (monocapa)

C_1 : Conc. del surfactante en la superficie en la fase líquida (eq.)

a : $55.3 \exp \Delta G^\circ / RT$ (mol/L)

$$\frac{C_1}{\Gamma_1} \quad \text{vs} \quad C_1$$

Ec (1)

II.1.2.6.- Aplicación de los materiales adsorbentes modificados con surfactantes en la eliminación de contaminantes en aguas.

En la actualidad, una de las aplicaciones más importantes de los fenómenos de *adsorción* está orientada hacia la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas potables y descargas residuales municipales e industriales. La adsorción es un proceso de separación y concentración de uno o más componentes de un sistema sobre una superficie sólida o líquida. Los distintos sistemas heterogéneos en los que puede tener lugar la adsorción son: sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas [18]. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente.

Entre los aspectos positivos de la adsorción como método de tratamiento de aguas residuales es importante destacar:

1. su capacidad para trabajar eficazmente a concentraciones bajas de contaminante,
2. su flexibilidad frente a las variaciones de caudal y concentración,
3. sus moderadas necesidades de espacio,
4. la facilidad de automatización,
5. la posibilidad de regenerar el adsorbente y
6. la posibilidad de recuperar sustancias retenidas cuando ello resulte de interés económico.

Hay que señalar que el costo de operación suele ser comparativamente alto y por esta razón su empleo queda restringido, en general, en los casos de necesidad o en que convenga reutilizar las aguas tratadas o para recuperar algún producto de las mismas [19].

Desde un punto de vista comercial, los adsorbentes mas usados son carbón activado, zeolitas, sílica gel y *alúmina activada*.

La utilización de arcillas modificadas con surfactantes como materiales adsorbentes de compuestos orgánicos contaminantes en aguas, ha sido un área de gran interés para el estudio por parte de muchos investigadores [20-23]. Las arcillas naturales, tales como las esmectitas, poseen una elevada capacidad de intercambio catiónico. Esta capacidad de

intercambio permite que estos minerales puedan ser modificados por surfactantes catiónicos, tales como hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), para la remediación de contaminantes ambientales. Debido a la estructura de placas (bidimensionales) que poseen estos materiales, es difícil diferenciar la adsorción de las moléculas de surfactante en las capas internas, de aquellas adsorbidas en la superficie externa [20].

Las zeolitas son materiales de aluminio-silicatos hidratados, que poseen estructuras a manera de jaulas, con áreas superficiales por encima de centenares de metros cuadrados por gramo y capacidades de intercambio catiónico de varios miliequivalentes por kilogramo. En alguna extensión la química superficial de las zeolitas es semejante a la de las arcillas esmectíticas [24]. Sin embargo los sólidos zeolíticos poseen la ventaja de presentar una mayor área superficial sobre la cual se presentan los fenómenos superficiales deseados. Por otra parte, en contraste a las arcillas, las zeolitas naturales pueden encontrarse como partículas de tamaño milimétrico o de mayor tamaño y están libres del comportamiento de contracción-dilatación. Como resultado las zeolitas exhiben características hidráulicas superiores y son adecuadas para el uso de sistemas de filtración. Estas propiedades pueden ser útiles para otras aplicaciones ambientales, como para formar barreras permeables para controlar la velocidad de contaminantes en aguas subterráneas [25,26].

Bowman y colaboradores [26] publicaron la obtención de sólidos denominados organo-zeolitas (OZ), mediante la modificación de zeolitas naturales (Clinoptilolita) con surfactantes del tipo HDTMA. Los materiales obtenidos presentan una capacidad de intercambio aniónica importante, por la formación de un complejo zeolita-surfactante en la superficie externa de los cristales zeolíticos. Estos materiales se han ensayado con éxito en la eliminación de los complejos aniónicos del tipo cromatos, selenatos, nitritos nitratos y sulfatos, en aguas contaminadas. También han sido utilizados en la eliminación de compuestos orgánicos como aromáticos y cloroformos.

La combinación de estas organo-zeolitas con capacidad de adsorción de cromatos y de zeolitas acondicionadas para intercambio irreversible de cationes cromo, aportan una solución valiosa al tratamiento de aguas residuales [26].

Los surfactantes catiónicos se adsorben sobre superficies cargadas negativamente a concentraciones muy por debajo de su concentración micelar crítica (CMC, rango de concentración al cual se forman las primeras micelas). Al adsorberse en la superficie,

producen una monocapa, en la interface sólido–acuosa por medio de fuertes enlaces culómmmbicos. La monocapa formada difiere considerablemente de las propiedades de la superficie misma [26-30].

Las investigaciones desarrolladas por Bowman [36] referentes a la adsorción de HDTMA sobre zeolitas, señalan el intercambio de las moléculas de surfactantes con los cationes de compensación de carga sobre la superficie externa de la zeolita, tal y como se muestra en la *Figura 5*. Así como la formación de un bicapa de moléculas de surfactante HDTMA, lo que permite invertir la carga sobre la superficie del solido, pasando de negativa a positiva, lo que desde luego permite crear los sitios para el intercambio aniónico, como por ejemplo: cromatos. La monocapa de surfactante se forma si la concentración del mismo es igual o menor que su concentración micelar crítica (CMC). Si la concentración del surfactante en solución excede la CMC, las cadenas hidrofóbicas de las moléculas de surfactante se asociarán para formar una bi-capa o agregados hemimicelares que pueden ser considerados como análogos a la micelación en solución. Del mismo modo, los agregados pudieran tener diferentes capas y tamaños incluyendo bicapas, pequeñas micelas esféricas o multicapas [26, 31].

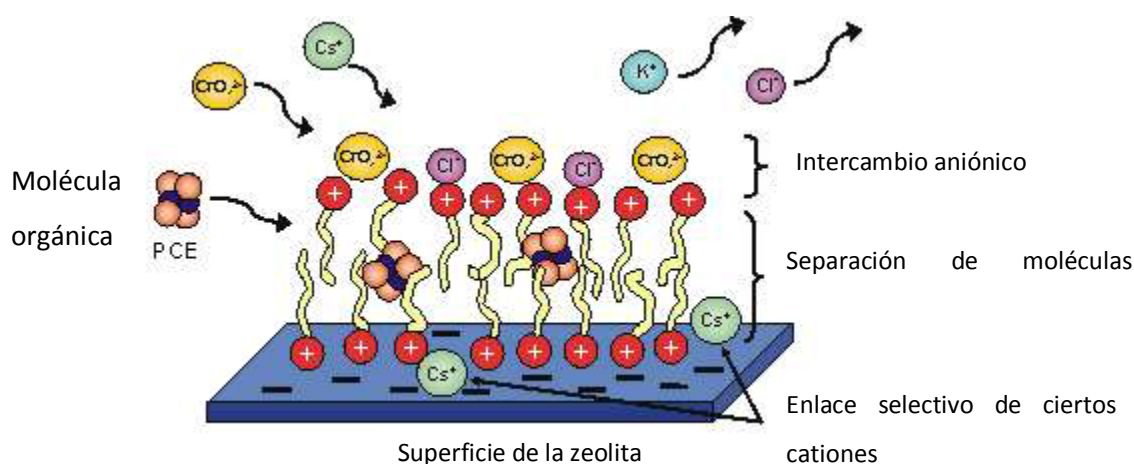


Figura 5. HDTMA adsorbido sobre la superficie de una zeolita [26].

Los resultados de las investigaciones publicadas por Sullivan, Bowman y colaboradores [30] demuestran mediante estudios rayos-X, que la adsorción de HDTMA sobre otros minerales cambia en vía de formar un cubrimiento de monocapa a bicapa de moléculas de surfactantes, la cuales poseen un espesor menor a dos veces el espesor de una monocapa de HDTMA. Estudios sobre la adsorción de HDTMA mediante espectroscopía Raman, sugieren que los grupos alquílicos de la cola del surfactante son más rígidos y menos fluidos que en la configuración de bi-capa. La gran densidad y la disminución de rigidez de la bi-capa permiten también reducir la habilidad de separación de HDTMA para ciertos solutos orgánicos no polares (*Figura 6*).

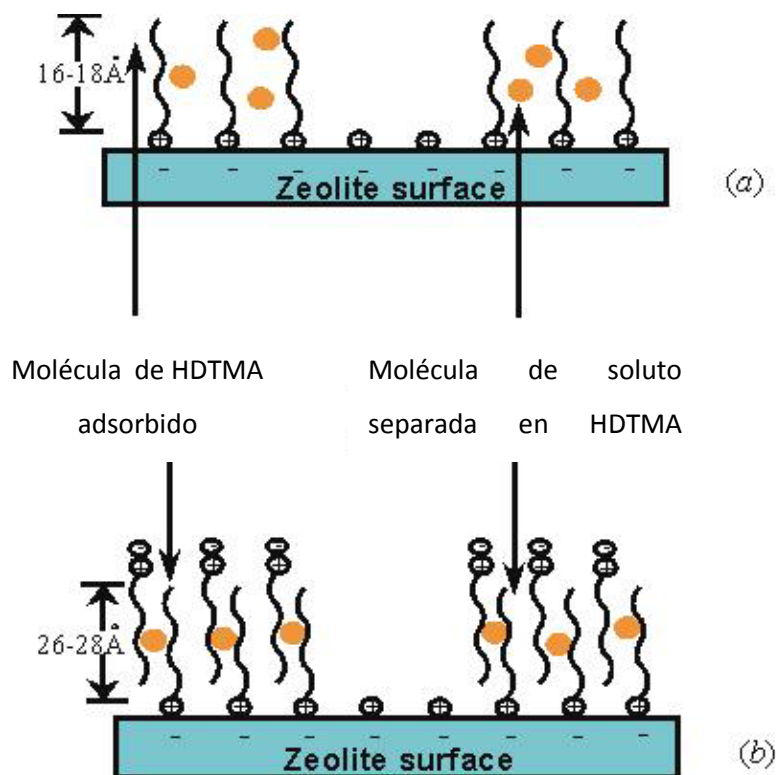


Figura 6. Diagrama sobre el espesor estimado de moléculas de HDTMA adsorbidas sobre la superficie de la zeolita como monocapa o bicapa [26,30].

Las zeolitas modificadas con surfactantes (ZMS) son capaces de adsorber simultáneamente aniones, cationes y moléculas orgánicas no polares. Estos sólidos del tipo ZMS presentan

las ventajas que son estables en agua y en soluciones químicas fuertemente ácidas. Son fáciles de producir a bajo costo (450 dólares por tonelada) y representan una alternativa a otros medios adsorbentes como son las resinas de intercambio iónico y el carbón activado [26,30].

Por otra parte se ha demostrado que las ZMS [26-31] son efectivas en la remoción de virus y patógenos tales como: la *E. Coli.* y el *Vibrium Cholerae* de las fuentes de agua potable. Los mecanismos para la remoción probablemente incluyen una combinación de adsorción e inactivación de los patógenos. Por otra parte, los virus como se sabe, son moléculas con tamaños de unos pocos nanómetros, generalmente tienen superficies cargadas negativamente, dependiendo del pH del medio en el cual se encuentren. Los virus cargados negativamente pueden ser adsorbidos en las “cabezas positivas” de los grupos HDTMA que forman la bicapa en la zeolita modificada [26,32].

Ciertos autores han demostrado que contaminantes orgánicos no iónicos (CONI) encontrados comúnmente en aguas de desecho tales como: fenol, benceno y tolueno, pueden ser efectivamente removidos por las organo-zeolitas preparadas a partir de zeolitas sintéticas del tipo ZSM-5 y zeolitas naturales, por intercambio con aminas cuaternarias del tipo bromuro de hexadeciltetrametilamonio y bromuro de n-cetilpiridinio [26-28].

Existen otros materiales como el carbón activado, óxidos inorgánicos (alúmina), silicatos y ciertos polímeros orgánicos que han sido objeto de estudio en la creación de sólidos híbridos, los cuales combinan ambos componentes orgánicos e inorgánicos, fuertemente asociados en un material simple. El interés de parte de muchas de estas investigaciones es diseñar materiales adsorbentes que permitan la remoción de iones de metales tóxicos en sistemas acuosos.

Varios autores [7,8,35] han desarrollado estudios que demuestran la efectividad de las alúminas funcionalizadas con surfactantes aniónicos, en la remoción de contaminantes orgánicos, como pesticidas y sus metabolitos, herbicidas, colorantes (cristal violeta) y fenoles. Estas alúminas modificadas pueden presentar eficiencias de remoción cercanas al 90%, con la posible regeneración del material adsorbente [7,8,35].

El comportamiento de la adsorción de un surfactante aniónico sobre una alúmina cargada positivamente en su superficie es muy diferente al proceso de adsorción común. Presentándose cuatro regiones dependiendo de la concentración de surfactante (*Figura 7*):

en la región I los surfactantes se agregan como monómeros sin interactuar entre ellos, en la región II los surfactantes se agregan de forma organizada hasta llegar a formar una capa que cubre todos los sitios activos de la superficie del sólido, en la región III se agrega una segunda capa de surfactantes debido a las fuerzas de interacción entre las cadenas carbonadas, quedando expuesta la porción iónica de las moléculas y finalmente en la región IV se forman micelas en el líquido. (Figura 7).

Para la remoción de contaminantes en aguas se utilizan alúminas modificadas con surfactantes en dos capas (región III), donde moléculas cargadas positivamente se adhieren a la molécula de surfactante en su zona expuesta.

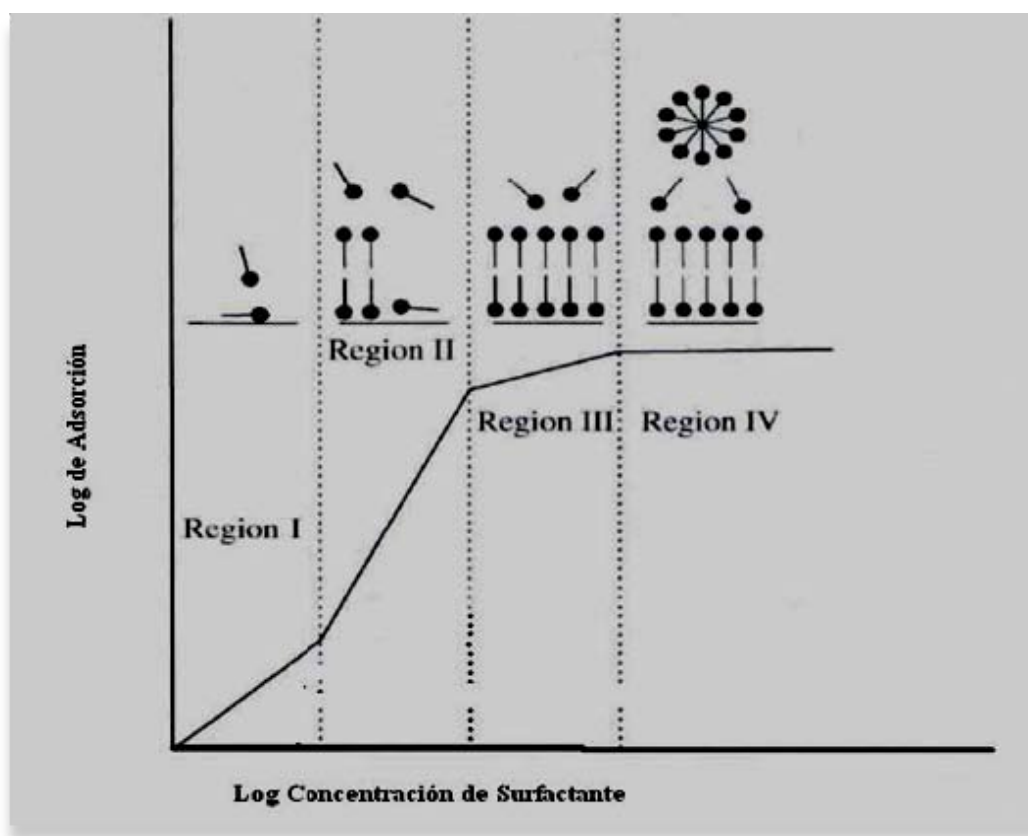


Figura 7. Variación de la tensión superficial vs. la concentración de surfactante. [31]

Estos óxidos metálicos pueden presentar altas áreas superficiales, pero con una superficie hidrofílica, las cuales presentan poca afinidad de adsorción hacia compuestos orgánicos que tienen baja solubilidad en el agua. Sin embargo las alúminas pueden ser modificadas

con surfactantes para mejorar su capacidad adsortiva hacia compuestos orgánicos de interés ambiental [7,8,35].

Aparna y colaboradores [35] demostraron la aplicabilidad de estos nuevos materiales adsorbentes, en la remoción de Isoproturon (herbicida) por una alúmina modificada con dodecilsulfato de sodio, la cual presenta un área superficial específica de 155 m²/g. El aumento de la adsorción en el sólido modificado fue estudiado, demostrándose la sensibilidad que posee este material a los cambios de pH.

Las típicas alúminas activadas empleadas en tratamientos de aguas son mezclas de sólidos amorfos y gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) preparadas por deshidratación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a bajas temperaturas (300-600 °C). Estos materiales presentan áreas superficiales entre 50 -300 m²/g [7,35].

La alúmina hidroxilada esta sujeta a mecanismos de protonación y desprotonación, los cuales permiten la remoción de los compuestos inorgánicos por reacciones de intercambios de ligandos; posteriormente estas alúminas activadas son regeneradas mediante el empleo de soluciones de HCl o NaOH [36].

En la tecnología de tratamiento de aguas, las alúminas son empleadas frecuentemente como intercambiadores de iones, lo cual es debido a su relativa alta área superficial y afinidad por muchos aniones inorgánicos. La alúmina activada es recomendada para la remoción de muchos contaminantes en aguas, demostrándose una efectividad cercana al 100% en la eliminación de As (V), Se (VI) y F⁻. Se ha determinado que otros iones inorgánicos como los de bario, cadmio, cromo, plomo, mercurio, nitrato, plata y radio se adsorben sobre la alúmina pero en menor extensión. En estos casos es importante considerar las interferencias de otros iones con alta afinidad de adsorción sobre la alúmina[9].

La montmorillonita pilareada [39], la alúmina mesoporosa y los fosfatos de aluminas mesoporosas han sido aplicadas para la remoción de fenoles clorinados (2,4- clorofenol, 2,4,6 triclorofenol, y pentaclorofenol) en soluciones acuosas. Se demostró que la remoción de los clorofenoles por el material adsorbente aumentó con el incremento de la sustitución del cloro en sus moléculas.

Igualmente estos sólidos se han utilizado como adsorbentes de pesticidas tales como: atrazina, propazina, propanil, molinato, paclor y prometrina. En este sentido, las arcillas

pilareadas mostraron una capacidad de adsorción de 2-4 veces mas que los fosfatos de aluminio de alúminas mesoporosas [39-40].

Adak y colaboradores [36] investigaron la adsorción de fenoles en alúminas modificadas con surfactantes (AMS). Los autores señalan que al adsorber el surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS) sobre la superficie de la alúmina, esta desarrolla una alta capacidad para remover sustancias orgánicas en un medio acuoso, a través de un proceso conocido como adsolubilización, el cual consiste en la formación de agregados de moléculas de surfactante en las interfases sólido-líquido, cuyo comportamiento es muy similar a las micelas. Estos agregados de surfactante poseen la propiedad de solubilizar los contaminantes orgánicos.

El estudio cinético de la remoción de fenol, mostró que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es de 1,5 h con una cinética de segundo orden. Se observó que la agitación es necesaria para la remoción pero es independiente de la velocidad cuando se trabaja a velocidades de agitación entre 90 y 210 rpm.

En su estudio llevan a cabo la remoción de fenol, observando que dicho proceso se promueve a valores de pH menores a 7, siendo óptimo a pH 6,7. La adsorción del contaminante fue favorecida ante la presencia de aniones y ligeramente desfavorecida cuando existen cationes en el medio, según sus resultados la variación de la temperatura en el rango comprendido entre 15 y 35 °C no afecta la eliminación de los contaminantes.

En conclusión, este estudio indicó que la alúmina modificada con surfactante es altamente eficiente, obteniéndose alrededor de un 90 % de remoción de fenoles bajo las condiciones seleccionadas, pudiendo regenerarse el material adsorbente con acetona o hidróxido de sodio para la desorción inclusive del surfactante.

Los autores emplearon una columna con un diámetro de 2 cm, con diferentes alturas de lecho, tales como: 10, 20 y 30 cm, manejando volúmenes de 1,65; 3,66 y 5,27 litros de aguas residuales con una concentración inicial de fenoles de 50 mg/L , y un flujo de 8,5 mL/min. La desorción del fenol de la superficie de las AMS fue posible usando 0,25 M de una solución de hidróxido de sodio, alcohol y acetona [36].

II.1.2.7.-Los fenoles como contaminantes orgánicos presentes en los cuerpos de aguas

El fenol (Figura 8) es uno de los contaminantes orgánicos más frecuentes en los cuerpos de aguas, en su forma pura se presenta como un sólido blanquecino. Su fórmula molecular es C_6H_5OH , tiene un punto de fusión de $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un punto de ebullición de $182\text{ }^{\circ}\text{C}$. El producto comercialmente encontrado es un líquido. El fenol tiene un olor característico, se percibe en el aire cuando alcanza concentraciones de aproximadamente 40 partes por billón (ppb) y en el agua cuando se encuentra en concentraciones de aproximadamente 1 a 8 ppm. Generalmente los fenoles son liberados al ambiente por actividades industriales y por el uso comercial de productos que los contienen [16]. Estas sustancias pueden ser tanto manufacturadas como naturales. Se le encuentra en la naturaleza en algunos alimentos, en desperdicios humanos y animales o en materia orgánica en descomposición. El fenol es más denso que el agua ($d= 1,0576\text{ g/cm}$). La medida de la molécula (Figura 8) es estimada a partir del programa Cerius². El diámetro cinético de la molécula de fenol se encuentra alrededor de $6,7\text{ \AA}$.

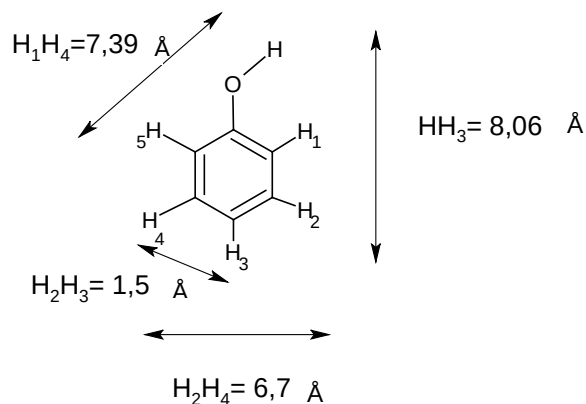


Figura 8. Estructura molecular del fenol.

Industrialmente, los dos usos principales del fenol son como intermediario en la producción de resinas fenólicas (polímeros sintéticos de fenol) y en la producción de *bisfenol A* (una sustancia usada en la manufactura de nylon 6 y de otras fibras sintéticas). El fenol también

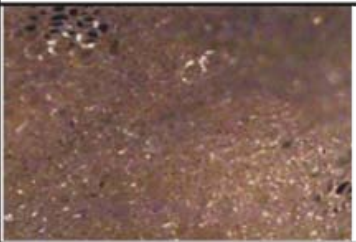
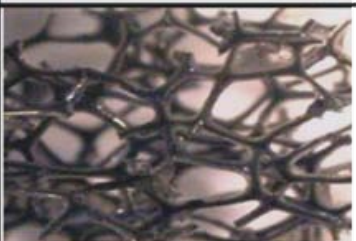
se emplea en la producción de explosivos, fertilizantes, gas de alumbrado, pinturas, removedores de pintura, caucho, materiales de asbesto, preservadores de madera, perfumes, textiles entre otros. Este compuesto se produce en productos del petróleo tales como el alquitrán, este puede ser liberado al ambiente durante la combustión de madera, tabaco y en emisiones de combustibles [17].

PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1.- Materiales

Se seleccionaron tres esponjas poliméricas comerciales (“A”, “B”, and “C”), y se caracterizaron por varias técnicas (XPS, MEB, ATG) antes de su empleo como “plantillas” en la preparación de las espumas cerámicas. La esponja “A” corresponde a un material de poliuretano con una estructura de celdas abiertas (casa comercial Marzano Form) con densidades de poro de 5 ppi (poros por pulgadas). La esponja B, es una esponja de poliuretano con un sistema de celdas abiertas, con densidades de poro de 26 ppi (casa comercial Arix Maxi TM) y la esponja “C” (ACE Hardware Corp.) corresponde a un poliéster- poliuretano (PU) hidrófilo con densidades de poro de 122 ppi (*Tabla 1*).

Tabla 1. Esponjas poliméricas empleadas en la preparación de las estructuras.

Color observado	Densidad de poro (ppi)	Imagen obtenida mediante microscopía óptica
Amarillo-crema	122	
Rosado	26	
Negro	5	

Se evaluó la descomposición térmica de las esponjas de PU mediante análisis termogravimétrico (ATG). Las muestras de las esponjas fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 700 °C en un equipo *Du Pont 990*

Thermogravimetric Analyzer, bajo flujo de aire (100 mL/min) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Se utilizó la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) a fin de investigar la naturaleza de las especies químicas presentes en el material polimérico. Para ello se empleó un equipo *ESCALAB 220i-XL spectrometer*, VG Scientific.

Por otra parte, se realizaron estudios por microscopía electrónica de barrido (MEB) a fin de observar detalladamente la morfología de las esponjas y compararlas con las estructuras cerámicas preparadas. La evaluación se realizó en un equipo *Scanning Electron Microscope*, modelo S-2400, marca HITACHI.

En el presente estudio se emplearon dos tipos de γ -Al₂O₃ para la preparación de las suspensiones o lodos a utilizar en el proceso de impregnación de las esponjas poliméricas. Una γ -alúmina comercial fue proporcionada por la casa francesa PECHINEY, cuya área superficial BET fue de 222 m²/g, volumen de poro de 0,64 cm³/g y diámetros de poro de 7,8 nm. La otra γ -alúmina fue sintetizada en el laboratorio empleando una modificación del método de Xu et al. [1], descrito en el capítulo I. La γ -Al₂O₃ obtenida en el laboratorio presentó un área superficial BET de 283 m²/g, volumen de poro de 0,53 cm³/g y diámetros de poro de 7,6 nm.

II.2.2.- Métodos

II.2.2.1.- Preparación del lodo para la impregnación de las estructuras de esponjas poliméricas.

Las suspensiones de γ -alúmina fueron preparadas bajo el siguiente procedimiento: 18 g de γ -alúmina comercial pulverizada ó 21,8 g de la γ -alúmina sintetizada fueron mezcladas con 24,1 mL de agua desionizada y 5 mL of HCl concentrado. La suspensión resultante fue agitada a temperatura ambiente durante 48 horas a 80-112 rpm. Las medidas de la viscosidad de las suspensiones fueron efectuadas con un viscosímetro *Cannon-Fenske*.

El proceso de impregnación de las esponjas poliméricas comprendió la inmersión de las esponjas en la suspensión por 30 segundos, seguido de una remoción del exceso de material, aplicando una corriente de aire sobre las estructuras. Seguidamente se efectuó un secado a 100 °C por 0,5 horas en una estufa convencional. La estructura secada fue llevada a un segundo proceso de inmersión en la suspensión y secada nuevamente a 100 °C por 0,5 horas. El tratamiento inmersión secado fue repetido en cuatro ciclos. Finalmente el cilindro de la esponja polimérica recubierto con la γ -alúmina fue calcinado a 600 °C por 6 horas. Todas las espumas cerámicas fueron preparadas con 4 ciclos de impregnación-secado y un paso final de calcinación. Las dimensiones de las piezas cerámicas cilíndricas fueron de 1,4 cm de diámetro y 1,8 cm de largo.

II.2.3.- Caracterización de las espumas de γ -alúmina.

Una vez preparadas las espumas de γ -alúmina, se procedió a realizar la caracterización de las mismas, empleando las siguientes técnicas:

➤ *Adsorción física de nitrógeno: determinación del área superficial*

Se determinó el área superficial y demás propiedades texturales de los materiales cerámicos preparados mediante adsorción física de nitrógeno empleando un equipo Micrometrics ASAP 2010.

➤ *Microscopía electrónica de barrido (MEB)*

Esta técnica se aplicó a las espumas de alúmina y al material polimérico a fin de observar la morfología y el efecto plantilla, como producto de la metodología aplicada. Los estudios se realizaron en un equipo Scanning Electron Microscope, modelo S-2400, marca HITACHI.

➤ *Difracción de rayos X*

Esta técnica se usó para evaluar la composición y cristalinidad de las esponjas cerámicas y las alúminas de partida. Las pruebas se realizaron empleando un difractómetro Siemens D-5005 con radiación $\text{CuK}\alpha$ en el rango 2θ entre 5° y 70° .

➤ *Espectroscopía de infrarrojo (IR) con transformada de fourier*

Mediante la técnica de IR, se evaluaron las alúminas de partida, el surfactante aniónico empleado (dodecil sulfato de sodio (SDS) y las alúminas modificadas con SDS, con la finalidad de verificar la adsorción del surfactante en la superficie de los sólidos. Se empleó para ello un equipo FTIR Perkin Elmer.

➤ *Medición de la caída de presión de las estructuras cerámicas*

Se determinaron las caídas de presión para varios lechos preparados con alúmina en polvo y para las espumas cerámicas sintetizadas. Las experiencias fueron realizadas por triplicado, empleando distintos sólidos de iguales dimensiones, manteniendo la altura de empaque y variando la velocidad de flujo, a fin de obtener los diferentes valores de caída de presión.

Las mediciones se realizaron utilizando un manómetro de *Bourdon*, empleando como fluido manométrico aire y en otras experiencias agua. (Figura 9).

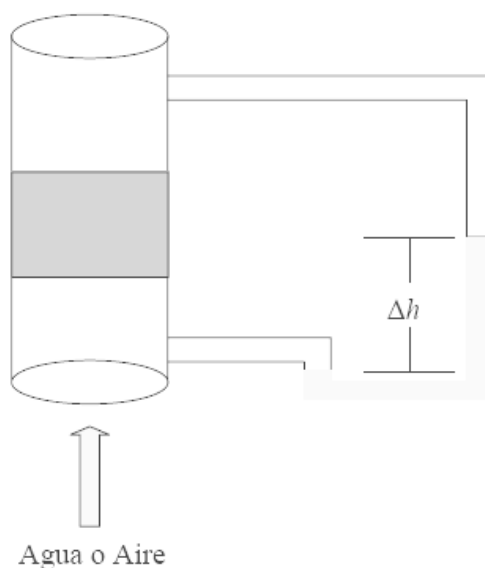


Figura 9. Esquema del equipo empleado para determinar la caída de presión.

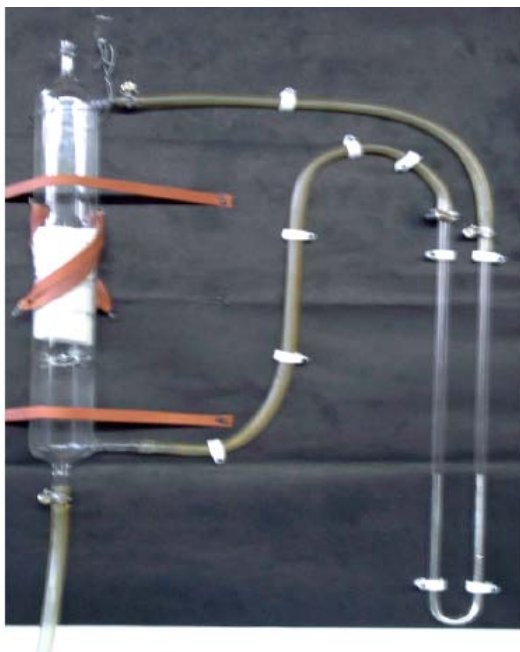


Figura 10. Dispositivo para medir caída de presión de las estructuras.

Adicionalmente, se tomaron muestras del fluido a la salida del sistema y se determinó si hubo desprendimiento de alúmina por el paso del agua (*Figura 10*).

➤ *Medición de la resistencia mecánica o resistencia a la ruptura por compresión.*

(a) La prueba de resistencia mecánica se realizó en un montaje donde se aumenta la carga sobre una estructura cerámica, agregando masa sobre ella gradualmente hasta observar el punto de fractura.

(b) Se midió el diámetro de la espuma y una vez obtenida la medida de la masa soportada por la estructura, se calculó su peso y con el área transversal se determinó la presión soportada por éste.

➤ *Determinación del volumen vacío de las estructuras.*

(a) Se envolvió cada esponja cerámica en plástico para evitar el paso de fluido por su estructura.

(b) Se introdujo la estructura en un cilindro graduado que contiene un volumen inicial de agua destilada.

- (c) Se cuantificó el volumen de agua desplazado.
- (d) Se repitieron los pasos b y c pero con la estructura sin el plástico envolvente.
- (e) La diferencia de los volúmenes desplazados en cada experiencia, permite determinar el volumen vacío de las estructuras cerámicas.

➤ *Determinación de la densidad de la estructuras cerámicas*

- (a) Se pesaron las estructuras.
- (b) Se determina el volumen desplazado por las esponjas cerámicas envueltas en plástico (paso c de la sección anterior).
- (c) Utilizando la ecuación mostrada a continuación se puede estimar la densidad de cada estructura:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V_i}$$

Donde:

ρ_i : Densidad de la esponja cerámica (g/mL).

m_i : Peso de la esponja cerámica (g)

V_i : Volumen desplazado por la esponja cerámica (mL).

- (d) Finalmente, se calculó una densidad promedio para las muestras estudiadas [15].

II.2.3.- Funcionalización de la alúmina con docecilsulfato de sodio (SDS)

Se estimó la cantidad de surfactante adsorbido sobre las alúminas, calculando la diferencia entre la masa inicial y la masa final de surfactante presente en la solución una vez transcurrido el tiempo de contacto (48 horas) alúmina-surfactante. En tal sentido se empleó el método de titulación con azul de metileno para la determinación [38].

II.2.3.1.- Medición de la concentración del surfactante

Para la medición de la concentración del surfactante en la solución remanente se empleó el método de azul de metileno, tal y como se describe a continuación.

(a) Se tomó una alícuota de 10 mL con una pipeta, y se transfirió a un cilindro de 100 mL con tapa, se añadieron 12,5 mL de la solución indicadora de azul de metileno y 10 mL de cloroformo. Se tapó el cilindro y sea agitó vigorosamente.

(b) Se tituló con el reactivo denominado Hyamine 1622 usando una bureta de 25 mL.

(c) El color azul inicial concentrado en la capa de cloroformo, gradualmente pasa a la capa acuosa. El punto final se alcanzó, cuando ambas capas presentaron la misma intensidad de color.

➤ Para la elaboración de la Isoterma de Adsorción del Dodecil Sulfato de Sodio (SDS)/ alúmina , se operó de la siguiente manera:

a) Se estudió la variación en la adsorción a diferentes concentraciones de surfactante, partiendo de 0 mol/L de SDS hasta $1,80 \times 10^{-1}$ mol/L fijando una masa de adsorbente de 1 g. Para incrementar la cobertura del surfactante sobre la alúmina se añadieron adicionalmente $4,27 \times 10^{-2}$ mol/L de NaCl. El pH fue llevado a $4,0 \pm 0,1$, tomando como referencia lo publicado por Adak y colaboradores [6]. El tiempo de agitación empleado fue de 48 horas.

b) Se efectuó un estudio de pH en un rango de 2 a 10, fijando los parámetros de velocidad de agitación, concentración del surfactante, cantidad de adsorbente, y tiempo de contacto, con la finalidad de determinar el pH óptimo para que se produzca la máxima adsorción del surfactante sobre la alúmina.

II.2.3.2.- *Modificación de la alúmina comercial, en extrudado, polvo y espumas cerámicas; modificación de la alúmina sintetizada en polvo y las espumas cerámicas*

Se adsorbió SDS sobre los materiales de estudio, en este sentido:

Se prepararon diferentes soluciones con un rango de concentraciones de 0 mol/L de SDS hasta 2×10^{-1} mol/L, fijando una masa de adsorbente de 1 g, y $4,27 \times 10^{-2}$ mol/L de NaCl, el tiempo de agitación fue de 48 horas.

II.2.3.3.- *Determinación de la presencia de surfactante en los sólidos modificados*

A través de la técnica de infrarrojo (FTIR) se determinó la presencia de surfactante en la superficie de la alúmina, para ello se identificaron las bandas correspondientes a las señales del surfactante y se determinaron sus intensidades en los espectros de las alúminas modificadas

II.2.4.- *Determinación de la capacidad de adsorción de los sólidos preparados.*

- (a) Una vez obtenidos los sólidos modificados con surfactantes, se efectuaron estudios de adsorción de fenoles, empleando *un reactor dinámico y un flujo constante de 8 mL/min*. A objeto de comparación, se preparó también un sistema empleando sólidos no funcionalizados.
- (b) Determinación de las concentraciones de fenol en las muestras mediante una técnica espectrofotométrica:

La determinación del contenido de fenoles en las muestras acuosas se efectuó empleando un método espectrofotométrico [16,18]. El fenol a condiciones alcalinas reacciona con ferricianuro de potasio para formar un compuesto rojo coloreado, que adsorbe a una longitud de onda (λ) de 460 nm. Las medidas de absorbancia permitieron establecer las concentraciones de fenol, tal y como establece la ley Lambert- Beer. En este sentido, se midieron las concentraciones de los contaminantes antes y después de pasar por los sistemas de adsorción previamente mencionados. De acuerdo a esto, se

estimó la capacidad de adsorción de los sólidos sintetizados, mediante el cálculo de la diferencia de concentración de los fenoles presentes en las soluciones tratadas y la solución inicial ($[Co]=10$ ppm).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

II.3.1.- Selección de la esponja polimérica

La Figura 11 muestra el comportamiento de la descomposición de 4 mg de muestra de cada una de las esponjas de poliuretano seleccionadas (A, B y C), las cuales fueron calentadas en un analizador termogravimétrico (TGA) a una velocidad de 10 °C/min, a temperatura ambiente. El panel de las Figuras 11 a-c representa la gráfica de la masa de sólido remanente (m) normalizada en función de la masa inicial de muestra (m_0), empleando la siguiente ecuación:

$$Sf = m/m_0 \quad (Ec.3)$$

Sf corresponde a la fracción de masa del sólido en estudio

En la Figura 11 se muestran las curvas de descomposición normalizada para las esponjas de poliuretano A, B, y C. En la sección inferior de los paneles de las mismas figuras se presentan las derivadas de la fracción de masa de los sólidos con respecto a la temperatura.

Los resultados obtenidos señalan que la degradación térmica de las esponjas ocurre en más de una etapa, lo cual indica que la descomposición de estos poliuretanos consiste de muchas reacciones químicas. En las Figuras 11-a y 11-b se observan curvas de descomposición similares, señalando los rangos de temperatura para una conversión significativa de estos sólidos. El rango comienza en aproximadamente 240 °C y se extiende hasta los 380 °C. Esto es observado claramente en las curvas DTG. La máxima variación en conversión fue observada a un rango de temperaturas entre 300 – 350 °C.

En el caso del poliuretano “C”, Figura 11 (c), la curva de descomposición señala diferencias sustanciales con respecto a lo mostrado en los poliuretanos A y B. La descomposición del polímero ocurre entre los 210 y 590 °C. El poliuretano C pierde un

gran porcentaje de peso ($\sim 40\%$) a una temperatura de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondiendo este valor, al máximo de variación en conversión. La combustión total fue observada aproximadamente a $590\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Los resultados anteriormente presentados indican que los poliuretanos A y B se descomponen entre los 240 y $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que la descomposición de poliuretano C ocurre entre 210 and $590\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por otra parte, la curva DTG del poliuretano C presenta varios picos pequeños, posiblemente atribuido a muchas reacciones químicas ocurridas durante el proceso de pirólisis de la esponja de poliuretano, lo que pudiera estar indicando una composición más compleja del material tipo C con respecto a los A y B. Esto demuestra que la esponja “C” es de naturaleza diferente a las esponjas A y B.

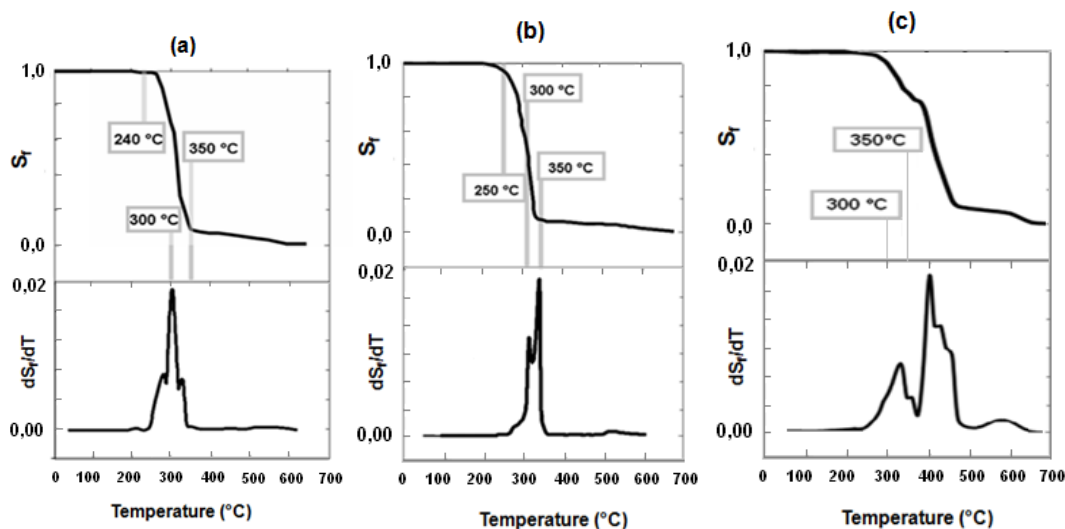


Figura 11. Análisis termogravimétrico de las esponjas de poliuretano, (a) esponja “A”, 5 ppi; (b) esponja “B”, 26 ppi; (c) esponja “C”, 122 ppi.

En un estudio sobre la degradación térmica de esponjas de poliuretanos con varios aditivos Tang et al. [39] presentan tres regiones de temperaturas características: (1) $120\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$, (2) $270\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$ y (3) cercana a los $\sim 480\text{ }^{\circ}\text{C}$. La primera región fue asignada a la pérdida de humedad en los materiales, la segunda región fue asociada a la pirólisis térmica del

polímero y la tercera región fue identificada como producto de la combustión de los materiales.

Dick et al. [40], en un estudio referente a la degradación térmica de esponjas de poliuretano en aire, preparadas con varios aditivos, definen dos regiones de temperaturas características, la primera zona cercana a los 300 °C, fue relacionada a la evolución de la pérdida de humedad de las esponjas y la segunda región correspondió a la combustión del poliuretano. Las discrepancias observadas entre estos resultados probablemente obedezcan a la composición de las esponjas, debido a la presencia de aditivos. Esto parece indicar entonces que las diferencias observadas entre los resultados de los termogramas de las esponjas “A” y “B” con respecto a la “C” probablemente estén relacionadas al uso de diferentes aditivos en su preparación. Normalmente, la degradación térmica del poliuretano ha sido reportada en un rango de temperatura de 110-270 °C, pero las esponjas de poliuretanos que contienen aditivos retardantes a la llama y supresores de humo, logran su descomposición a temperaturas que exceden los 400 °C [41].

Los aditivos retardantes de llama (o aditivos modificadores de la combustión) adicionados a las esponjas de poliuretano flexible reducen la inflamabilidad de estos materiales, incorporándoles resistencia a la degradación térmica. Frecuentemente están elaborados de compuestos de cloro o bromo. Bajo suficiente temperatura, estos materiales producen radicales de Cl o Br en la fase gaseosa, los cuales interfieren con la química de la combustión. Pueden crear una capa carbonizada en la superficie del material que evita que el combustible se ponga en contacto con el oxígeno del aire. Generalmente estos productos despiden supresores de humo que reducen el mismo en un 50% y a su vez, suprimen o neutralizan la toxicidad de los gases producidos por la combustión.

Aunque en los últimos años ha habido un incremento en el número de elementos utilizados en compuestos retardantes a la llama, el mercado está todavía dominado por compuestos que contienen halógenos, especialmente cloro y bromo. En este sentido, se efectuó una fusión con sodio y ensayos por vía húmeda ($\text{HNO}_3 + \text{Ag}(\text{NO}_3)$) en búsqueda de la presencia de halógenos en el material polimérico y se determinó que la *esponja A y B no lo*

contenían. Solo la esponja C dio prueba positiva (precipitado color amarillo), razón por la cual se decidió efectuar un análisis por XPS para comprobar la presencia de bromo o yodo. Dado lo expuesto anteriormente, se consideró que no era necesario realizar XPS a las esponjas A y B.

La Figura 12, muestra un espectro fotoelectrónico de rayos-X (XPS) de la esponja de poliuretano “C” en la región Br3d, Al2p. Como puede observarse, en dicha figura aparece una señal a 69,1 eV atribuida al Br3d, y otra a 72,2 identificada como Al2p, las cuales indican que el material probablemente (Esponja C; poliéster poliuretano hidrofílico) contenga entre sus aditivos un retardante de llama basado en compuestos de bromo y algún supresor de humo a base de óxidos de aluminio.

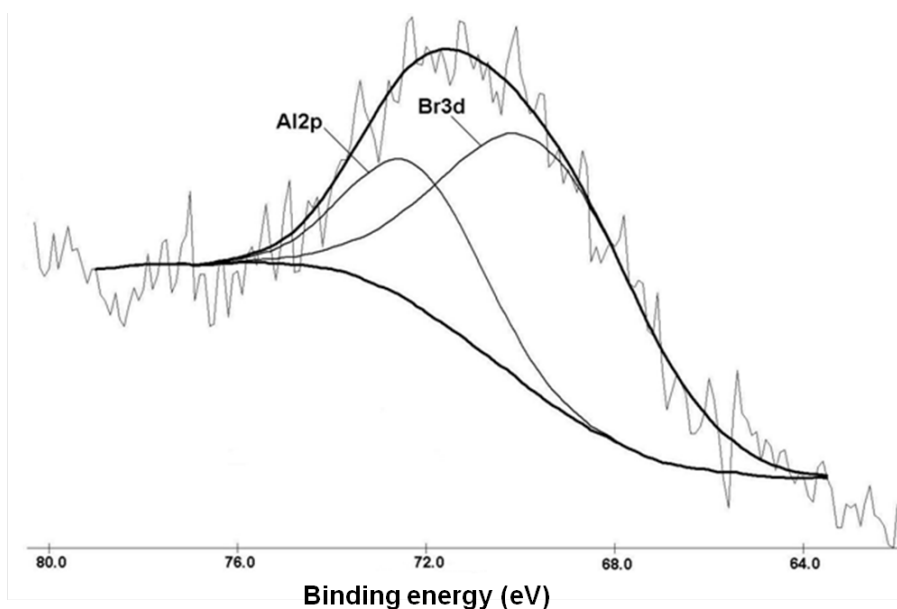


Figura 12. Espectro foto electrónico de rayos X (XPS) correspondiente a la esponja de poliuretano “C”.

Recientemente, se han incorporado ciertos óxidos metálicos como “Aditivos modificadores de la combustión”. No obstante, ninguno de estos compuestos es un retardante de llama

efectivo por sí mismo, pero su uso en conjunto con compuestos halogenados resultan ser muy efectivos como retardantes [42].

Por otra parte, la composición presentada comercialmente para el poliuretano “C” corresponde a un poliuretano poliéster hidrofílico. Estas características hidrofílicas podrían ayudar a que la esponja absorba más eficientemente la suspensión acuosa del material cerámico, impregnando más efectivamente sus poros.

En Figura 11 (c), la segunda etapa de pérdida de peso de la esponja “C” a la temperatura de 400 °C, es relacionada a la combustión del poliuretano, en la cual ocurre la oxidación del esqueleto carbonáceo, el cual permanece después de la descomposición inicial. Esto ha sido confirmado mediante un análisis efectuado por (MEB), micrografías de las Figuras 13 (a) y 13(b) donde es posible observar las esponjas de poliuretano “C” antes y después de un calentamiento a 400 °C. Como puede apreciarse en la figura, el esqueleto de la plantilla polimérica “C” se mantiene prácticamente intacto después del calentamiento a altas temperaturas, lo que sin duda pudiera estar contribuyendo a evitar el colapso prematuro de las espumas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual no sucede con las esponjas A y B, ya que estas se pirolizan quedando solo una ceniza.

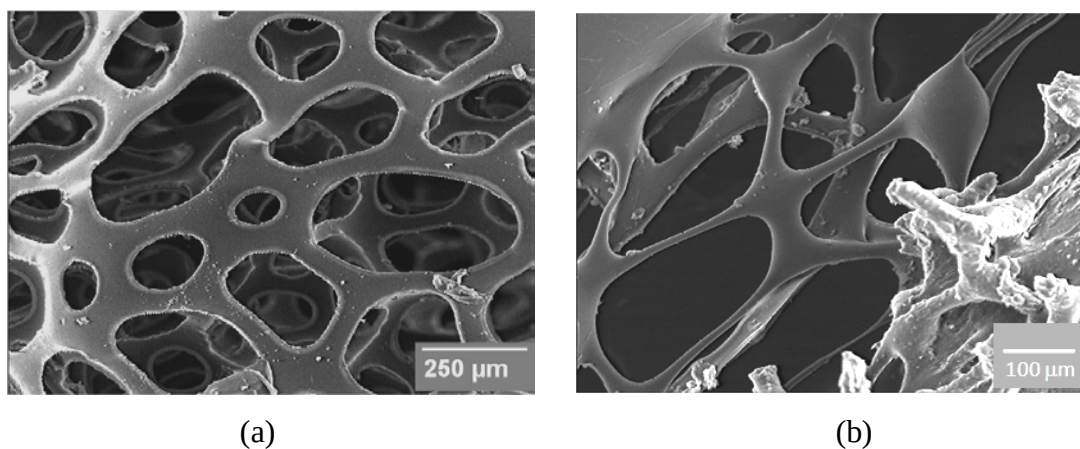


Figura 13. Micrografías (MEB) de la esponja de poliuretano “C” antes (a) y después (b) de un calentamiento a 400 °C.

Por otra parte, se ha demostrado [43-45] que la velocidad de oxidación del esqueleto carbonáceo, el cual permanece después de la descomposición inicial de la esponja de poliuretano, es dependiente de la velocidad de calentamiento: un calentamiento suave (2,5 °C/min o menos), permite formar un esqueleto carbonáceo más poroso, seguidamente la oxidación del mismo procede a mayor velocidad. Bajo estas condiciones, esto implicaría una eliminación gradual de los residuos de la esponja polimérica disminuyendo así la posibilidad de que se formen defectos o fracturas en la estructura de la espuma cerámica. De igual modo, una velocidad de calentamiento rápido aparentemente produce esqueletos carbonáceos menos porosos, resultando en consecuencia una lenta oxidación de los mismos [43-45].

El control de la velocidad de calentamiento es uno de los factores más importantes para evitar el colapso de las espumas cerámicas durante la calcinación. Una lenta velocidad de calentamiento es necesaria para reducir la velocidad de evolución de los gases y mantener la estructura de poro. Se seleccionó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en principio para evaluar comparativamente el comportamiento de las esponjas poliméricas y observar si la descomposición podía ocurrir en más de una etapa, también se evaluó esta condición de 10 °C/min en la preparación de las espumas cerámicas, encontrándose que a estas condiciones se presentaba colapsamiento de las estructuras. Adicionalmente, se efectuaron estudios a distintas velocidades de calentamiento de 5 y 1 °C/min, siendo esta última la velocidad seleccionada, ya que evita el colapso de las espumas cerámicas durante la etapa de calcinación.

Por otra parte, si bien es cierto que se efectuaron los estudios termogravimétricos de los poliuretanos a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, ello no modifica la temperatura final de descomposición de las esponjas.

El método usado en el presente trabajo, sugiere la aplicación de una velocidad de calentamiento de 1°C/min, favoreciendo así *la formación de un esqueleto carbonáceo poroso*. Este efecto adicionado a la composición del poliuretano “C” probablemente explique por qué la esponja “C” sea la única que permite la síntesis de la espuma cerámica sin colapsamiento después de la calcinación. Por esta razón, esta esponja fue seleccionada

para todas las demás preparaciones. Es importante resaltar, que usualmente las esponjas poliméricas sin aditivos (retardantes de llama) se descomponen generando grandes cantidades de gas durante el proceso de pirólisis. La remoción del esqueleto o plantilla polimérica y el impacto de grandes volúmenes de gas produce defectos y fracturas en las estructuras de las espumas cerámicas las cuales finalmente tienden a colapsar. En el caso de la síntesis con las esponjas “A” y “B”, la calcinación a 400 °C produce fracturas y el colapso de las espumas cerámicas, no pudiéndose obtener las estructuras celulares deseadas, independientemente de la velocidad de calentamiento empleada.

II.3.2.- Preparación de las espumas cerámicas de γ -alúmina

El proceso de preparación de la espuma de γ -alúmina fue efectuado por repetidos ciclos de inmersión y secado de la esponja de poliuretano “C” en la suspensión de la alúmina. Se determinó el efecto de la viscosidad de la suspensión en la resistencia mecánica de las estructuras a un pH de 3,5, evaluándose como condiciones valores de 35, 65 y 130 x 10⁻⁴ Pa.s. La viscosidad adecuada para preparar las suspensiones con la γ -alúmina comercial fue de 65 x 10⁻⁴ Pa.s; para la suspensión preparada con la γ -alúmina sintetizada, fue necesario realizar experiencias adicionales a las ya mencionadas, encontrando como condición óptima el empleo de suspensiones con una viscosidad de 103 x 10⁻⁴ Pa.s. Estos valores de viscosidad obtenidos, al valor de pH indicado, coinciden con trabajos previos sobre métodos de preparación de estructuras cerámicas encontrados en la literatura [3].

El soporte de poliuretano recubierto con el material cerámico fue expuesto a una corriente de aire sintético controladamente, a fin de remover el exceso de suspensión, posteriormente se le efectuó un tratamiento de secado en estufa a 100 °C. Después fueron efectuados 4 ciclos de inmersión- secado.

Las esponjas de poliuretano impregnadas con las suspensiones fueron calcinadas en mufla, empleando un calentamiento lento a una velocidad de 1 °C/min, en un rango de temperaturas entre 25 y 600 °C. Una vez alcanzada la temperatura final, se mantuvo por

un lapso de 6 horas. Esto con el objetivo de evitar el colapso de las estructuras previamente formadas. La Figura 14 muestra una fotografía de una espuma de alúmina cerámica típica, obtenida por la aplicación del método de preparación indicado, empleando la γ - Al_2O_3 sintetizada en el laboratorio.



Figura 14. Fotografía de la espuma cerámica preparada con el poliuretano C y la γ -alúmina sintetizada.

II.3.2.1.- Resistencia mecánica de las espumas cerámicas

Las espumas cerámicas preparadas presentaron resistencias mecánicas (a la ruptura /fractura) del orden de 110 kPa para las muestras elaboradas con la alúmina comercial y 314 kPa para aquellas producidas con la alúmina sintetizada. Aunque este valor es relativamente no muy alto comparado con los valores de resistencia mecánica mencionados en la literatura [11,13,46] para esponjas cerámicas de otros materiales, se puede afirmar que los materiales obtenidos fueron calcinados a temperaturas comparativamente bajas, permitiendo preparar espumas cuya única composición es alúmina en la fase gamma, la cual es interesante desde el punto de vista de sus aplicaciones en catálisis y en fenómenos de adsorción. En ese sentido, se tiene que Han et al. [2,46] han publicado la preparación de espumas de α -alúminas cuyas resistencias mecánicas se encontraron entre 275 kPa y

1.3 Mpa y áreas superficiales que no exceden los $3,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, lo cual desde el punto de vista para su uso como catalizadores y adsorbentes, serían materiales poco utilitarios.

II.3.2.2.- Propiedades texturales de las espumas cerámicas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Las propiedades cristalinas de las alúminas de partida empleadas en la preparación de las esponjas cerámicas son mostradas en los patrones de difracción de las figuras 15(a) y 15(c). Como puede observarse, estas alúminas presentan varias señales con espaciamentos de 0,239, 0,197 y 0,139 nm, correspondientes respectivamente a los planos de reflexión d_{311} , d_{400} , d_{440} de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]. No obstante, se observa que la intensidad de los picos de difracción decrece al pasar del precursor de origen comercial ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a las espumas cerámicas (Figura 15(d)). Esto puede ser atribuido a que el tratamiento de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en medio ácido genera a que se forme nuevamente la fase boehmita, la cual por efectos de temperatura (secado y calcinación) se transformará en fase gamma, afectando de este modo su cristalinidad [6,7].

El difractograma obtenido para la alúmina sintetizada (Figura 15 b) presenta un ensanchamiento en los picos de difracción. Este ensanchamiento pudiera ser atribuido a diferencias en el tamaño de las partículas y/o la baja cristalinidad de los sólidos preparados, ya que todas las medidas se realizaron en condiciones experimentales similares.

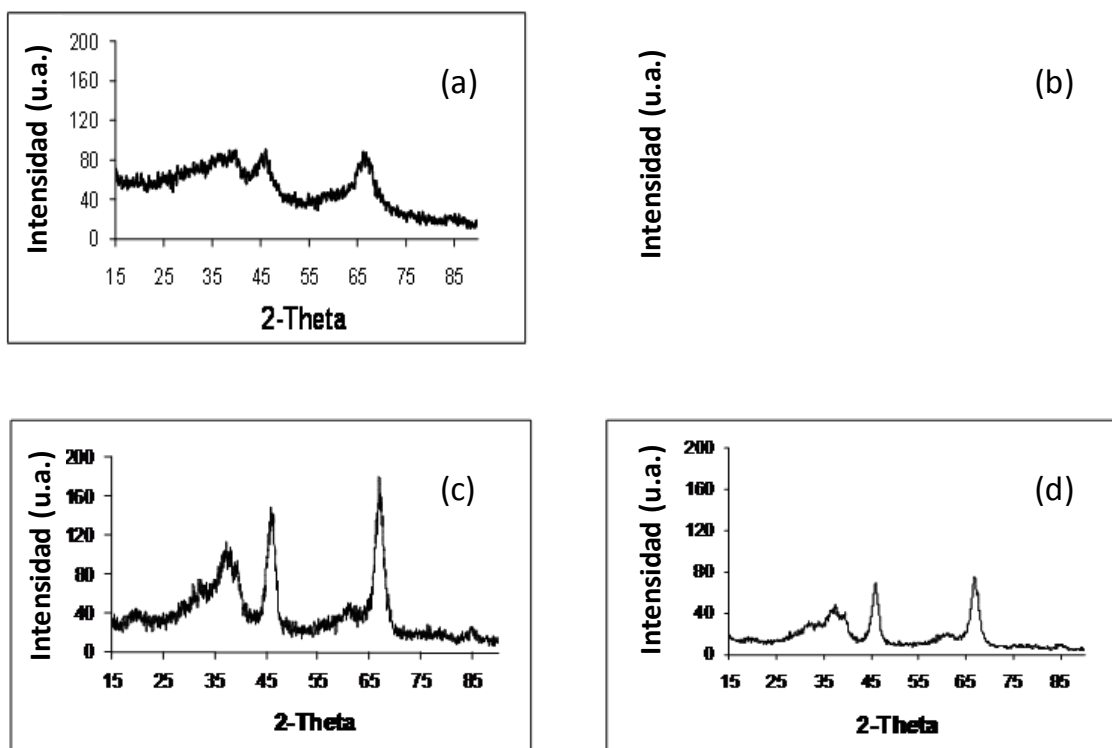


Figura 15. Patrones de difracción obtenidos para a) alúmina sintetizada, b) espuma cerámica preparada con alúmina sintetizada c) alúmina comercial, d) espuma cerámica preparada con alúmina comercial.

Las Figuras 16 y 17 muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno para las alúminas comercial y sintetizada y para las espumas cerámicas preparadas con estos precursores, respectivamente. Las isotermas obtenidas para todas las alúminas muestran una marcada histéresis a $P/P_0 > 0,4$ indicando que son del tipo IV según la clasificación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [17], las cuales son características de materiales mesoporosos. La distribución del tamaño de poros fue calculada de las isotermas de fisisorción de nitrógeno, empleando el método BJH. En las Figuras 17b, 17d, 18b, y 18d se muestran respectivamente, las distribuciones de tamaño de poro para las alúminas ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) comercial y sintetizadas, así como para las espumas cerámicas obtenidas de las mismas

alúminas. Los resultados obtenidos son similares en ambos casos, y las espumas cerámicas muestran distribuciones y anchos de poros parecidos a sus precursores. La alúmina comercial muestra una distribución centrada a 7,8 nm, mientras que la espuma preparada del material comercial muestra un máximo alrededor del mismo valor, pero con un diámetro de poro un poco más alto. La alúmina sintetizada y su espuma preparada, muestran una distribución bimodal con un máximo de baja intensidad alrededor de 6,5 nm y un segundo máximo de alta intensidad alrededor de 9,8 nm. Este fenómeno se encuentra en concordancia con lo observado por difracción de rayos X y puede ser explicado de acuerdo con lo mencionado en la sección II.3.2.2.

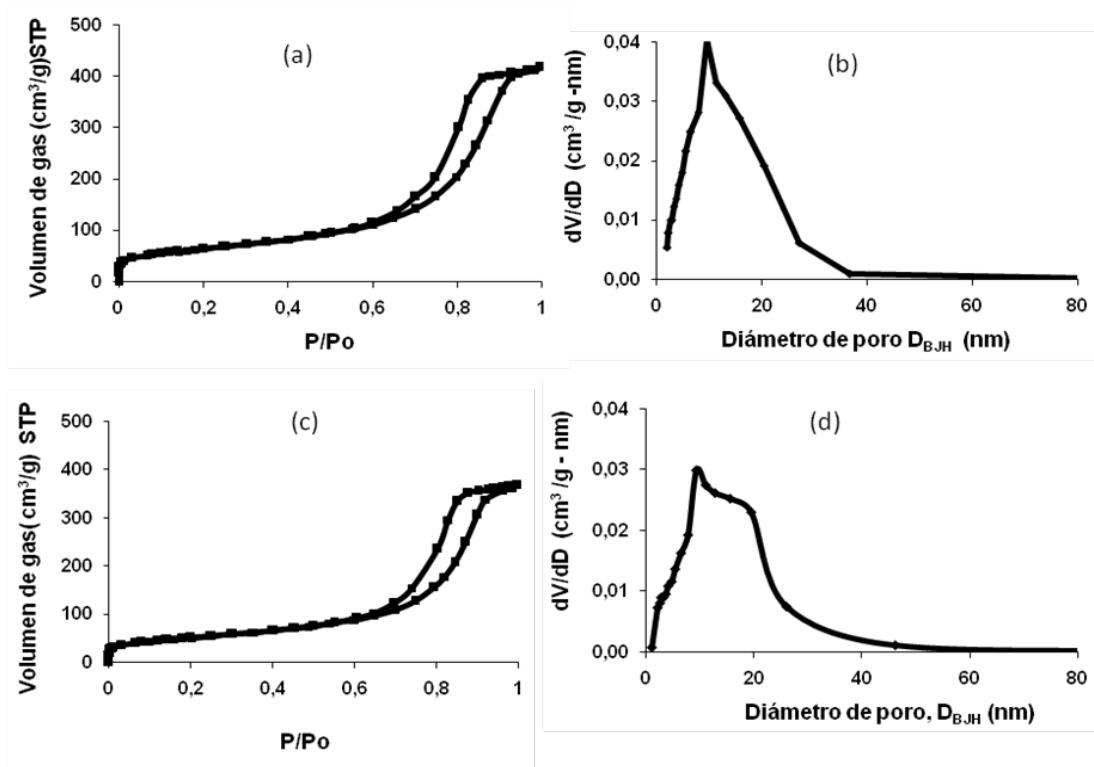


Figura 16. Isothermas de adsorción de N₂ y distribución de tamaño de poro para la alúmina comercial (a),(b) y la espuma cerámica preparada con la alúmina comercial (c),(d).

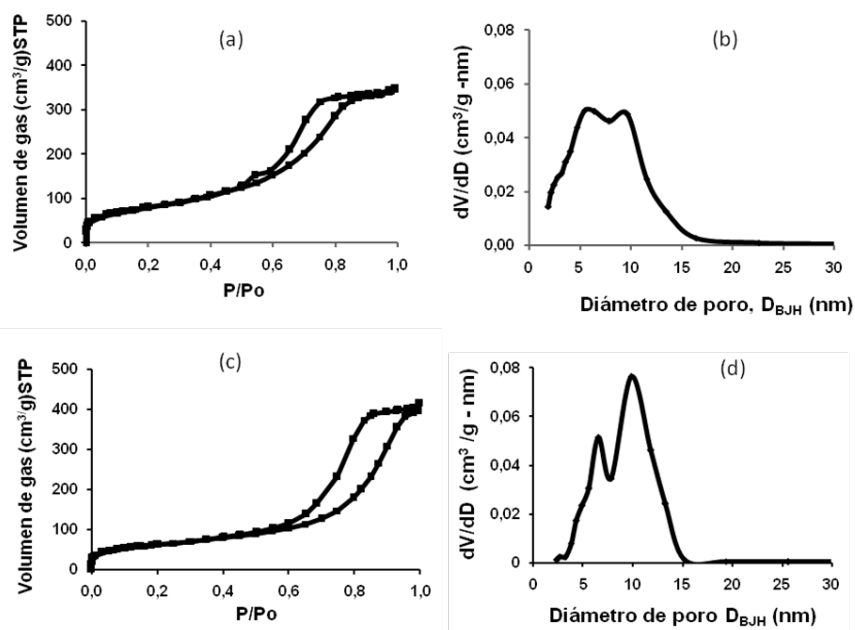


Figura 17. Isotermas de adsorción de N_2 y distribución de tamaño de poro para la alúmina sintetizada (a),(b) y la espuma cerámica preparada con la alúmina sintetizada (c),(d).

A continuación en la Tabla 2 se resume la caracterización textural de los sólidos preparados. En este sentido se presentan, el área superficial BET, volumen de poro total, obtenido de la isoterma de fisisorción a una presión relativa de 0,99 y el radio medio de poro calculado por el método BJH.

Tabla 2. Propiedades texturales de las alúminas de partida y las esponjas cerámicas

Muestra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{por} ($cm^3 g^{-1}$)	D_p (nm)
$\gamma-Al_2O_3$ Comercial	222	0,64	7,8
$\gamma-Al_2O_3$ Sintetizada	291	0,53	7,6
Espuma cerámica ($\gamma-Al_2O_3$ comercial)	178	0,57	10,1
Espuma cerámica ($\gamma-Al_2O_3$ sintetizada)	179	0,48	9,8

S_{BET} : Area superficial(BET), V_{por} : volumen de poro, D_p : Diámetro de poro(DBJH) (nm)

Como puede observarse en la *Tabla 2*, tanto las alúminas de partida como las espumas cerámicas preparadas poseen alta área superficial y diámetros de poro en el orden de los mesoporos, adicionalmente fue calculado el volumen de microporos y se encontró que es relativamente bajo ($<0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$), para todos los casos [17].

II.3.2.3.- Medidas de porosidad de las espumas cerámicas.

Las espumas de γ -alúmina se caracterizaron físicamente en términos de densidad, a partir de sus dimensiones geométricas y masa, porosidad y permeabilidad.

Considerando la porosidad como la fracción total del sólido que está ocupada por poros, se puede definir el % de porosidad = al % de huecos. En este sentido es importante distinguir entre la porosidad abierta y la porosidad total. Esta última esta constituida por la fracción de poros interconectados con el exterior, su determinación es posible mediante un procedimiento experimental en el cual se calcula la porosidad *accesible al agua*, y se define como el cociente, habitualmente expresado en porcentaje, del volumen de poros accesible al agua respecto al volumen aparente de la probeta.

La porosidad de los productos finales se calculó entonces sobre la base de los valores de volumen y peso, mediante la siguiente ecuación [47]:

$$\text{Porosidad} = (\rho_r - \rho_b) / \rho_r \quad (\text{Ec.4})$$

Donde ρ_r y ρ_b son las densidades real y en la probeta respectivamente. Para estructuras cilíndricas (morfología de las esponjas cerámicas), ρ_b es simplemente calculada de su peso y volumen geométrico, la porosidad promedio de las espumas de γ -alúmina fue del 67 %. Para efectuar los cálculos de porosidad se asumió que la porosidad total coincide con la porosidad abierta, es decir todos los poros de la muestra son accesibles al agua y por consiguiente la muestra está saturada.

II.3.2.4.- Morfologías de las esponjas cerámicas de γ -alúmina

La Figura 18 (a) muestra una micrografía (MEB) de la esponja de poliuretano “C”, y (b) la correspondiente espuma cerámica obtenida a partir de la γ -alúmina sintetizada

En la Figura 18 (b) puede apreciarse que el material preparado por esta metodología presenta una estructura regular de macroporos (entre 0,3 y 0,5 mm) y canales sobre su superficie. Por otra parte queda demostrado en ambas micrografías el efecto plantilla que posee las esponjas de poliuretano en la preparación del material cerámico.

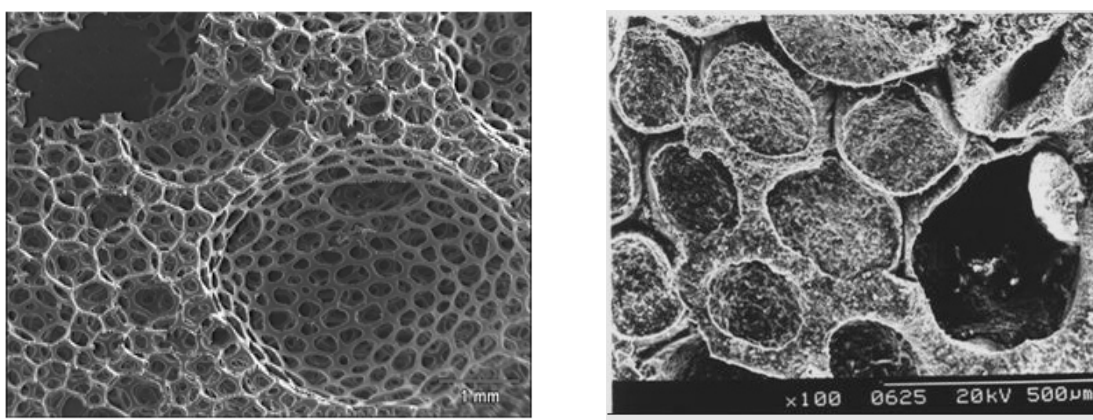


Figura 18. Esponja de poliuretano (a), espuma de γ -alúmina (b).

Los resultados mostrados en el presente estudio, demuestran la factibilidad de producir espumas cerámicas de γ -alúmina con alta área superficial y porosidad, las cuales muestran a su vez una adecuada resistencia mecánica lo que permitiría tener aplicaciones industriales. En consecuencia, estos materiales pudieran ser de potencial interés en las áreas de adsorción y catálisis [48].

II.3.2.5.- Estudio de la caída de presión de las espumas de γ -alúmina

Una de las principales razones de crear estructuras de γ -alúmina es buscar reducir la resistencia al flujo que pasa a través de los sólidos, debido a que esto pudiera generar

importantes reducciones en los costos de operación, por ello se realizó un estudio comparativo de la caída de presión entre una espuma cerámica y el polvo de γ -alúmina.

En la *Figura 19*, se presenta un estudio de la caída de presión, de los lechos preparados con alúmina en polvo y las espumas cerámicas sintetizadas en función de la velocidad superficial.

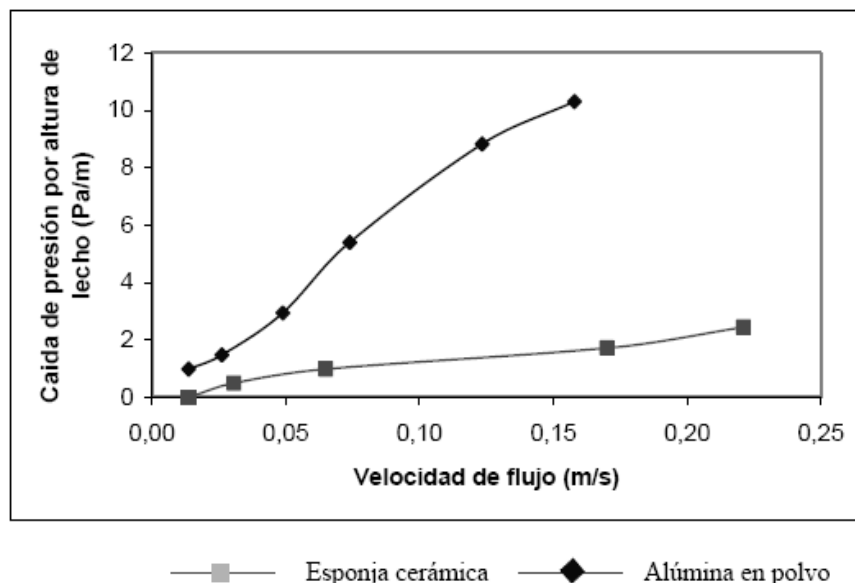


Figura 19. Caída de presión del lecho (Pa/m) en función de la velocidad superficial del aire (m/s).

Puede observarse en la Figura anterior que para ambos sistemas, la caída de presión aumenta a medida que el flujo se incrementa, al comparar los resultados se puede establecer que el sistema de la espuma cerámica ofrece una menor resistencia al flujo para el rango de caudales utilizados, dado que su caída de presión presenta una tendencia menos pronunciada. Estas diferencias son atribuibles a que las partículas de la alúmina en polvo se mantienen compactas ofreciendo resistencia al paso del fluido, la fracción de vacío es menor que la presentada en la espuma cerámica. Por otra parte, la estructura cerámica posee

canales abiertos interconectados entre sí que permiten el paso del fluido, por lo cual se generan menores pérdidas de presión en el sistema.

A objeto de comparación, se realizaron experiencias haciendo pasar aguas a través de las espumas cerámicas, observando los resultados mostrados en la *Figura 20*.

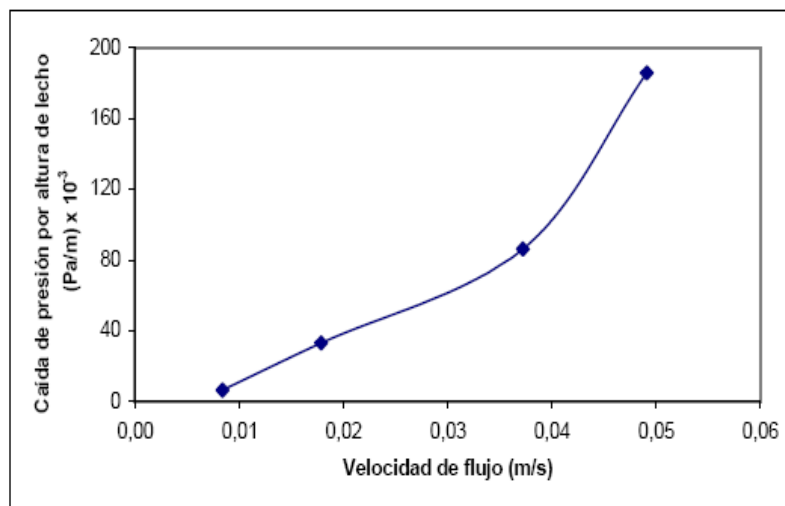


Figura 20. Caída de presión por altura del lecho para la espuma de alúmina versus la velocidad del flujo de agua.

En la *Figura 20*, se puede apreciar a medida que aumenta la velocidad de flujo se presenta un incremento de las pérdidas de presión en el sistema, alcanzando valores de hasta 2×10^{-5} Pa/m de empaque. En cuanto a la caída de presión evaluada para el sistema de lecho en polvo, no se pudieron determinar debido a que sobrepasaron los límites del manómetro diseñado para la experimentación (a pesar de utilizar mercurio como fluido manométrico). Tomando en cuenta los resultados obtenidos se puede inferir que las pérdidas de presión ofrecidas por el sistema de la espuma cerámica son mas bajas, representando menos del 1 % de las mostradas por el lecho en polvo.

II.3.3. Preparación de las alúminas modificadas con surfactante (AMS)

II.3.3.1.- Estudio por espectroscopia infrarroja (FTIR)

El presente estudio se realizó con la finalidad de confirmar la adsorción de las moléculas de SDS sobre la superficie de los sólidos objeto de estudio.

En la Figura 21 se muestra un espectro IR del SDS, a fin de identificar las señales correspondientes a los principales grupos funcionales que conforman la molécula del surfactante.

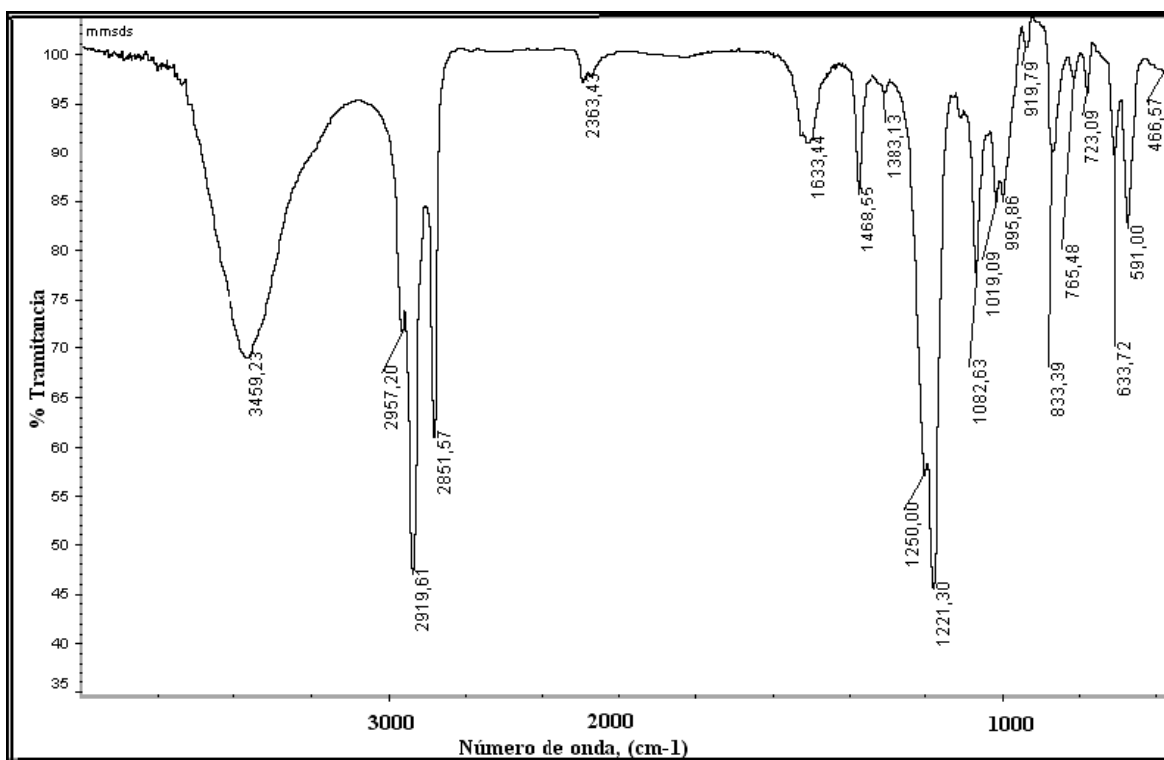


Figura 21. Espectro FTIR del surfactante SDS.

En el espectro IR de la Figura 21 se pueden observar señales características de los grupos $C-H$ en la región ubicada entre $3000-1200\text{ cm}^{-1}$, los cuales corresponden a las vibraciones de tensión (ν) y deformación (δ), simétricas y antisimétricas. Las vibraciones de tensión se encuentran en el rango comprendido entre $2850-2960\text{ cm}^{-1}$, la señal ubicada a 2957 cm^{-1} puede ser atribuida a las vibraciones antisimétricas (ν_{as}) de los grupos $C-H$. Según lo publicado en la literatura [49], las bandas de absorción (ν) de los grupos $-CH_2-$ son

frecuentemente observadas en el rango de 2800 a 2962 cm^{-1} , en la Figura 21 estas señales son observadas a 2920 y 2852 cm^{-1} , y se corresponden con las vibraciones de tensión simétricas y antisimétricas de los grupos metilénicos; la señal identificada a 2957 cm^{-1} es atribuida a los grupos $-\text{CH}_3$.

Las señales (ν_{as}) correspondientes a los grupos $-\text{SO}_3^-$ de la molécula de SDS, pueden ubicarse en dos regiones, la primera en el rango de 1415 a 1380 cm^{-1} y la segunda entre 1200 - 1185 cm^{-1} . En la Figura 21 estas señales son observadas como una banda muy pronunciada a 1221 cm^{-1} y otra a 1383 cm^{-1} .

Al igual que en el caso anterior, en la Figura 22 se presenta el espectro IR de la alúmina comercial sin modificar.

Cómo puede observarse en la Figura 22, el espectro FTIR muestra diferentes bandas de absorción. Las señales observadas alrededor de 3472 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión (ν) de los grupos OH, mientras que las señales alrededor de 1630 cm^{-1} corresponden al modo de vibración de flexión (δ) de los grupos OH indicando en ambos casos la presencia de humedad en el sólido[49].

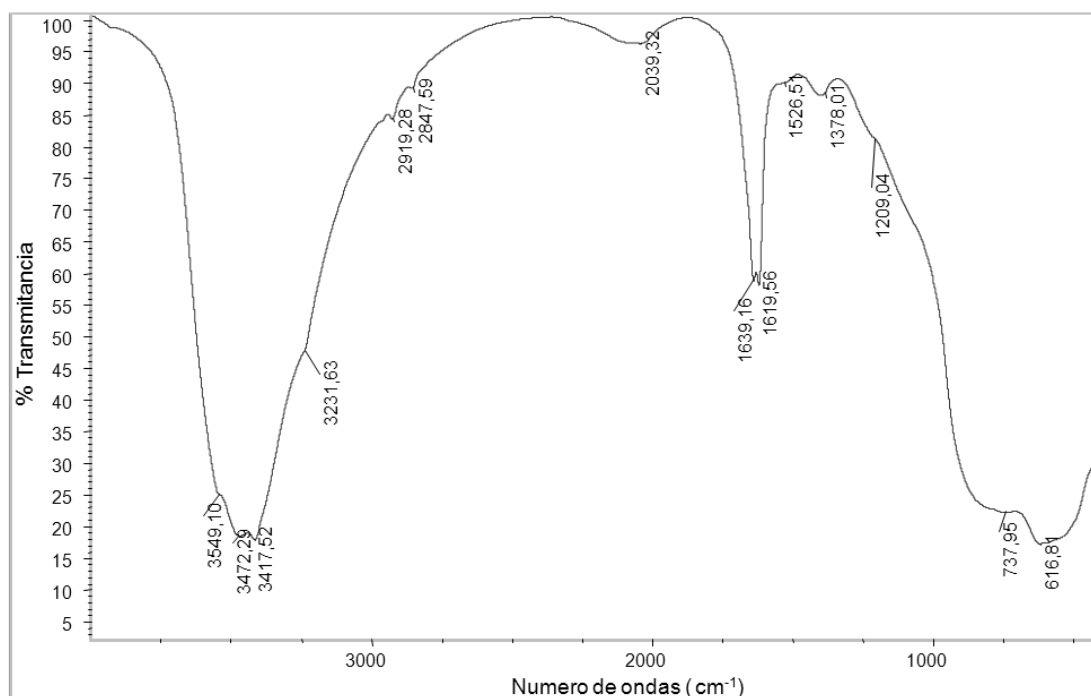


Figura 22. Espectro de infrarrojo de la alúmina comercial.

Las señales observadas alrededor de 1378 cm^{-1} y 1070 cm^{-1} se atribuyen las vibraciones $\delta(\text{Al-OH})$, la intensa banda a 616 y 737 cm^{-1} , son atribuibles a las vibraciones de tensión $\nu(\text{Al-O})$ y la banda de absorción que se extiende entre los $800\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones de los iones de aluminio tetra-coordinados [1,49].

La Figura 23 muestra los espectros de infrarrojo de las alúminas comerciales modificadas con diferentes concentraciones de surfactante (SDS), las concentraciones analizadas fueron: **C2** ($0,203 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$), **C4** ($0,608 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$), **C6** ($5,17 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$) y **C8** ($13,9 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$).

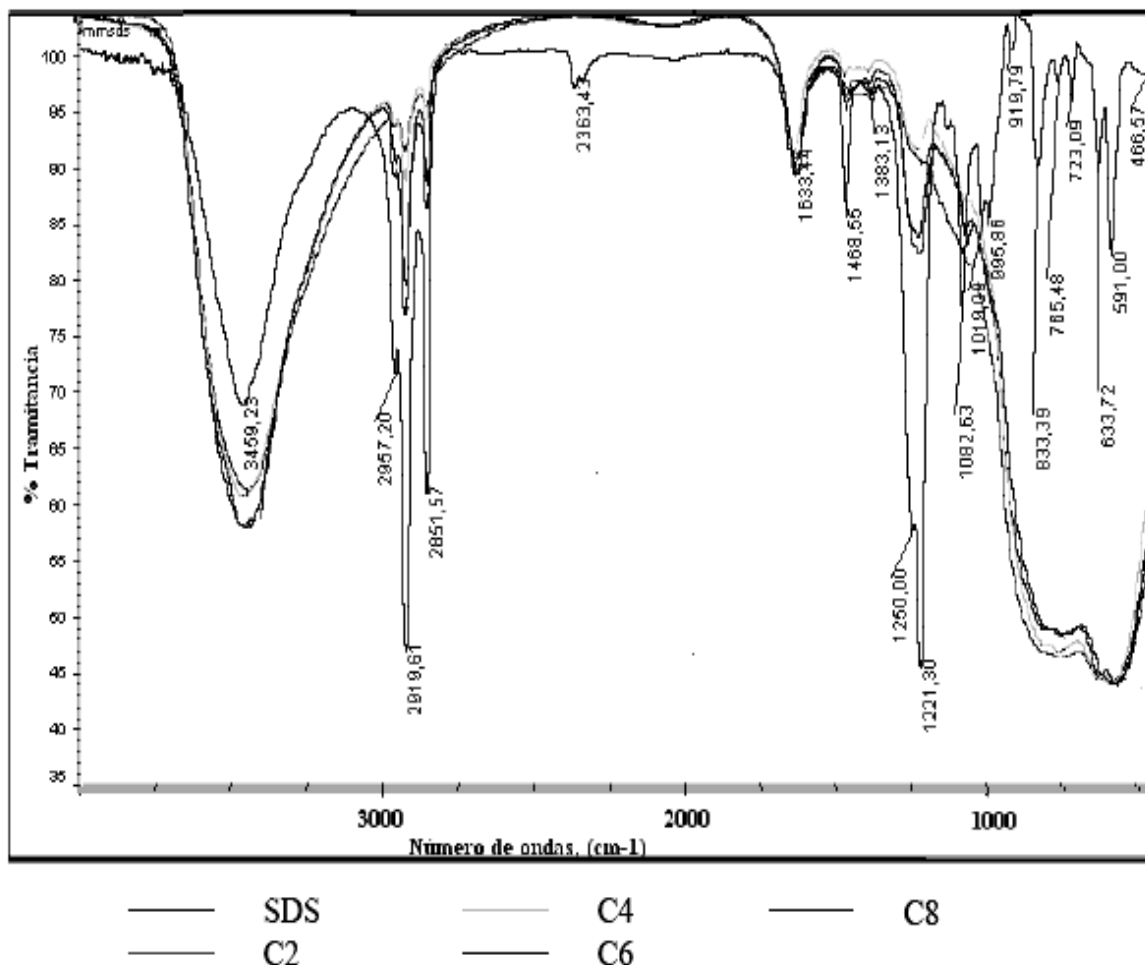


Figura 23. Espectro de infrarrojo de la alúmina comercial modificada con diferentes concentraciones de SDS.

Como puede apreciarse en la *Figura 23*, existen fuertes diferencias en los espectros IR correspondientes a la alúmina sin modificar y las modificada con SDS. Como se mencionó anteriormente, en el rango de $2800\text{-}2962\text{ cm}^{-1}$ son frecuentemente observadas las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de tensiones simétricas y antisimétricas de los grupos metilenos de las moléculas de surfactante. Se puede observar en la gráfica que la intensidad de los picos para este rango de frecuencia se va incrementando a medida que se aumenta la concentración de surfactante; con respecto a la región entre $2965\text{-}2957\text{ cm}^{-1}$, indicativa de la presencia de grupos metilos, se observa la misma tendencia de aumento con el incremento de surfactante en el medio, finalmente se presentan las señales asociadas a los grupos $\text{-SO}_3\text{-}$ que se encuentran ubicadas a $1224\text{-}1214\text{ cm}^{-1}$ [49]. Al comparar las bandas de absorción para el SDS sin coordinar y las alúminas modificadas (AMS), ubicadas en el intervalo $1224\text{-}1214\text{ cm}^{-1}$ y $2965\text{-}2957\text{ cm}^{-1}$, se observa una disminución en las intensidades de las señales, esto pareciera indicar que efectivamente, el surfactante SDS se encuentra adsorbido sobre la superficie de la γ -alúmina.

A fin de verificar la presencia del surfactante en las alúminas sintetizadas, se realizó un estudio por espectroscopía IR similar al descrito anteriormente el cual se presenta en la *Figura 24*.

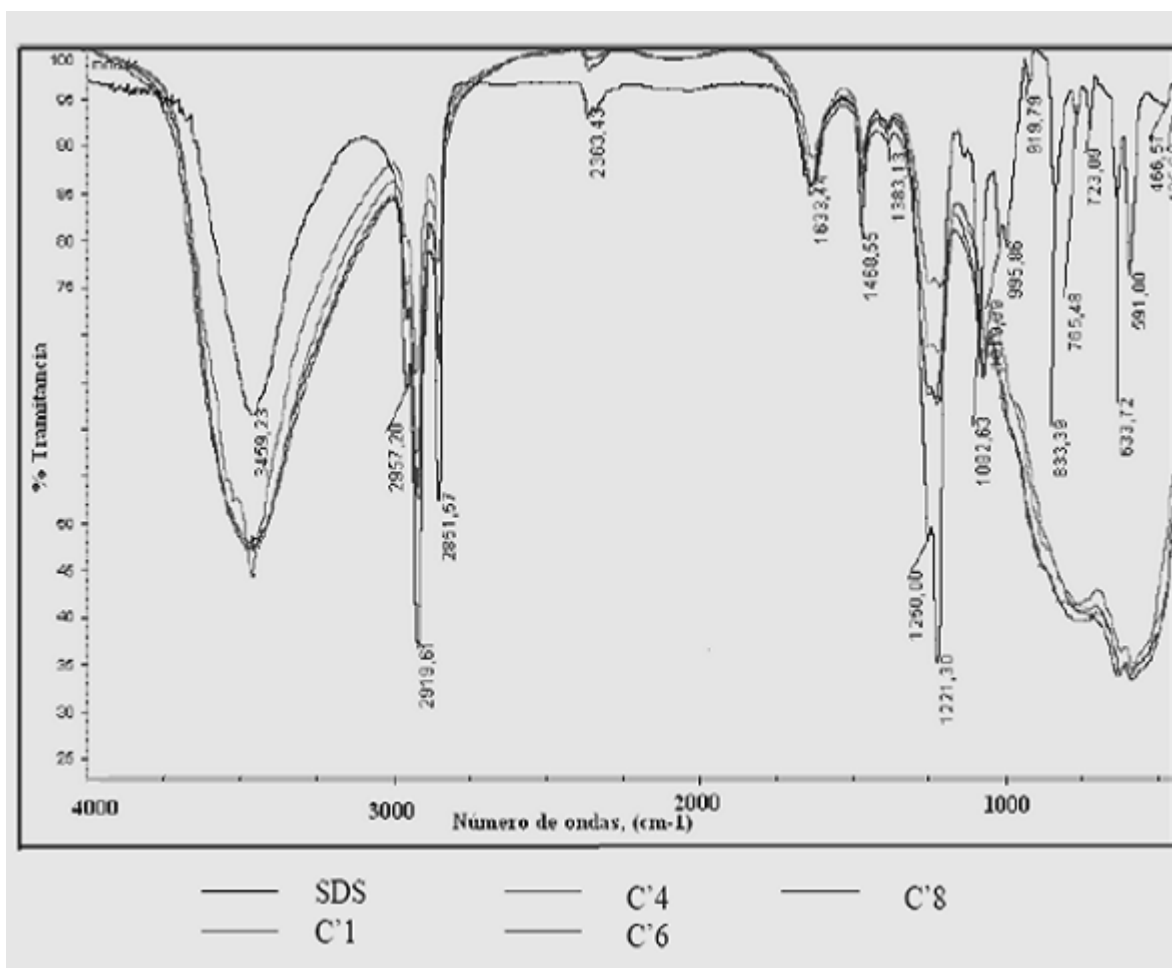


Figura 24. Espectro de infrarrojo de la alúmina sintetizada modificada.

En la *Figura 24* es observada una tendencia similar a la presentada en la *Figura 23*, esto indica que el surfactante también fue adsorbido sobre ésta alúmina.

II.3.3.2. Estudios de adsorción del (SDS) sobre las alúminas modificadas con surfactante

II.3.3.2.1.- Estudios de equilibrio para la adsorción del surfactante SDS sobre la alúmina comercial.

Los estudios de adsorción presentados a continuación permitieron encontrar las condiciones para preparar las AMS. En este sentido, se construyó la isoterma de adsorción a fin de

observar la naturaleza del equilibrio de distribución del SDS sobre la superficie de las alúminas. En general, en estos casos, la isoterma de adsorción es dividida en cuatro regiones características, tal y como se realiza en la gráfica de la Figura 25, donde se aprecia la adsorción del SDS sobre la alúmina comercial.

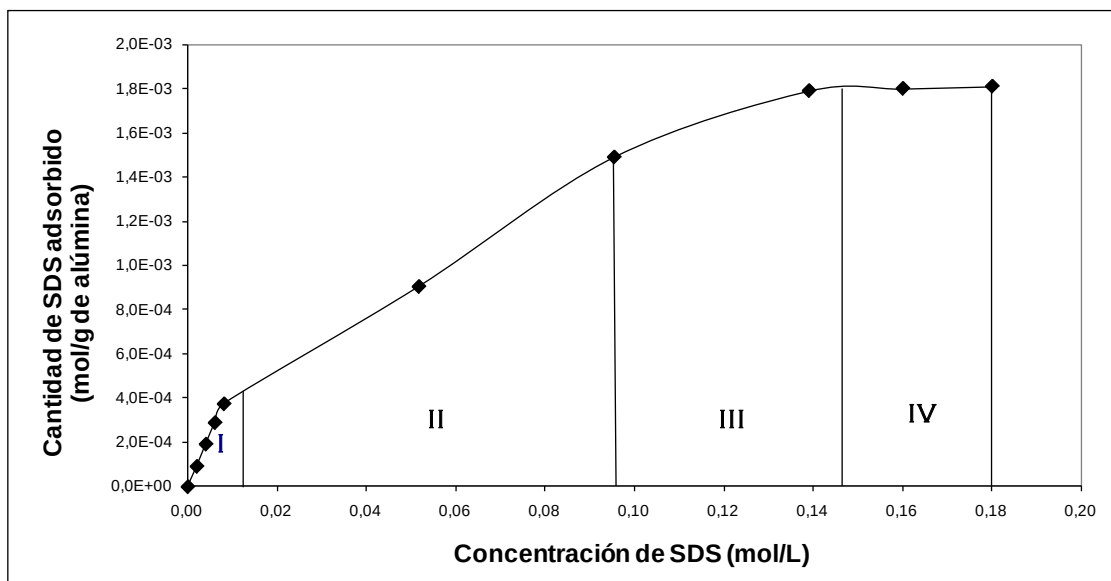


Figura 25. Isoterma de adsorción de SDS sobre la alúmina comercial

Las 4 regiones observadas, corresponden a los cambios de pendiente en la isoterma de adsorción [7,35,36]. La *región I* ocurre a muy baja concentración de equilibrio, desde 0 a $6,08 \times 10^{-3}$ mol/L de SDS, en la cual la adsorción del surfactante se lleva a cabo en puntos aislados sobre la superficie sólido, la transición de la *región I a la II* es identificada por un cambio brusco de pendiente, indicando la concentración a la cual se forman hemimicelas o admicelas. La transición de la *región II a la III* fue encontrada a concentraciones de equilibrio entre $5,17 \times 10^{-2}$ y $13,9 \times 10^{-2}$ mol/L de SDS, en esta región las moléculas de SDS cubren la totalidad de la superficie de la alúmina constituyendo la monocapa [7, 35,36].

Similarmente, La transición de la *región III a la IV* se lleva a cabo a concentraciones de SDS entre $14,1 \times 10^{-2}$ y $16,0 \times 10^{-2}$ mol/L, es aquí donde se obtiene la mayor capacidad de adsorción sobre la superficie de la alúmina, debido a que se puede formar la estructura de bicapa de moléculas de surfactante sobre toda la superficie del sólido [7,35,36].

Generalmente, la transición de la región III a la IV ocurre cerca de la *concentración micelar crítica* (CMC). La CMC del SDS es de $81,0 \times 10^{-2}$ mol/L.

La adsorción del surfactante sobre la superficie de la alúmina puede ser explicada por la isoterma de Langmuir [50,51]:

$$S = \frac{K_L S_m C}{1 + K_L C} \quad (\text{Ec.5})$$

Donde S es la cantidad adsorbida sobre el sólido en el equilibrio (mmol/g), C es la concentración de surfactante en el equilibrio (mmol/L), S_m es la capacidad de adsorción o máxima adsorción (mmol/g), y K_L el denominado coeficiente de Langmuir (L/mmol), el cual depende de la naturaleza del adsorbato, adsorbente y la temperatura. La ecuación 4 (Ec.4), puede ser escrita en su forma lineal de la siguiente manera:

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{K_L S_m} + \frac{C}{S_m} \quad (\text{Ec.6})$$

La isoterma de Langmuir correspondiente a la adsorción del SDS sobre la alúmina comercial es presentada en la Figura 26. El coeficiente de Langmuir y el de correlación fueron calculados a partir de la gráfica de la Figura 26 y son mostrados más adelante en la Tabla 3.

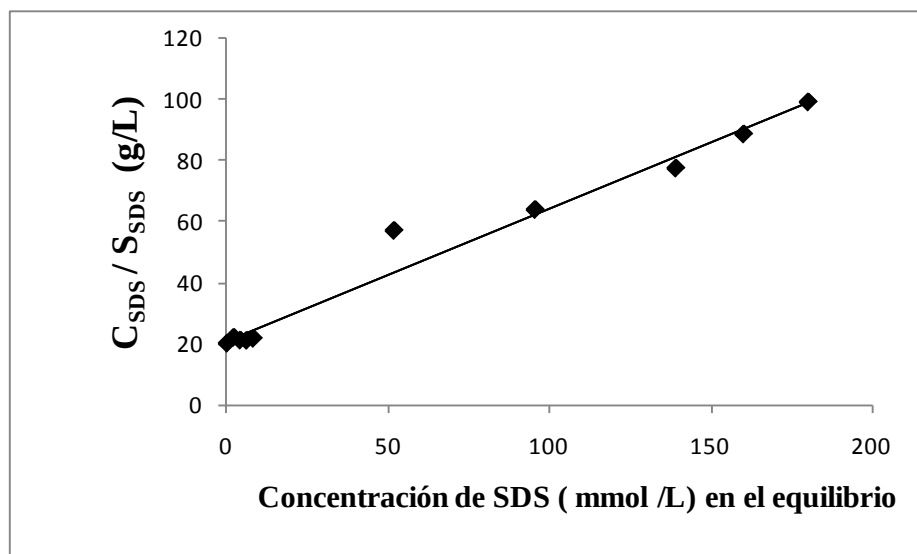


Figura 26. Isoterma de Langmuir para el SDS adsorbido sobre la alúmina comercial

Tabla 3. Valores de los diferentes parámetros obtenidos de la isoterma de Langmuir para las alúmina comercial y sintetizada.

	S_m (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2
Alúmina comercial	1,85	0,0365	0,98

K_L el denominado coeficiente de Langmuir
 S_m es la capacidad de adsorción

II.3.3.4. Estudios de Equilibrio para la adsorción de surfactante sobre la alúmina sintetizada.

En la *Figura 27* se muestran los estudios de adsorción que permitieron encontrar las condiciones necesarias para preparar las AMS, empleando la alúmina sintetizada.

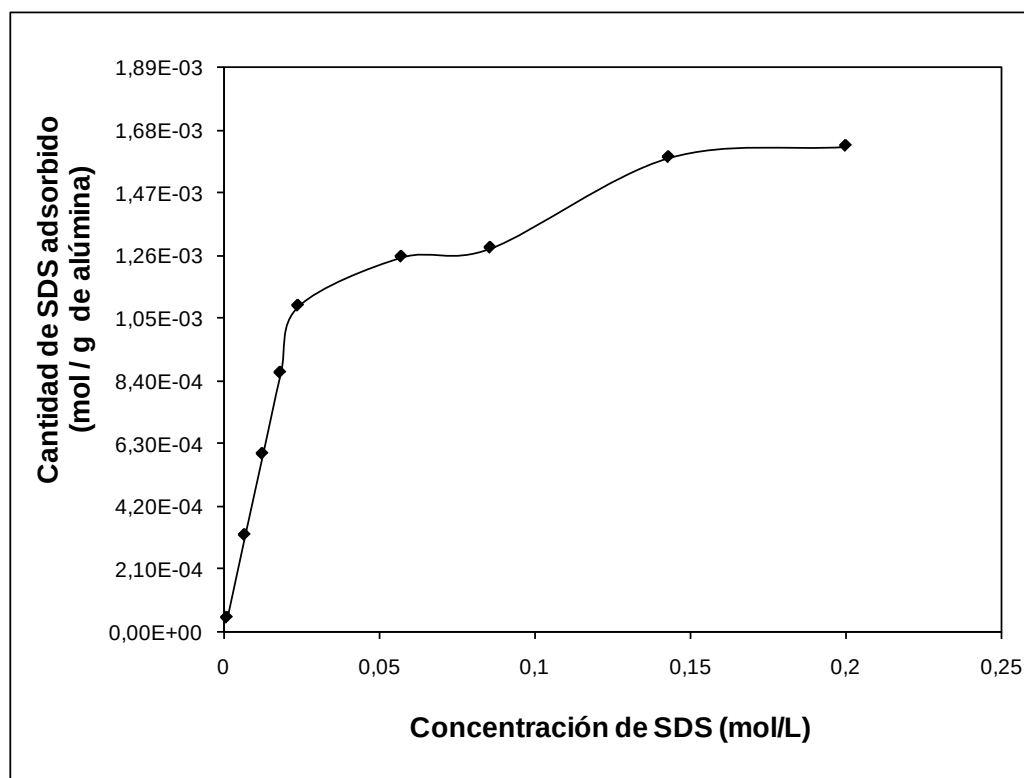


Figura 27. Isotherma de adsorción de SDS sobre alúmina sintetizada.

En la *Figura 27* pueden apreciarse las cuatro regiones características de la adsorción del surfactante sobre la alúmina. La isoterma de Langmuir correspondiente a la adsorción del SDS sobre la alúmina sintetizada se muestra en la *Figura 28*. El coeficiente de Langmuir y el de correlación, fueron calculados a partir de la gráfica de la *Figura 28* y son mostrados más adelante en la *Tabla 4*.

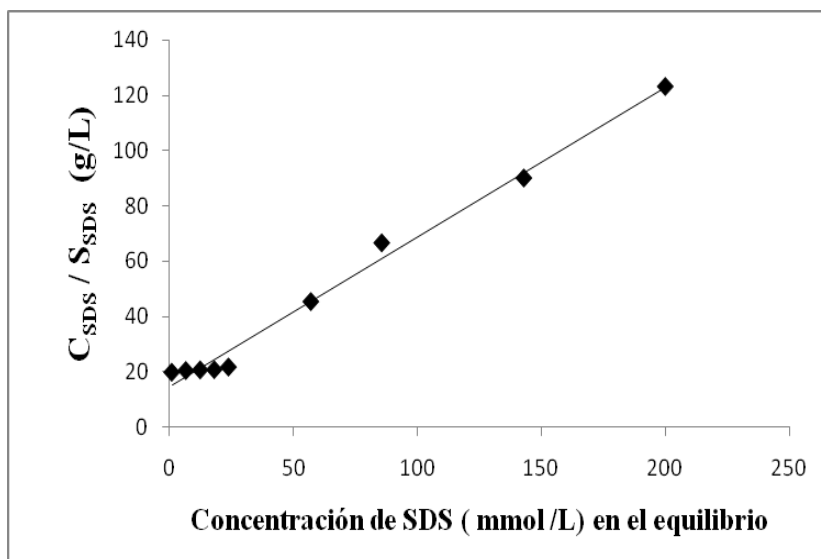


Figura 28. Isoterma de Langmuir para el SDS adsorbido sobre la alúmina sintetizada.

Tabla 4. Valores de los diferentes parámetros obtenidos de las isotermas de Langmuir para la alúmina sintetizada.

	S_m (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2
Alúmina sintetizada	2,31	0,0204	0,99

K_L el denominado coeficiente de Langmuir

S_m es la capacidad de adsorción

En la *Tabla 4* puede observarse que la alúmina sintetizada, posee mayor capacidad de adsorción de moléculas de SDS que la γ - alúmina de origen comercial (*Tabla 3*), esto pudiera ser atribuido al menor tamaño de partículas y/o a la mayor área superficial de éste sólido, lo cual favorecería una mayor disponibilidad de sitios para la adsorción (ver *Tabla 2*, pág 164).

II.3.3.5.- Estudio del efecto del pH

En la Figura 29 se muestra el comportamiento de la adsorción del SDS sobre la alúmina en un intervalo de pH de 1,0 a 10,0. Puede apreciarse que para ambas alúminas, comercial y sintetizada, el pH afecta significativamente la adsorción del SDS, observándose una reducción de la cantidad de SDS adsorbida a medida que se incrementan los valores del mismo. La gráfica de la Figura 29, específica que la mayor adsorción es lograda a bajos pH. El efecto de la variación de la adsorción del SDS con respecto al pH puede ser explicado de la manera siguiente:

En un sistema alúmina/agua, los grupos OH que se encuentran en la superficie del sólido pueden actuar como ácidos o bases dependiendo del pH de la solución. La tendencia observada en la curva de la Figura 29, es fuertemente influenciada por las interacciones coulómbicas entre la superficie del sólido cargada positivamente y los grupos funcionales de las moléculas de surfactantes, con carga opuesta (SDS). Es decir, a medida que aumenta el pH y la carga de la superficie del sólido cambia de positiva a negativa, se repelen las moléculas de iones de surfactante, el cual es aniónico, disminuyendo de esta manera su adsorción sobre la alúmina [35,36].

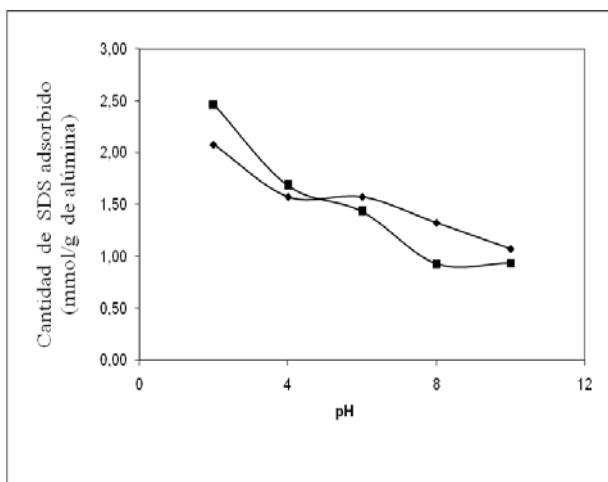


Figura 29. Efecto de la variación de pH sobre la adsorción del SDS en las γ -alúminas comercial y sintetizada.

II.3.4.- Adsorción de fenoles en aguas empleando las alúminas modificadas con surfactantes (AMS)

Se ha demostrado en la literatura [16,36], que los fenoles no se adsorben significativamente sobre la superficie de la alúmina, pero cuando estos sólidos son funcionalizados o “modificados” con moléculas de surfactantes, pueden adsorber altas concentraciones de compuestos orgánicos que poseen baja solubilidad en agua. En este sentido en la Figura 30, se muestran los resultados de la adsorción de fenoles sobre γ alúmina (comercial y sintetizada) empleando como condiciones un reactor dinámico, un pH de 4,2 y 2,5 g de alúmina como cantidad de adsorbente, tal y como fue mencionado anteriormente en la sección experimental II.2.4.

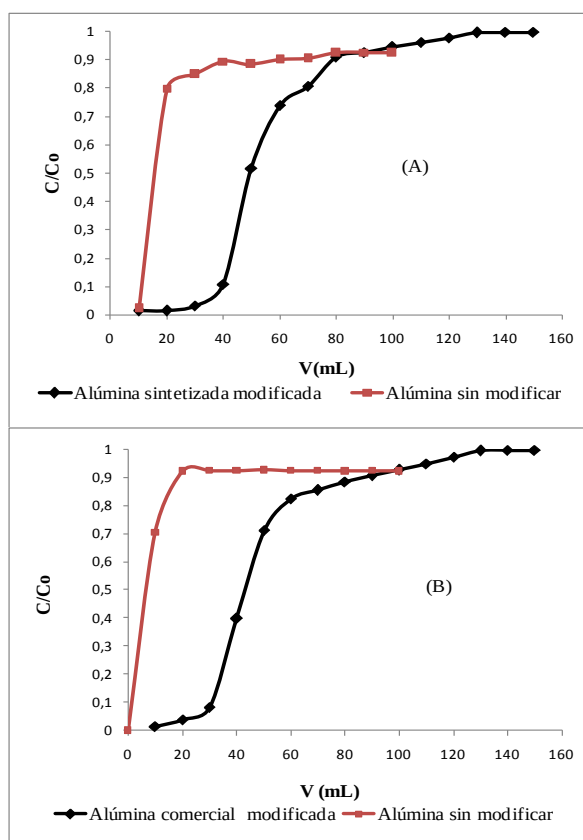


Figura 30. Curva de la fracción de fenol $[C/C_0]$ adsorbida sobre las alúminas modificadas y sin modificar (normalizada en función de la concentración inicial ($[Co] = 10$ ppm) versus el volumen de agua contaminada.

En la gráfica de la *Figura 30* (A y B) se puede apreciar la fracción de concentración $[C/Co]$ de fenol que queda en la solución después de haber realizado el tratamiento de las aguas en estudio con el adsorbente AMS. En la gráfica se puede apreciar que para ambos sistemas, las alúminas modificadas con SDS, remueven un porcentaje de fenoles superior al 90% para los primeros 30 mL de agua tratada ($[fenol]=10$ ppm), mientras que las alúminas sin modificar eliminan sólo el 30 % de los fenoles en los primeros 10 mL de agua suministrada al reactor.

Adicionalmente, la gráfica representada indica que las alúminas comercial y sintetizada sin modificar, tienden a saturarse más rápidamente que las AMS.

Este comportamiento está en concordancia con lo mencionado en la literatura [16, 35 ,36], referente a que la modificación de la superficie de la alúmina con moléculas de SDS mejora su capacidad de adsorción hacia las moléculas de fenoles, las cuales pueden quedar atrapadas en la estructura de la bicapa formada por el surfactante (SDS) sobre la superficie de la alúmina.

A continuación se presentan en la *Figura 31*, los resultados de la adsorción de fenoles empleando un reactor de flujo dinámico y como material adsorbente una *espuma de γ -alúmina* preparada en el laboratorio mediante la metodología planteada en la sección II.3.2. (*Figura 31*). Para ello se utilizó la γ -alúmina sintetizada y al igual que el caso anterior, en el estudio se emplearon materiales sin modificar y modificados con SDS a fin de determinar las diferencias en la eficiencia de remoción de los fenoles.

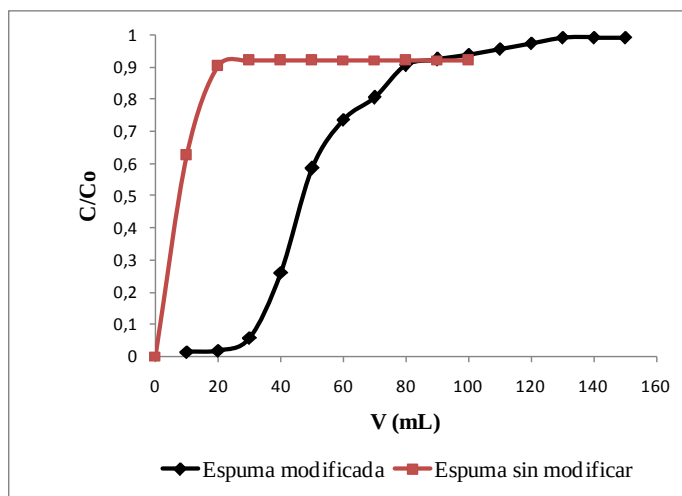


Figura 31. Curva de la fracción de concentración fenoles $[C/Co]$ adsorbidos sobre las espumas cerámicas modificadas y sin modificar (normalizada en función de la concentración inicial Co) versus el volumen de agua contaminada.

Los resultados mostrados en la *Figura 31* indican que la esponja cerámica sin modificar removió el 37% del fenol a bajos volúmenes de agua tratada, para luego llegar a la saturación del material. A diferencia de ello, la esponja modificada presenta una remoción cercana al 100 % para los primeros volúmenes tratados; a partir de 30 mL se observa una disminución de la eficiencia de remoción hasta la saturación.

En la *Tabla 5* se presentan los resultados de las capacidades de adsorción de los sólidos, calculados para cada sistema. Como puede observarse, las funcionalización de las alúminas logra mejorar hasta 5 veces su capacidad de adsorción hacia estos compuestos orgánicos. Por otra parte, no se apreciaron diferencias significativas en las capacidades de adsorción calculadas para la espuma cerámica modificada, elaborada con un material de origen comercial y el sintetizado.

Tabla 5. Capacidad de adsorción de los sólidos modificados.

Sistema	Capacidad de adsorción (mg fenol /g de alúmina)	
	Sistema sin modificar	Sistema modificado
Polvo	3,9	19,6
Espuma Cerámica de γ -alúmina comercial	4,4	21,0
Espuma cerámica de γ -alúmina sintetizada	7,94	21,9

CONCLUSIONES

El método de síntesis empleado en el presente trabajo permite obtener espumas de γ -alúmina de alta área superficial ($\sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$) y porosidad (67%).

La resistencia mecánica de las espumas cerámicas preparadas depende de varios factores: la composición de la suspensión, la naturaleza de la esponja polimérica empleada como plantilla, la velocidad de calentamiento y el número de ciclos de cubrimiento-secado.

El empleo de plantillas poliméricas de esponjas de *poliéster poliuretano hidrofílico* permite obtener espumas cerámicas con resistencias mecánicas del orden de 315 ~kPa.

La composición de la fase y propiedades estructurales de las alúminas empleadas no cambia después de su uso en la preparación de las espumas cerámicas.

La adsorción del surfactante sobre la superficie de la alúmina puede ser explicada por la isoterma de Langmuir.

Las alúminas modificadas con surfactante muestran una mayor capacidad de adsorción hacia los fenoles que las alúminas sin modificar.

Se obtuvieron sólidos modificados con surfactante con una capacidad de remoción de fenol en aguas superior al 95%.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bravo, J. y colaboradores *“Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación”*. Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander. Colombia; 200, 259-264 pp.
2. Adak A, Bandyopadhyay M y Pal A. *“Adsorption of Anionic surfactant on Alumina and Reuse of the surfactant-modified alumina for the removal of Crystal violet from aquatic environment”*. Journal of Environmental Science and Health, A, 2005, **40** ; 167-182.
3. Gwade A, Vanjara A y Sawant M. *“Removal of herbicide from water with sodium chloride using surfactant treated alumina for wastewater treatment”*. Scirus. Enero 2005. pag 65-71
4. Kasprzyk-Hordem, B. *“Chemistry of Alumina, Reactions in Aqueous Solution and its Application in Water Treatment”*. Advances in Colloid and Interface Science 2004, **110**; 19-48.
5. Agrafiotis, C. Tsetsekou, A. *“The effect of processing parameters on the properties of gamma-alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs”* Journal of materials Science. 2000, **35(4)**; 951-960.
6. Ramay, H.R., Zhang, M., *“Preparation of Porous Hydroxyapatite Scaffolds by Combination of the Gel-casting and Polymer Sponge Methods,”* Biomaterials, 2003, **24**; 3293-3302.
7. Xu B., Xiao T., Yan, Z., Sun, X., Sloan, J., González-Cortés S., Alshahrani F., Green M. L. H., *“Synthesis of Mesoporous Alumina with Highly Thermal Stability Using Glucose Template in Aqueous System”*. Microporous Mesoporous Mater. 2006, **91**; 293-295.
8. Han, Y.S., Li, J.B., Chen, Y. J., Wei, Q. M., *“A study on the factors involved in collapse of macroporous α -Al₂O₃ structure,”* J. Mater. Proc. Technol., 2002, **128**; 313-317.
9. Blachou V., Goula D., Philippopoulos, C., *“Wet milling of alumina and preparation of slurries for monolithic structures impregnation,”* Ind. Eng. Chem. Res., 1992, **31**; 364-369.

10. Irandoust, S., Andersson, B., “*Monolithic catalysts for non-automobile applications*,” Catal. Rev.-Sci. Eng., 1988, **30**; 341-392 .
11. Zhang Y., Zhao C.Y., Liang H., Liu, Y., “*Macroporous Monolithic Pt/ γ -Al₂O₃ and K-Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts Used for Preferential Oxidation of CO*,” Catalysis Letter, 2009, **127**; 339-347.
12. Acchar W, Ramalho E G, Souza F.B.M., Torquato W L, Rodrigues V P. Innocentini M. D.M. “*Characterization of cellular ceramics for high-temperature applications*” Journal of Materials Science 2008, **43**; 6556
13. Tripkovic D., Radojevic V., Aleksic R. “*Factors affecting the microstructure of porous ceramics*,” J. Serb. Chem Soc., 2006, **71**; 277-284.
14. Parsons N. S., Mountainm C.A., “*Investigating Polyurethane Foam as a Form of Trace Evidence*” Science & justice, 2007, **47**, 24-33.
15. Fajardo F, Urbina M., *Preparación de alúminas modificadas orgánicamente para la remoción de contaminantes en aguas*. Trabajo especial de Grado, Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química. Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela (2006).
16. Puig D. and Barceló D., “*Determination of phenolic Compounds in Water and Waste Water*” . TrAc Trends in Analytical Chemistry, 1996, **15(8)**; 362-375.
17. Gregg S. and Sing, K, “*Adsorption, Surface Area and porosity*”. Segunda edición. Londres. Academic Press. 1982, 11-112 pp.
18. Cheremisinoff N. “*Handbook Of Water And Wastewater Treatment Technologies*”. Editorial Butterworth-Heinemann. Estados Unidos, 2002, 26-52 pp.
19. Boyd S.A., Mortland M.M., and Chiu C. T. “*Sorption Characteristics of Organics Compounds on Hexadecyltrimethylammonium-Smectite*.” Soil Sci. Soc. Am. J., 1988, **52**; 652-657 pp.
20. Crocker F., Guerin, W. and Boyd, S., “*Bioavailability of Naphthalene Sorbed to Cationic Surfactant-Modified Smectite Clay*”. Environ Sci Technol 1995, **29**; 1953-1958.
21. Zhang Z.Z., Sparks D.L., and Scrivner N. C., “*Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays*”. Environ. Sci. Technol. 1993, **27**; 1625-1631.

22. Zhu, L. and Chen, B. “Sorption Behavior of p-nitrophenol On The Interface Between Anion-Cation Organobentonite and Water”. *Environ Sci Technol* 200,**34**; 2997-3002.
23. Breck, D. W., “*Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*”, editions Wiley, New York, 1974.
24. Schulze-Makuch D., D. Pillai S.D., Guan H., Bowman R. Couroux E., Hielscher F., Totten J., Espinosa I.Y., Kretzschmar T., “*Surfactant-modified zeolite can protect drinking water wells from viruses and bacteria*”. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 2002, **83(18)**; 193-201.
25. Bowman, R. S., “*Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation*”. *Microporous Mesoporous Mat.* 2003, **61**; 68-74.
26. Li Z., Roy S. and Bowman, R. S., “*Long Term chemical and biological stability of surfactant- modified zeolite.*” *Environ. Sci Technol.*, 1998, **32**; 2628-2632
27. Haggerty, G. M. and Bowman R. S., “*Sorption of Inorganic Anions by Organo-Zeolites.*” *Environ. Sci. Technol.* 1994, **28**; 452-458.
28. Sullivan E.J., Hunter D.B., and Bowman R. S., “*Fourier- Transform Raman Spectroscopy of Sorbed HDTMA and The Mecanism of Chromate Sorption to Surfactant- Modified Clinoptilolite*” *Environ. Sci. Technol.* 1998, **32**; 1948-1955.
29. Sullivan E.J., Hunter D.B., and Bowman R. S., “*Topological and Thermal Properties of Surfactant-Modified Clinoptilolite studied by Tapping – Mode Atomic Force Microscopy and High- Resolution Thermogravimetric Analysis*”. *Clays Clay Min.* 1997,**45**; 42-53.
30. Salager, J. “*Surfactantes en solución acuosa*”. Cuaderno ULA FIRP S201-A: Versión #2. Mérida, Venezuela; 1993, 1-6 pp.
31. Schulze-Makuch D., Bowman R.S., Pillai S. D., and Guan H., “*Field Evaluation of The Effectiveness of Surfactant Modified Zeolite and Iron –Oxide-Coated Sand For Removing Of Viruses And Bacteria From Ground Water*”. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 2003, **23**; 68-74.
32. Schulze-Makuch, D., Pillai, S.D., Guan, H., Bowman, “*Field Evaluation of the Effectiveness of Surfactant Modified Zeolite and Iron-Oxide-Coated Sand for*

- Removing Viruses and Bacteria from Ground Water*”, Ground Water Monitoring & Remediation, 2007, **23(4)**; 68-74.
33. Tomasevic M., Dakovic A., Rottinghaus G. , Matijasevic S., Durizicz M., “*Surfactant modified zeolites-new Efficient Adsorbents for Mycotoxins*” Microporous Mesoporous Materials., 2003, **61(1-3)**; 173-180.
34. Aparna S. Gawade A. Vanjara K., Sawant M. *Removal of Herbicide From Water With Sodium Chloride Using Surfactant Treated Alumina For Wastewater Treatment*. India; 2004, 1-14 pp.
35. Asok A., Anjali P., “*Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies*”. Separation and Purification Technology, 2006, **50(2)**; 256-262.
36. Rosen, M.J., “*Surfactants and Interfacial Phenomena*”, Wiley- Interscience. New York ^{3rd} edition 2004, 17-60 pp.
37. Aldrich. Handbook of fine Chemicals, 2007-2008.
38. Normas Venezolanas Covenin1360:1995- Determinación de Tensoactivo Aniónico (Nº 1426).
39. Tang Z., Maroto-Valer M.M., Andrésen J.M. Miller, Listemann J.W., McDaniel M.L., Morita P.L., Furlan D.K., “*Thermal degradation behavior of rigid polyurethane foams prepared with different fire retardant concentrations and blowing agents*,” Polymer 2002, **43**; 6471-6479.
40. Dick C., Dominguez-Rosado E., Eling B., Liggat J.J., Lindsay C.I., Martin S.C., Mohammed M.H., Seeley G., Snape C.E., “*The flammability of urethane-modified polyisocyanurates and its relationship to thermal degradation chemistry*,” Polymer, 2001, **42**; 913-923.
41. Chlystek S.J., “*Low-smoke generating polyurethane foam*.” U. S. Patent No. 4053439, 1977.
42. Hirschler M.M., “*Reduction of smoke formation from and flammability of thermoplastic polymers by metal oxides*,” Polymer, 1984, **25**, 405-411,
43. Luda M.P., Bracco P., Costa L., Levchik S.V., “*Discolouration in fire retardant flexible polyurethane foams. Part I. Characterisation*,” Polym. Degr. Stab., 2004, **83**; 215-220.
44. Kirk-Othmer “*Encyclopedia of Chemical Technology*,” Wiley-InterScience, 2001.

-
45. TA Instruments Inc., Thermal Analysis Application Brief. Use of TGA to Distinguish Flame-Retarded Polymers from Standard Polymers. Number TA-135, 2005, <http://www.tainst.com>
46. Han Y.S., Li J.B., Chen Y.J., “*Fabrication of bimodal porous alumina ceramics*,” Mater. Res. Bull., 2003, **38**; 373-379.
47. Park H.C., Lee Y.B., Lee S.G., Lee C.H., Kim J.K., Hong S.S., Park S.S., “*Synthesis of beta-alumina powders by microwave heating from solution-derived precipitates*,” Ceramic International, 2005, **31**; 293-296 .
48. Ávila P., Montes M., Miro E. E., “*Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies*,” Chem. Eng. J., 2005, **109**; 11-36.
49. Silverstein R., Clayton B, Morrill, T. “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”. 3rd edition. New York. John Wiley and Sons, 1974, 73-75 pp.
50. Ghiaci, M., Abbaspur, A., Kia, R., and Seyedeyn-Azad, F. “*Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41*”. Separation and Purification and Technology, 2004, **40**; 217-229
51. Ghiaci M., Abbaspur, A., Kia, R., and Seyedeyn-Azad, F. “*Adsorption of Chromate by Surfactant-modified Zeolites and MCM-41 Molecular Sieve*” Separation and Purification and Technology, 2004, **40**; 285-295.

CAPITULO III

DISEÑO DE UN MATERIAL INORGÁNICO ANTIBACTERIAL PARA LA DESINFECCIÓN DE AGUAS DE CONSUMO HUMANO

III.1.1.- Planteamiento del problema

La esterilización es uno de los procedimientos más utilizados para mantener la sanidad de los ambientes donde co-exista la especie humana, y es definido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Organización Panamericana de la Salud (OPS) como la destrucción de todos los microorganismos patógenos presentes, proceso que incluye la eliminación de las esporas bacterianas [1]. En este sentido, muchos germicidas químicos han sido empleados con este propósito, pero ello implica potenciales riesgos a la salud humana y en la mayoría de los casos daños irreversibles al ambiente.

En la actualidad, la fotocatalisis está siendo utilizada como una tecnología fiable, que aporta eficiencias superiores a los métodos convencionales, totalmente inocua para la salud y respetuosa con el medioambiente. La fotocatalisis basada en el uso del dióxido de titanio, permite la desinfección de corrientes de agua eliminando la contaminación microbiana con eficacia de más de un 90%, lo que sin duda alguna la convierte en una alternativa válida frente a los germicidas químicos normalmente utilizados [2,3]. No obstante, esta tecnología requiere de dispositivos complejos y altos costos operacionales.

Recientemente [4,5] se han comenzado a emplear sólidos del tipo metal soportado sobre γ -alúmina, los cuales presentan eficiencia en la inactivación de virus y bacterias presentes en el aire a temperatura ambiente.

Por su parte, es bien conocido el efecto bactericida que poseen los compuestos que contienen plata [5-6], y hoy en día muchas aplicaciones de la plata se basan en las acciones de los iones de plata, no obstante, se ha encontrado que la presencia de la plata bajo la forma de nanopartículas metálicas, en suspensiones coloidales o soportadas sobre sólidos inorgánicos (tales como zeolitas, silicas mesoporosas y alúminas) puede mejorar su eficiencia antibacterial y microbicida en la eliminación de organismos patógenos tales como *Pseudomona aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhi* y *Vibrio cholerae* [5-6].

Frecuentemente se menciona en la literatura [7-13,14] la preparación de nanopartículas metálicas utilizando agentes estabilizadores, pero los mismos parecen inhibir su actividad catalítica y otras propiedades como consecuencia de su adsorción sobre la superficie de las nanopartículas.

Por tal razón, es importante explorar metodologías de preparación que eviten el uso de estos estabilizadores. En este sentido, en el presente trabajo se realiza un estudio sobre las condiciones de formación de nanopartículas de plata, empleando el proceso poliol, con la variante de utilizar NaOH y un calentamiento mediante una fuente de irradiación de microondas, lo que permite evitar el empleo de agentes estabilizadores en el proceso de síntesis. Posteriormente, las nanopartículas de plata sintetizadas fueron soportadas en γ -alúmina y se evaluó la eficiencia microbicida de este material en aguas de consumo humano, empleando como indicador las bacterias *Escherichia coli*.

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

III.1.2.- Partículas metálicas de tamaño nanométrico. Nanopartículas de plata.

Las nanopartículas metálicas se pueden definir como agregados aislados de tamaños entre 1 y 50 nm. Dependiendo del método de síntesis, este conjunto de átomos pueden estar rodeados de una cápsula protectora o estabilizadora, que evita la aglomeración [15,16].

Existen varios métodos para la preparación de nanopartículas; en el caso de los “nanoclusters” o “nanoagregados” de los metales de transición se pueden citar: 1) reducción química de una sal metálica [8,9] 2) descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica [10,11] 3) reducción del ligando en compuestos organometálicos, 4) deposición del metal en fase de vapor y 5) síntesis electroquímica [7,12].

Uno de los métodos frecuentemente empleados para la preparación de las nanopartículas, es la reducción química de sales de metales de transición en presencia de agentes estabilizadores [13,17]. El mecanismo de formación de nanopartículas se basa primordialmente, en la reducción de la sal metálica al átomo cerovalente y seguidamente, estos átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a la formación de “clusters” cuyo crecimiento continuará a medida que se sigan agregando los átomos, formándose así, partículas de mayor tamaño y formas poliédricas más complejas [18]. No obstante, en ocasiones es necesario estabilizar las partículas mediante la envoltura de moléculas o “agentes” estabilizadores que se adsorben en su superficie, inhibiendo de esta manera el proceso de aglomeración o sinterización (Figura 1) [19-21].

La principal ventaja del método de reducción química es su reproducibilidad y la posibilidad de obtener coloides monodispersos con una distribución estrecha de tamaños de partícula [8], razón por la cual, son frecuentemente preparadas nanopartículas metálicas siguiendo esta metodología, empleando como agentes reductores especies químicas tales como: ácidos orgánicos, alcoholes, polioles, aldehídos y azúcares [8].

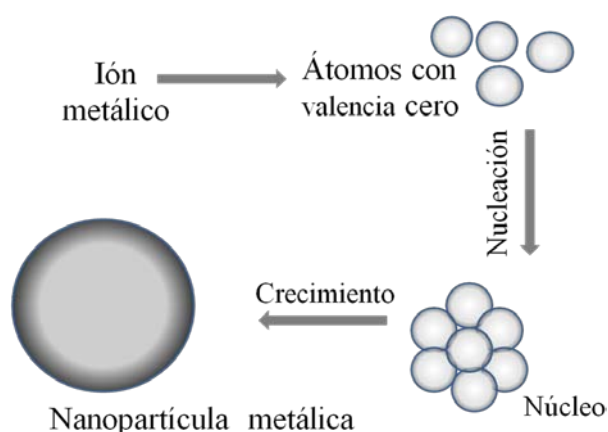


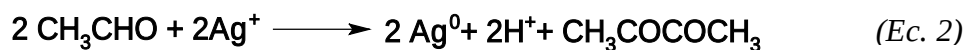
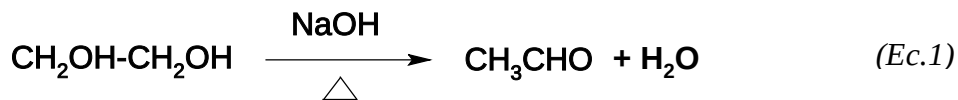
Figura 1. Ilustración esquemática del proceso de síntesis de nanopartículas metálicas

En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas, se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, presentándose como un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud [11,12]. Nanopartículas coloidales de Pt, Ru, Ag y Pd estabilizados por polímeros, han sido preparadas por calentamiento con microondas, a partir de las sales precursoras del metal disueltas en soluciones de etilenglicol (EG) [20-22].

Por otra parte, el calentamiento por microondas de las muestras líquidas, permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el medio de reacción, proporcionando así, un entorno más homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas [20-22].

La formación de nanopartículas de plata por el método poliol en presencia de NaOH, ha sido investigada [23-25] y se ha concluido que bajo estas condiciones se puede aumentar la velocidad de reducción de los iones del metal y estabilizar el coloide resultante. En este sentido, se ha sugerido como medio de síntesis el EG, debido a su alta constante dieléctrica (41,4 a 298 K) y pérdida dieléctrica, por lo que puede ser calentado rápidamente por la radiación de microondas, logrando acelerar la velocidad de reducción de los iones metálicos y favoreciendo la formación de los núcleos metálicos. El EG se descompone, generando especies tales como acetaldehído (CH_3CHO), que pueden reducir los iones metálicos a átomos [23-25], los cuales se aglomeran y forman

las partículas. Al emplear el EG se producen reacciones químicas en el medio de síntesis tales como las siguientes:



Lo que de alguna manera constituye el esquema de reacción en la formación de los núcleos de plata metálica.

III.1.2.1.- Propiedades físicas de las nanopartículas de plata

Dentro de las propiedades físicas de las nanopartículas de plata, sobresalen sus propiedades ópticas, las cuales son originadas por las oscilaciones producidas por electrones conductores, resultantes de las interacciones con la radiación electromagnética [24, 25]. El campo eléctrico producido por la radiación, induce la formación de un dipolo en la nanopartícula, una fuerza restauradora en la nanopartícula intenta compensar este efecto, y como resultado se obtiene una única y característica resonancia a una longitud de onda determinada [24-27]. La longitud de onda de absorción de las nanopartículas de plata, depende de factores como el tamaño de partícula, morfología, naturaleza del medio solvente, así como la distancia promedio entre nanopartículas vecinas.

En particular, las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata, pueden ser predecidas por la teoría de Mie [26]; y los aportes realizados por Mock y col. [27]. Según la teoría de Mie, la intensidad del pico de absorción en el espectro UV-vis de nanopartículas de plata, se incrementa con el tamaño de las nanopartículas, fenómeno que viene acompañado de un decrecimiento en el ancho de banda; por otro lado, el espectro de absorción de nanopartículas muy pequeñas, es menos intenso y con un incremento en su ancho de banda. La Figura 2, muestra una simulación del espectro de absorción para varios tamaños de nanopartículas esféricas.

III.1.2.3.-Propiedades químicas de las nanopartículas de plata.

Las nanopartículas de plata han recibido una considerable atención, debido a sus atractivas propiedades fisicoquímicas y la fuerte toxicidad para un amplio rango de microorganismos, mostrándose como potenciales agentes antimicrobianos y antivirales. Estudios muy recientes, indican que el efecto bactericida de las nanopartículas de plata, esta íntimamente relacionado con su morfología y distribución de tamaño [5-28]. Morones y col., realizaron un estudio de la interacción de las nanopartículas de plata con la bacteria *Escherichia coli* [5], en la que observaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), que de una población de nanopartículas de 1-40 nm, sólo las nanopartículas con un diámetro entre 1-10 nm interaccionaban con la bacteria. Del estudio estadístico de la morfología de estas nanopartículas de plata, se obtuvo que el 98% de las nanopartículas correspondían a morfologías icosaédrica (*cuasiesférica*), decaédrica y octaédrica. La interacción entre la nanopartícula y la bacteria o virus, se produce a nivel de membrana, generando imperfecciones en los procesos respiratorios y de división celular, lo que provoca la muerte de la célula. El mecanismo por el cual las nanopartículas de plata, penetran al interior de la bacteria, no está totalmente entendido, pero sí se conoce que la membrana de la bacteria posee muchas proteínas que contienen sulfuro y fósforo [28], que podrían ser sitios de preferencia de las nanopartículas de plata.

III.1.3.-Bacterias como indicadores de contaminación.

Las bacterias que se encuentran con mayor frecuencia en los cuerpos de agua son las bacterias entéricas que colonizan el tracto gastrointestinal del hombre y son eliminadas a través de la materia fecal. Cuando estos microorganismos se introducen en el agua, las condiciones ambientales son muy diferentes y por consiguiente su capacidad de reproducirse y de sobrevivir son limitadas. Ahora, debido a que su detección y recuento a nivel de laboratorio son lentos y laboriosos, se ha buscado un grupo alternativo de indicadores que sean de más rápida y fácil detección. El grupo más utilizado es el de las bacterias coliformes [29,30].

El grupo de microorganismos coliformes es adecuado como indicador de contaminación bacteriana por las razones que se enumeran a continuación:

- Son contaminantes comunes del tracto gastrointestinal tanto del hombre como de los animales de sangre caliente.
- Están presentes en el tracto gastrointestinal en grandes cantidades.
- Permanecen por más tiempo en el agua que las bacterias patógenas.
- Se comportan de igual manera que los patógenos en los sistemas de desinfección.

Los *coliformes fecales* y la *Escherichia coli* en particular, se han seleccionado como indicadores de contaminación fecal. Los coliformes fecales son un subgrupo de los *coliformes totales*, capaz de fermentar la lactosa a 44.5 °C.

Aproximadamente el 95% del grupo de los coliformes presentes en heces fecales, están formados por *Escherichia coli* y ciertas especies de *Klebsiella*. Ya que los coliformes fecales se encuentran casi exclusivamente en las heces de animales de sangre caliente, se considera que reflejan mejor la presencia de contaminación fecal.

La capacidad de reproducción de los coliformes fecales fuera del intestino de los animales homeotérmicos se ve favorecida por la existencia de condiciones adecuadas de materia orgánica, pH, humedad, etc. Algunos géneros son autóctonos de aguas con residuos vegetales, como hojas en descomposición. También pueden reproducirse en las biopelículas que se forman en las tuberías de distribución de agua potable [30].

III.1.4.- Teoría de la desinfección del agua

La desinfección del agua para uso humano tiene por finalidad la eliminación de los microorganismos patógenos causantes de enfermedades que no han sido suprimidos en las fases iniciales del tratamiento del agua. Los principales son:

- a. Bacterias (Salmonellas, Vibrio comma, Shigellas y E. coli).
- b. Protozoarios (Amoebas, Giardia lamblia y Cryptosporidium).

c. Virus (Hepatitis y poliomelitis).

Las condiciones que debe tener un desinfectante ideal para poder ser usado en las plantas de purificación son:

- Debe ser capaz de destruir los organismos causantes de enfermedades.
- Debe realizar esta labor a la temperatura del lugar y en un tiempo adecuado.
- No debe hacer el agua tóxica, peligrosa para la salud o de sabor desagradable.
- Debe ser de fácil obtención, manejo sencillo y bajo costo.
- Su concentración en el agua debe poderse determinar prontamente.
- Debe dejar un efecto residual, para que proteja el agua contra posteriores contaminantes.

La efectividad de un proceso de desinfección se mide por el porcentaje de organismos muertos dentro de un tiempo, una temperatura y un pH prefijados [30, 31].

III.1.4.1.- Tipos de remoción primaria en desinfección del agua

Existen dos tipos de remoción primaria en la desinfección de aguas:

- Remoción producida por la coagulación-floculación y sedimentación.

Los procesos de coagulación-floculación-sedimentación son altamente eficientes para la remoción de bacterias vegetativas. En este tipo de proceso la eliminación de bacterias es directamente proporcional a la remoción de turbiedad, pudiendo alcanzar valores de hasta 99,7% cuando se obtiene una eficiencia muy alta en el proceso de coagulación y sedimentación. Este proceso se basa en añadir un coagulante en el cuerpo de agua que se desea tratar, así, el mismo se encarga de agrupar los microflóculos que se forman al comienzo del proceso de coagulación (que varían entre 1 y 4 μm) con las bacterias presentes en el medio cuyas dimensiones pueden variar entre 0,5 a 3,5 μm ; así al progresar el aglutinamiento de las partículas, tanto las bacterias como los virus sedimentan con el precipitado que se forma.

- Remoción producida por la filtración.

Estudios recientes acerca de la filtración [31], han demostrado que si ésta no va precedida de la coagulación, aún cuando se use arena fina (0,28 mm), se remueve sólo una pequeña porción de los virus presentes en el agua (menos del 20%). Es por ello conveniente agregar siempre algún coagulante al agua, inclusive en los casos en que debido a la baja turbiedad se hace filtración directa sin sedimentación previa.

Por otra parte, en el caso de la filtración en lechos de arena y arena-antracita, se ha observado también que la remoción de turbiedad es proporcional a la remoción de los virus [31,32]. Toda irrupción de turbiedad va usualmente acompañada de un incremento en la penetración de los virus [31,32].

III.1.4.2.-Velocidad con la que se realiza la desinfección del agua

El proceso de desinfección del agua no es instantáneo, sino que se realiza progresivamente, con mas o menos velocidad a través del tiempo y se considera terminado cuando el 100% de los organismos que se tratan de destruir han muerto. La forma como este proceso se realiza puede describirse matemáticamente, considerando que se trata de una reacción de primer orden y que por tanto el número de organismos destruidos en la unidad de tiempo es proporcional al número de organismos remanentes en el tiempo t considerado [33]. En otras palabras, si n es el número de organismos y K es la constante de velocidad, se tiene la siguiente expresión:

$$- (dn/dt) = kn \quad (Ec.3)$$

Esta es la llamada Ley de Chick (Ec.3),

Donde:

n = número de microorganismos por litro

t = tiempo en minutos

k = constante de velocidad

Integrando la ecuación anterior desde $t = 0$ a $t = t$ y desde $n = n_0$ a $n = n_t$ se tiene:

$$\ln \frac{n_t}{n_0} = -kt \quad \text{ó} \quad \frac{n_0}{n_t} = e^{kt} = R \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde:

n_0 = número de microorganismos por litro a $t = 0$

n_t = número de microorganismos por litro a $t = t$

R = factor de reducción

El valor de t será:

$$t = -\frac{2.303}{K} \lg \frac{n}{n_0} \quad (\text{Ec. 5})$$

Por tanto, según este modelo, el tiempo necesario para eliminar un determinado tipo de organismos con un desinfectante es directamente proporcional al logaritmo de la relación de organismos remanentes (n) sobre organismos iniciales (n_0). En consecuencia, al graficar el tiempo de contacto vs. el porcentaje de organismos sobrevivientes, se obtiene una línea recta en los casos en que se cumple la Ley de Chick [32,33].

Sin embargo, no siempre el proceso de destrucción de microorganismos es una reacción de primer orden, y por tanto se presentan con frecuencia desviaciones a la Ley de Chick. Por ejemplo, la eliminación de quistes de *Entamoeba histolítica* con cloro libre y yodo tiene una cinética de primer orden, pero la supervivencia de bacterias entéricas, así como de algunos virus no sigue dicho comportamiento, pues la velocidad de destrucción ($\log n/n_0$) aumenta o disminuye con el tiempo debido: (a) a la presencia de sustancias interferentes que impiden mantener un residual adecuado con ciertos desinfectantes; (b) a errores experimentales; (c) a la distinta susceptibilidad de los organismos; (d) a la mezcla inapropiada de los desinfectantes con el agua; (e) a existencia de colonias de

bacterias de tamaños variados que establecen una concentración poco uniforme de los organismos en el líquido [31-33].

La *ley de Chick* puede tomarse como referencia para conocer el comportamiento de un determinado proceso de desinfección. Conociendo el número de microorganismos y la cantidad de ellos en un determinado tiempo (n/n_0), se puede determinar el valor de k ; es decir, la velocidad de reacción con el desinfectante.

III.1.4.3.- Factores que influyen en la desinfección del agua

La desinfección del agua, depende de los siguientes factores:

➤ Relación concentración-tiempo

La eficiencia de la desinfección depende de la relación entre el tiempo de contacto y la cantidad de desinfectante dosificado. Una alta concentración necesitará menos tiempo para matar el 100% de los organismos que una baja concentración. Según sea el desinfectante, el poder bactericida decrecerá más o menos rápidamente a medida que se va disminuyendo la concentración. El tiempo de contacto t necesario para matar un determinado número de organismos viene dado por la expresión de Watson:

$$t = (K/Cn) \quad (Ec. 6)$$

Donde,

K = Constante de la desinfección.

C = Concentración del desinfectante (mg/L).

n = Coeficiente que expresa la eficiencia bactericida del desinfectante y que se conoce como el coeficiente de disolución.

El valor de K ha sido evaluado para distintos microorganismos y desinfectantes, lo que permite conocer la relación concentración-tiempo necesaria para realizar la desinfección [31-33].

➤ *Temperatura*

Las bacterias pueden vivir sólo a determinadas temperaturas, generalmente entre 5 °C y 80°C. Es lógico, por tanto, que la desinfección sea afectada por este factor. En términos generales, cuanto más caliente esté el agua tanto más eficiente y rápida será la desinfección, y por tanto la constante K en la Ec. 6 aumentará [31-33].

Se ha encontrado [31-33] la siguiente expresión para relacionar la constante K a la temperatura considerada, con el valor de la misma a 20 °C:

$$K = K_{20}(1 + \theta)T - 20 \quad (Ec.7)$$

Donde,

K = Constante de la desinfección a T (°C).

K_{20} = Constante a 20°C.

T = Temperatura (°C).

θ = Factor que varía entre 0,06 y 0,08.

➤ *Efecto del pH*

Las bacterias son altamente susceptibles tanto al pH como a la temperatura. De igual forma, la actividad de los desinfectantes químicos depende también del pH. Generalmente cada desinfectante presenta un rango de pH en el cual tiene su máxima efectividad.

A partir de este punto la eficiencia decrece para una misma dosis, un mismo tiempo de contacto y una misma temperatura [33].

➤ *Número y tipo de organismos*

El número de organismos presentes en el agua no afecta el proceso de desinfección. La misma concentración y tiempo de contacto del desinfectante se necesitan para matar una gran cantidad de microorganismos que una pequeña, siempre y cuando la temperatura y el pH sean los mismos. El tipo de microorganismos en cambio si influye notablemente

en los resultados, pues la sensibilidad de cada especie varía según el desinfectante [31-33].

III.1.4.4.- Modos de desinfección del agua

La desinfección del agua se puede dividir en dos tipos, natural y artificial.

La primera se refiere a la muerte progresiva de las bacterias, producida por agentes naturales tales como la luz solar, la sedimentación, la filtración en las capas arenosas del suelo, o la estabilización de la materia orgánica que disminuye la reserva de alimento para los microorganismos [31-34].

La desinfección artificial puede realizarse mediante agentes físicos o químicos, además de mecánicos. Los agentes mecánicos más importantes son los filtros, entre estos se pueden mencionar:

- Filtros mecánicos: Este tipo de filtros actúa reteniendo grandes partículas y sólidos suspendidos en el agua. Existen materiales filtrantes con un tamaño de poro muy fino, capaces de retener partículas de hasta 0,01 mm. Los filtros mecánicos no tienen influencia sobre la calidad química del agua, solo retienen la suciedad macroscópica para que el agua se mantenga transparente, pero no influyen en los niveles de amoníaco, nitritos o nitratos que hay disueltos en ésta [31-34].
- Además de los filtros anteriormente mencionados existen otros diseñados exclusivamente para retener partículas de un tamaño muy reducido, [31-34]. Entre estos se pueden mencionar:
- Filtros microporosos: Estos filtros se basan en una membrana de alta tecnología. Dichas membranas de filtración microporosa ofrecen una barrera física al paso de partículas y microorganismos de tamaños de hasta 0,1 micras. Algunos sistemas también incluyen "ultramicro filtros" con un valor de 0,05 micras. La ultrafiltración utiliza una membrana muy similar a las empleadas en los sistemas de ósmosis inversa, excepto que los poros del ultrafiltro son ligeramente más grandes, de 0,001 a 0,02 micras. Los ultrafiltros se pueden

utilizar de forma similar a las membranas microporosas, pero también se pueden configurar para que una pequeña parte del agua de alimentación circule tangencialmente en la membrana para minimizar la acumulación de contaminantes y el crecimiento de bacterias. La ultrafiltración es una excelente tecnología para garantizar una calidad homogénea de agua ultra pura respecto a partículas, bacterias y pirógenos [31-34].

En cuanto a los agentes físicos más destacados se pueden mencionar:

- Calor: es principalmente un sistema de desinfección doméstico no aplicable a plantas de purificación. Quince o veinte minutos de ebullición son suficientes para destruir cualquier microorganismo patógeno[31-34].
- Rayos ultravioleta: este tipo de desinfección se lleva a cabo por exposición del agua bajo una fuente de rayos ultravioleta. La penetración de los rayos, así como la eficiencia de la desinfección, depende de la turbiedad del líquido.

En los métodos químicos se produce la degradación de las bacterias por interacción directa del agente químico con la membrana de la misma. Los agentes químicos más importantes son:

- *Desinfección con cloro*

La cloración es el proceso de desinfección que hasta el presente reúne las mayores ventajas: es eficiente, fácil de aplicar y deja efecto residual que se puede medir por sistemas muy simples. No obstante, posee entre sus desventajas: la formación de subproductos potencialmente peligrosos para la salud (trihalometanos), el producir sabor desagradable en el agua y generar problemas de corrosión en los sistemas de tuberías.

El cloro puede aplicarse también utilizando algunas de sus sales. Las más conocidas de estas son el hipoclorito de sodio y el hipoclorito de calcio que se expenden en polvo o solución de concentraciones entre 12 y 70 %. El cloro y los hipocloritos producen reacciones similares en el agua y su eficiencia bactericida es idéntica. El cloro se emplea generalmente en plantas grandes y medianas. El hipoclorito en plantas

pequeñas, piscinas y pozos, pues los hipocloritos son más sencillos de manejar. El costo de la hipocloración, sin embargo, es más alto que el de la cloración con cloro gaseoso. Se ha observado que el cloro actúa en concentraciones muy bajas (0,1 a 2,0 mg/L).

➤ Yodo

El empleo de yodo como agente para la desinfección del agua ha demostrado ser de muchas maneras, superior al cloro, es menos sensible al pH y al contenido orgánico del agua y es efectivo en pequeñas dosis, sin embargo algunas personas son alérgicas al yodo y hay dudas sobre su uso a largo plazo. Una dosis de 0,5 mg/L produce la muerte de 99.99% de *E. coli* en un minuto, de virus poliomelítico tipo I, en 10 minutos y de quistes de *amoebas* en 100 minutos; lo cual se compara ventajosamente con el cloro, dado que el yodo resulta igualmente eficiente para destruir coliformes, más efectivo para matar amibas y un poco menos para inactivar virus.

La mayor dificultad en su uso está en el precio pues es varias veces más costoso que el cloro y se desconocen hasta el momento los efectos fisiológicos que pueda producir su ingestión continua, en especial en el funcionamiento de la glándula tiroides [31-34].

➤ Bromo

El bromo, al igual que los otros halógenos, tiene propiedades desinfectantes. Sin embargo, si bien la eficiencia del bromo es comparable a la del cloro y el yodo en la destrucción de microorganismos, su costo es más alto que el de dichos compuestos y su manejo (en especial el de bromo líquido) es dificultoso [31-34].

➤ Ozono

El ozono tanto por su costo como por su eficiencia como desinfectante, es el más serio competidor del cloro. Es empleado en plantas de tratamiento de aguas potables y servidas, ya que no deja efecto residual, por consiguiente no interfiere con el ecosistema de los ríos y embalses donde dichos líquidos cloacales son descargados.

Una de las grandes ventajas del ozono es que no produce trihalometanos. Sin embargo, los productos de la oxidación son por lo menos tan numerosos como los del cloro y se conoce mucho menos de su efecto sobre la salud. Por otra parte, los generadores de

ozono son equipos altamente sofisticados, inadecuados para países en desarrollo que demandan un gran consumo de energía eléctrica cuyo suministro requiere ser confiable las 24 horas del día [31-34].

➤ Dióxido de cloro

El dióxido de cloro es comúnmente empleado como pre-tratamiento, debido a que posee una buena capacidad para destruir los fenoles y clorofenoles, eliminando así el mal sabor del agua. Los equipos utilizados son los mismos que para la cloración pero debe agregársele un generador de ClO_2 . La principal ventaja del dióxido de cloro es que no produce trihalometanos. Sin embargo, para que esto ocurra es indispensable que no quede exceso de cloro en el agua que pueda reaccionar con los precursores. Su principal desventaja se debe a que los cloratos y cloritos que se generan en el proceso producen efectos tóxicos. Se cree que inducen anemia hemolítica, motivo por el cual se ha fijado un límite de 1.0 mg/L para el ClO_2 aplicado [31-34].

➤ Plata ionizada

Los iones de plata son un desinfectante utilizado en algunos países europeos especialmente en plantas de purificación para usos industriales. Este método de desinfección es más caro que la cloración pero no deja efectos residuales [30]. Su uso está actualmente limitado debido al establecimiento de la normativa EPA, la cual sugiere como límite máximo una concentración de 50 ppb en aguas para consumo humano. Este límite fue colocado para evitar la argyrosis, enfermedad que requiere una acumulación neta de 1 g de plata en el cuerpo, manifestándose por presentar una coloración o manchado azul /grisáceo de la piel, ojos, y membranas mucosas. [35].

PARTE EXPERIMENTAL**III.2.1.- Preparación y caracterización de las suspensiones de nanopartículas de plata**

Los materiales empleados en el presente estudio incluyen: nitrato de plata (Aldrich, 99,9%), hidróxido de sodio (Merck 99,9%) y etilenglicol (J.T. Baker). Se prepararon suspensiones [36] añadiendo 0,03; 0,05; y 0,07 mmoles de AgNO_3 sólido a 15 mL de etilenglicol (EG), empleando agitación ultrasónica, seguidamente se adicionó gota a gota y con agitación continua, 0,5 mL de una solución de NaOH 1M. Posteriormente, la muestra fue colocada en un horno de microondas durante sesenta (60) segundos, utilizando potencias de 184 y 461 vatios [37]. El horno de microondas utilizado en la síntesis fue un equipo Samsung, modelo MW 1050 de 2,45 GHz.

La suspensión fue sometida a centrifugación a fin de separar la nanopartículas de plata. El producto fue lavado varias veces con una solución etanol-agua y centrifugado nuevamente. Seguidamente, se prepararon suspensiones coloidales de nanopartículas de plata (en agua) y se evaluaron sus propiedades ópticas por espectroscopía ultravioleta-visible. Esta técnica de caracterización permite correlacionar las bandas de absorción observadas debidas a la resonancia del plasmón superficial, con el tamaño y las formas de las nanopartículas en estudio. La resonancia del plasmón superficial es originada por los electrones libres presentes en la superficie de las nanopartículas, los cuales interaccionan con la radiación UV. El efecto físico de la absorción de la luz por las nanopartículas metálicas suspendidas en los líquidos, es la oscilación coherente de los electrones de la banda de conducción, lo que sucede como respuesta a la interacción con el campo electromagnético, lo cual es conocida como Resonancia de Plasmones de Superficie (RPS) [24-25, 38]. En este sentido, en el caso de estudio, los espectros presentarían una banda característica a la RPS resultante de la oscilación colectiva de los electrones de conducción de la *plata* en las nanopartículas [24-25, 39-41]. Adicionalmente, la espectroscopia UV-vis también fue utilizada para obtener información de una manera sencilla y directa sobre el tamaño, forma, distribución de tamaño de las nanopartículas sintetizadas.

Finalmente se empleó la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para determinar los estados de oxidación de las especies químicas presentes en la superficie del soporte. En tal sentido se efectuó una evaporación lenta del solvente, a 60° C y posteriormente se procedió a efectuar un análisis del residuo. Para ello, se empleó un equipo XPS-*ESCALAB 220i-XL spectrometer, VG Scientific*.

Las suspensiones de nanopartículas de plata fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) a fin de observar la morfología y tamaño de las nanopartículas sintetizadas

III.2.1.2.- Preparación de los sólidos soportados $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Las nanopartículas de plata fueron soportadas sobre la γ -alúmina sintetizada en el laboratorio empleando el método de Xu y colaboradores [1], la cual presenta las siguientes características: área superficial específica (BET) de 283 m²/g, un volumen de poro de 0,53 cm³/g y un diámetro de poro de 7,6 nm.

Los sólidos soportados fueron preparados empleando el método de impregnación, para ello se sumergió la γ -alúmina en la suspensión de nanopartículas de plata en etilenglicol y se agitó continuamente por 24 horas mientras se evaporó el solvente a una temperatura de 60° C. Finalmente los sólidos sintetizados fueron lavados con una solución de etanol- agua y posteriormente centrifugados y secados a 70 °C durante 6 horas. Se prepararon materiales con contenidos de plata al 1 y 8% p/p.

III.2.1.3.- Caracterización de los sólidos soportados $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X (DRX) en un equipo Siemens modelo D-5000 y radiación $\text{CuK}\alpha$, en el rango 2θ entre 5° y 80° a fin de examinar la estructura cristalina de los mismos.

La medida del área superficial específica (ASE) fue efectuada por fisisorción de nitrógeno en un equipo Micromeritics 2010.

Los espectros de UV-vis se realizaron en un espectrofotómetro Hitachi U2010 a fin de identificar la presencia de nanopartículas de plata.

El análisis químico fue efectuado por espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) Perkin Elmer.

Se realizaron estudios por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) para evaluar la morfología y tamaño de las partículas, empleando un equipo marca Hitachi modelo S-2400.

Se empleó un equipo Hitachi CM-10, operado a 120 kV, para caracterizar los sólidos por microscopía de transmisión con el objetivo de determinar el tamaño promedio de las partículas.

Finalmente se empleó la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, ESCALAB 220i-XL spectrometer, VG Scientific) para determinar los estados de oxidación de las nanopartículas de plata presentes en la superficie del soporte.

III.2.1.4.- Determinación de la capacidad bactericida de los sólidos soportados

Las nanopartículas de plata soportadas sobre la γ -alúmina, fueron sometidas a ensayos bacteriológicos preliminares, para comprobar si poseían o no efecto bactericida. Para el estudio se utilizaron bacterias *E. Coli*. El crecimiento bacteriano fue medido con el uso de un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo lambda 2, tomando las medidas a una longitud de onda de 660 nm.

III.2.1.5.- Simulación del proceso de desinfección mediante ensayos a escala laboratorio

III.2.1.5.1.- Determinación de la capacidad bactericida de los sólidos $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en un sistema por carga, a escala de laboratorio

Una vez comprobado el efecto bactericida de las nanopartículas de plata soportadas sobre γ -alúmina, se realizaron pruebas para analizar su capacidad bactericida.

Condiciones generales del ensayo

El agua utilizada para las pruebas fue recolectada en el efluente de la planta de tratamiento de agua *La Mariposa*, que abastece parcialmente a la ciudad de Caracas. Esta agua contenía densidades de microorganismos en el orden de $10^4 - 10^3$ ufc/100 mL (ufc, unidades formadoras de colonias), típicas de aguas procedentes de fuentes medianamente intervenidas, utilizadas para el abastecimiento humano.

Con la idea de analizar la influencia de la presencia de turbiedad y material suspendido, en general, se realizó el filtrado de parte de la misma, a modo de poder comparar el efecto bactericida del material sintetizado, bajo las condiciones de: agua filtrada y agua cruda. La filtración se realizó a través de dos medios de distinta porosidad: primero a través de papel filtrante Whatman N° 4 (filtrado grueso) y luego a través de papel Whatman N° 42 (filtrado fino), a fin de mejorar la eficiencia de remoción de los materiales suspendidos.

Se trabajó en un sistema por carga, utilizando el equipo de Prueba de Jarros (Phipps&Bird PB-700 JARTESTER), de uso común para la fijación en el tratamiento de potabilización de aguas, que permite la agitación simultánea de seis (6) recipientes de 2 L de capacidad, a velocidad variable, y en un sistema continuo, diseñado y construido a partir de una columna de vidrio de 1 cm de diámetro.

Esta prueba fue diseñada para estimar el comportamiento del material propuesto como desinfectante, utilizando el equipo de pruebas de jarra descrito anteriormente.

En tres recipientes se vertió agua cruda y en otros tres, agua filtrada para comparar el efecto de la presencia de los sólidos suspendidos. Tanto para las muestras de agua cruda como filtrada se aplicaron dosis de 10, 50 y 100 mg del material preparado. Se analizaron muestras de agua cruda y filtrada sin tratar, utilizadas como blanco, para cuantificar la densidad inicial de microorganismos.

Para determinar la incidencia del tiempo de acción o de contacto, se captaron muestras a 5 y 30 minutos, a partir del momento de iniciación de la experiencia. A cada uno de los sólidos se le realizó análisis de coliformes fecales, según el “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” [37]. En el método de análisis señalado, la filtración se realizó a través de un papel filtrante de 0,45 micras.

Finalmente, el ensayo fue complementado con el análisis de plata residual en el agua tratada, a fin de comparar los valores obtenidos con el límite máximo permitido en la normativa de agua potable.

III.2.1.5.2.- Determinación del contenido de plata residual

En los ensayos descritos fue analizado el contenido de plata residual al agua, mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), con el objetivo de verificar que los niveles de plata en el agua tratada se encuentran dentro de los niveles máximos permisibles propuestos por la Organización Mundial de la salud (OMS), los cuales corresponden a concentraciones $\leq 0,1$ mg/L [37].

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

III.3.1- Preparación de la suspensión de nanopartículas de plata

III.3.1.1.- Efecto de la variación de la potencia del microondas

Se realizó un estudio por espectroscopía UV-vis a dos muestras preparadas mediante la metodología de síntesis presentada, empleando 0,03 mmoles de AgNO_3 y potencias de irradiación en el microondas de 184 y 461 vatios. El tiempo de irradiación empleado fue de 60 segundos.

en la *Figura 4* se presentan los resultados correspondientes a este estudio, observándose que a menor potencia de irradiación en el microondas (184 vatios), se obtuvo un espectro de absorción con un pico simétrico de muy alta intensidad cercano a los 390 nm, el cual pudiera corresponder a la resonancia del plasmón de *pequeñas partículas esféricas* [42,43], indicando la posible presencia de agregados o cúmulos de nanopartículas; pero igualmente se observa un hombro a 348 nm, el cual es identificado como una banda de resonancia transversal producida por nanopartículas con morfología de nanoplatos, también se observa en dicha figura otra banda a 450 nm que puede ser indicativa de la presencia de nanopartículas esféricas de mayores tamaños [42,43].

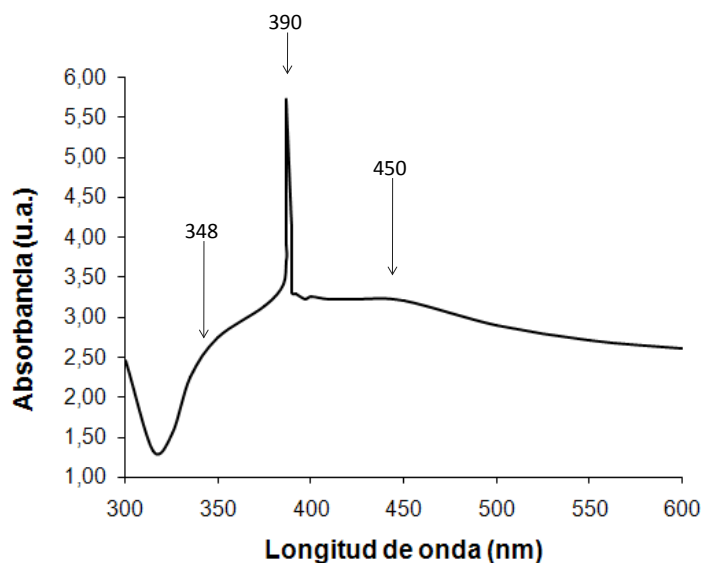


Figura 4. Espectro de absorción UV-visible para la muestra sintetizada a) 0,03 mmoles de AgNO_3 y 184 vatios de potencia, a un tiempo de irradiación de 60 segundos.

Al aumentar la potencia de irradiación a 461 vatios (*Figura 5*) se aprecian cambios hacia una banda ancha con un máximo centrado hacia los 381 nm y un hombro alrededor de los 350 nm, las cuales son atribuidas a la presencia de estructuras nanométricas de simetría no muy bien definida [27,42,44]. No obstante, la resonancia del plasmón de superficie para nanopartículas de plata de morfología esférica, es frecuentemente observada en el rango de 380-430 nm [44].

El hombro alrededor de 348 nm también pudiera ser atribuido a una banda de resonancia transversal, correspondiente a nanopartículas con morfología de nanoplatos [45,46]. En ese sentido se ha mencionado [45,46], que existen dos modos de resonancia de plasmón para las nanopartículas con formas de nanoplatos, los cuales son: el modo transversal encontrado a longitudes de onda cortas (≈ 340 nm) y el modo longitudinal ubicado alrededor de los 470-550 nm, correspondiente a nanoplatos de mayores tamaños [45,46].

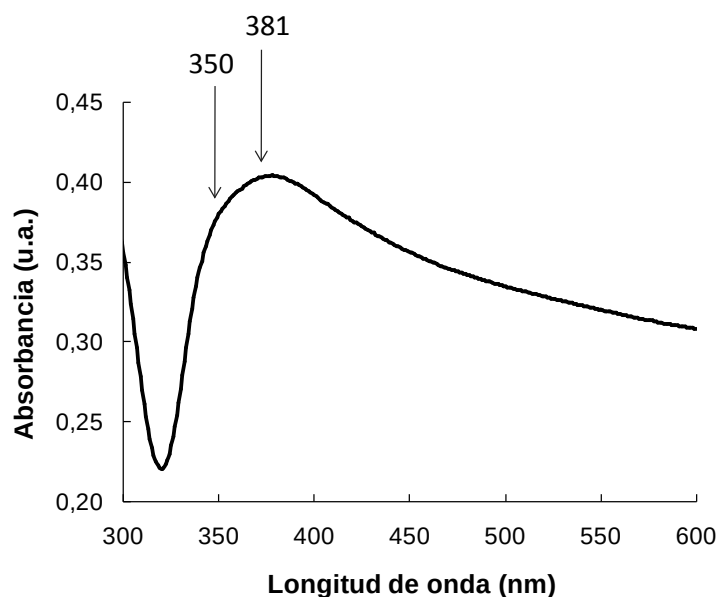


Figura 5. Espectro de absorción UV-visible para la muestra sintetizada a) 0,03 mmoles de AgNO_3 y 461 vatios de potencia, a un tiempo de irradiación de 60 segundos.

III.3.1.2.- Efecto de la ausencia de NaOH en el medio de síntesis.

A los efectos de comparar los resultados de las distintas condiciones de síntesis de las nanopartículas metálicas, se muestran en la *Figura 6* los espectros UV-vis para las suspensiones preparadas con a) 0,03; b) 0,05; y c) 0,07 mmoles de AgNO_3 , en ausencia de NaOH.

Los plasmones mostrados en la *Figura 6* presentan diferencias apreciables con respecto a los obtenidos de las suspensiones de las nanopartículas de plata preparadas en presencia de EG/ NaOH, observándose una impactante disminución de intensidad en la señal de absorbancia, lo cual indica que no se formaron las nanopartículas de plata. En consecuencia el método de síntesis presentado requiere suspender la sal de plata (AgNO_3) en un poliol [36], en este caso se utilizó EG y se agregó una base (NaOH), la suspensión formada es calentada mediante una fuente de irradiación de microondas durante sesenta segundos. La adición de la base fuerte permite formar una especie óxido intermediario de $\text{Ag}^{(1+)}$ (térmicamente inestable). Especie intermediaria que es subsecuentemente reducida a plata metálica, mediante la acción del acetaldehído formado en el medio de síntesis (*Ec.1* y *Ec.2*) y el tratamiento térmico empleado. Sin embargo se entiende, que generalmente el óxido de plata es reducido térmicamente a temperaturas entre 200 y 500 °C [36], lo que marca una gran diferencia con el

procedimiento utilizado en este trabajo, donde por irradiación con microondas se alcanza una temperatura cercana a tan solo 90° C y se logra el objetivo de producir las nanopartículas de Ag^0 .

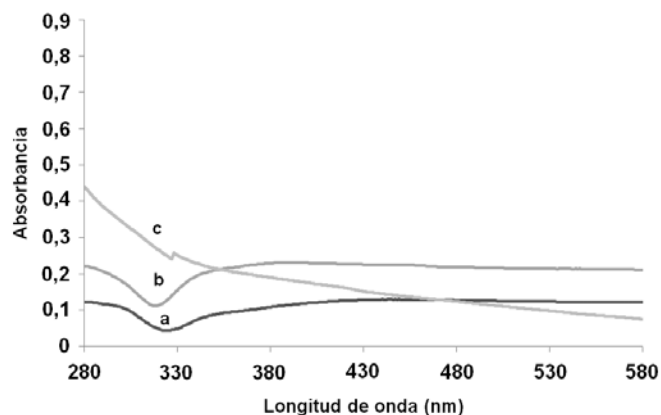


Figura 6. Espectro de absorción UV-visible para la muestra sintetizada a) 0,03; b) 0,05; y c) 0,07 mmoles de AgNO_3 , sin el empleo de NaOH en el medio de síntesis.

III.3.1.3.- Estudio del efecto de la concentración de AgNO_3

Se realizaron estudios de absorción por espectroscopía UV-vis a suspensiones preparadas con 0,03; 0,05; y 0,07 mmoles de AgNO_3 , a las cuales se analizó el efecto de la concentración de la sal de plata en la mezcla de reacción, manteniendo constante la relación de reactivos (Ag/NaOH) y el tiempo de irradiación de microondas el cual fue de 60 segundos. Las curvas de los espectros de absorción UV-vis son mostradas en la Figura 7 (a, b, y c). En las gráficas se pueden observar bandas de resonancia de plasmón superficial de fuerte intensidad, en el rango 350-450 nm. El ensanchamiento y la asimetría de los picos observados, puede ser atribuido a la formación de nanopartículas de diferentes tamaños y formas [42]; pero también pudiera estar indicándonos que esta ocurriendo una agregación de las partículas metálicas de este sistema, ya que se observa absorción en el rango 450-600 nm, dado que en el caso de las nanopartículas de plata, el pico de absorción del plasmón aparece normalmente a una longitud de onda alrededor de los 400 nm, pero su posición exacta depende de varios factores, tales como el diámetro, la forma y la distribución de tamaños de las nanopartículas formadas [17,18,39-41].

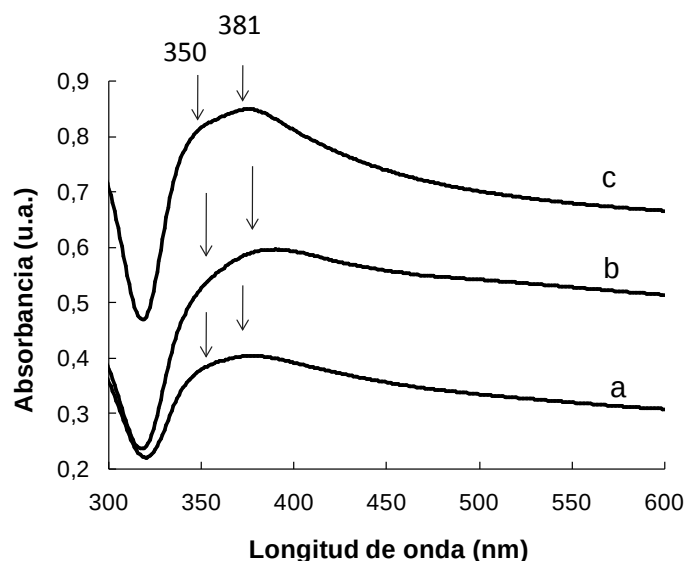


Figura 7. Espectro de absorción UV-visible para la muestra sintetizada empleando a) 0,03; b) 0,05; c) 0,07 mmoles de AgNO_3 , a 461 vatios de potencia en el horno microondas y un tiempo de irradiación de 60 segundos.

III.3.1.4.- Estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para la determinación de la morfología de las nanopartículas metálicas por microscopía electrónica de transmisión, se seleccionó la suspensión de 0,07 mmoles de AgNO_3 en función de los resultados obtenidos por espectroscopía UV-vis, en dónde se aprecia menor ensanchamiento y asimetría en la banda de absorción.

En la *Figura 8* se muestran la imagen del producto obtenido de la síntesis de nanopartículas de plata a partir de la suspensión que contenía 0,07 mmoles de AgNO_3 , después de haber sido irradiadas por microondas a una potencia de 461 vatios, en un tiempo de irradiación de 60 segundos. En la micrografía presentada se aprecia claramente la morfología esférica de las partículas obtenidas, las cuales presentan diámetros en el orden de 4-18 nm y no se distinguen en ellas la presencia de nanoplatos, resultados que están en plena concordancia con la evaluación efectuada mediante UV-vis.

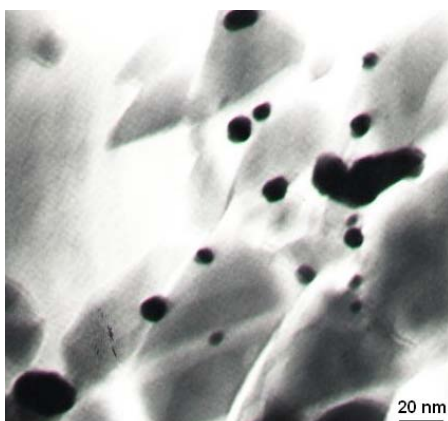


Figura 8. Micrografía (TEM) de las nanopartículas de plata formadas en una suspensión preparada con 0,07 mmoles de AgNO_3 y 461 vatios de potencia, a un tiempo de irradiación de 60 segundos.

III.3.1.5.- Estudio por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Finalmente, se realizó la caracterización de las nanopartículas presentes en la suspensión preparada con 0,07 mmoles de AgNO_3 a una potencia de 461 vatios en el horno de microondas y un tiempo de irradiación de 60 segundos, mediante la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la *Figura 9* se presenta el espectro XPS de alta resolución en la región espectral de $\text{Ag}3d$.

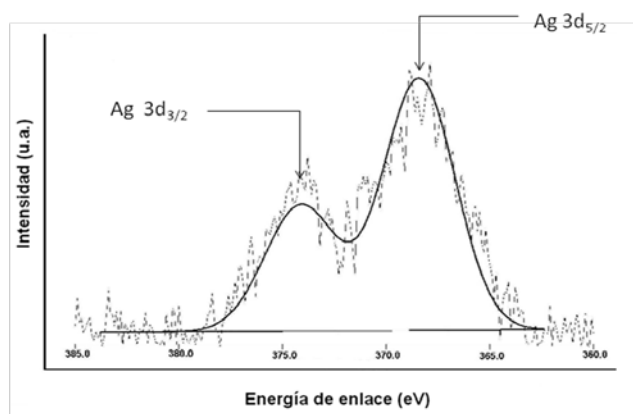


Figura 9. Espectro fotoelectrónico de rayos X en la región $\text{Ag}3d$ para la suspensión de nanopartículas de plata.

En la gráfica se evidencian señales a 374,2 y 368,7 eV las cuales son asignadas a los estados de $\text{Ag}3d_{3/2}$ y $\text{Ag}3d_{5/2}$, respectivamente, energías de enlace que confirman la presencia de plata en estado elemental (Ag^0) [47,48], resultados que concuerdan con los obtenidos por UV-vis, e indican que la metodología utilizada permite preparar las nanopartículas de plata de una manera rápida y sencilla.

En la *Figura 10*, se observa el espectro XPS en la región correspondiente al $\text{C}1s$ (284 a 290 eV), donde es posible identificar cuatro señales [49,50]. Una primera a 284,5 eV, la cual puede ser atribuida al $\text{C}1s$ de enlaces $\text{CH}_n/\text{C}-\text{C}$, una segunda señal es identificada a 286,4 eV, que se asocia con el $\text{C}1s$ de enlaces $\text{C}-\text{OH}$; la tercera señal aparece cercano a los 288,2 eV, que se atribuye al $\text{C}1s$ de carbonos carbonílicos en los enlaces tipo $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ y finalmente aparece una cuarta señal a 290 eV, la cual es atribuida al $\text{C}1s$ de los enlaces $-\text{COOR}$ [47,51].

Estos resultados parecen indicar de manera contundente la existencia de moléculas orgánicas adsorbidas sobre la superficie de las nanopartículas metálicas, las cuales poseen las características que indica el análisis por XPS.

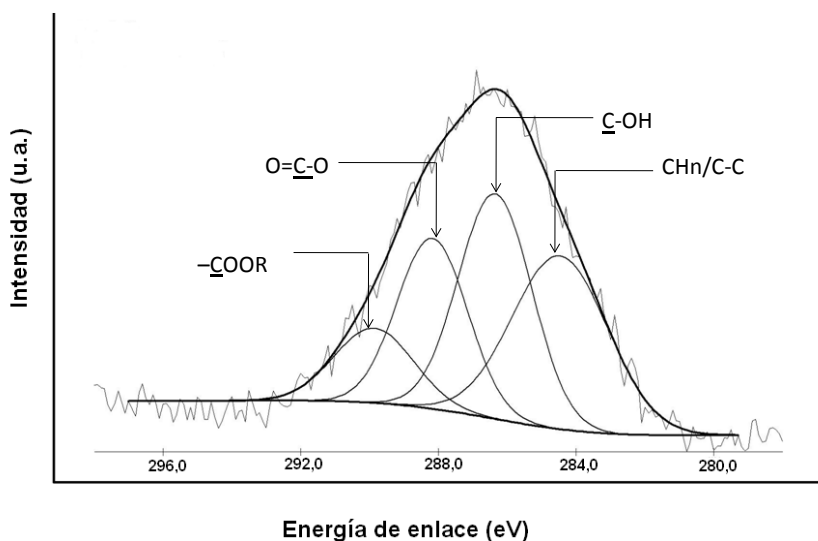


Figura 10. Espectro XPS en la región correspondiente al $\text{C}1s$ (284 a 290 eV).

En la *Figura 11*, se muestra el espectro XPS en la región $\text{O}1s$, (528 a 543 eV) para las nanopartículas obtenidas de la suspensión preparada con 0,07 mmoles de AgNO_3 y una potencia de 461 vatios en el horno de microondas.

Como puede observarse, se encuentra una señal a 531,4 eV, asociada al oxígeno doblemente enlazado a grupos $\text{C}=\underline{\text{O}}$ [49-51], igualmente se encuentra otra señal en 533,3 eV, atribuida a los oxígenos unidos a los grupos $\text{O}=\text{C}-\underline{\text{O}}$ y $\text{C}-\underline{\text{O}}$ [49-51].

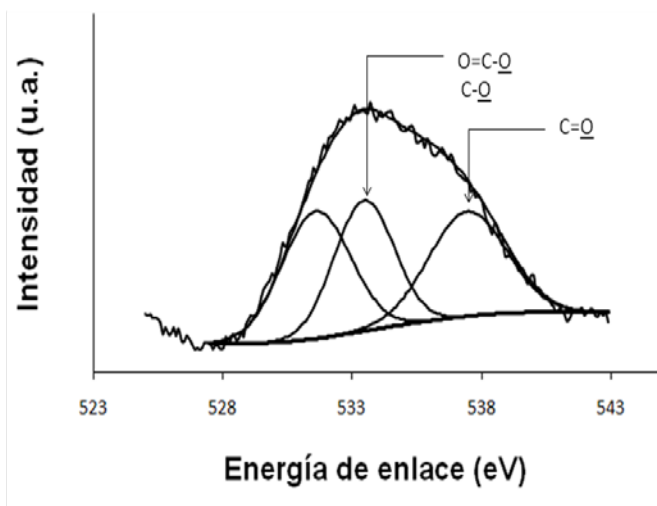


Figura 11. Espectro XPS en la región O 1s, (528 a 543 eV) para la suspensión.

Estos resultados se correlacionan perfectamente bien con los presentados en la *Figura 10* y sugieren que el EG utilizado como solvente en este trabajo, es oxidado a compuestos carbonílicos durante el proceso de reducción, tal y como lo han señalado *Bonet y col.* [4] y se encuentran adsorbidos sobre la superficie de las nanopartículas de plata sintetizadas, actuando como agentes protectores, impidiendo la formación de agregados metálicos de mayores dimensiones.

Los resultados obtenidos indican que a pesar de que la metodología de síntesis no implica el empleo de agentes protectores, las nanopartículas de plata preparadas parecen estar recubiertas por moléculas orgánicas las cuales se adsorben en la superficie de las mismas.

III.3.1.6.- Preparación de suspensiones de nanopartículas de plata con altas concentraciones de AgNO_3

La *Figura 12* muestra dos espectros UV-visibles de suspensiones preparadas con 0,56 mmoles de AgNO_3 y tratada con calentamiento en microondas durante 60 segundos a

una potencia de 461 vatios. Como puede observarse en el plasmón de la Figura 12(a), existe una disminución abrupta de la señal de absorbancia, indicando una baja eficiencia en la reacción, sugiriendo que pocas nanopartículas deben estar presentes en la suspensión tratada. Esto puede ser atribuido al efecto de “aglomeración” que pudieran presentar las nanopartículas en el medio de síntesis. La suspensión obtenida fue tratada con agitación ultrasónica durante 15 minutos adicionales, a fin de romper los agregados formados y observar el plasmón correspondiente. La curva obtenida (Figura 12 (b)) luego de aplicar el tratamiento con ultrasonido indica una banda de muy alta intensidad, ancha y poco simétrica sobre los 470 nm, lo que pareciera sugerir la presencia de **agregados de nanopartículas** de plata de diferentes tamaños y morfologías, dado que de acuerdo a lo sugerido por [17,18 20,21, 26,27], este es el patrón que se cumple cuando las partículas de plata formadas son heterogéneas.

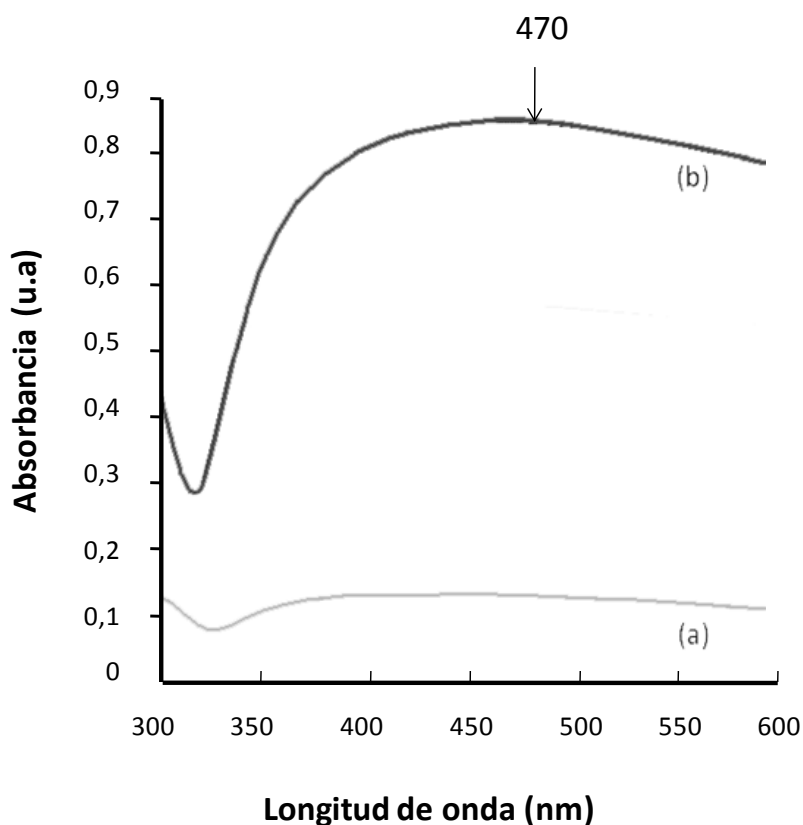


Figura 12. Espectro de absorción UV-vis de (a) suspensión 0,56 mmol de AgNO_3 irradiada a 60 segundos y potencia de 461 vatios, b) suspensión 0,56 mmol de AgNO_3 irradiada 60 segundos, a potencia de 461 vatios y agitación ultrasónica durante 15 minutos.

III.3.1.7.- Preparación de los sólidos soportados $Ag/\gamma-Al_2O_3$

Estudio por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los sólidos soportados Ag/Al_2O_3

Se prepararon los sólidos $Ag/\gamma-Al_2O_3$ con contenidos de plata al 1 y 8% p/p. En las muestras preparadas al 1% p/p de Ag se observó una composición superficial que contiene solamente carbono, oxígeno y aluminio. No hay evidencia de la presencia de plata ya que mediante el análisis por XPS, las señales de Ag 3d_{3/2} y Ag 3d_{5/2} se encuentran ausentes.

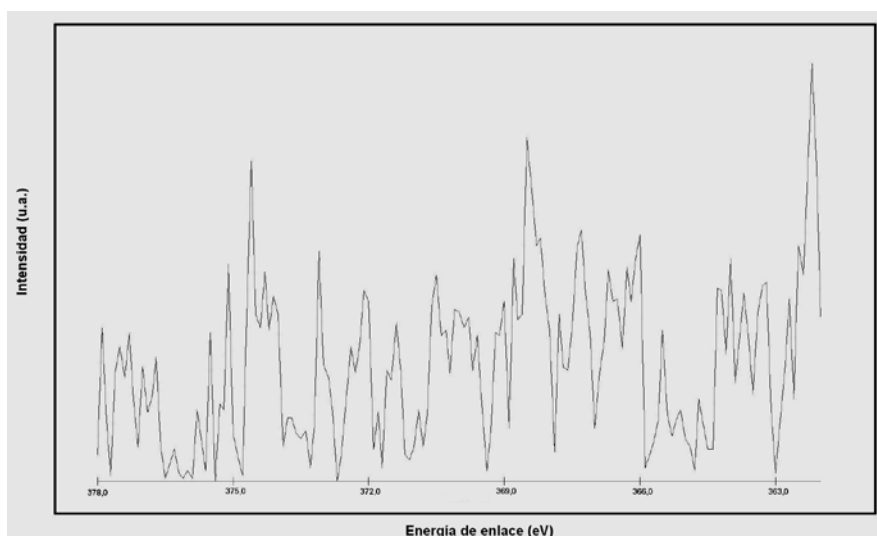


Figura 13. Espectro XPS en la región Ag 3d, para el soporte sólido preparado con un contenido de plata al 1% p/p.

Es de asumir entonces, que las nanopartículas de plata están colocadas dentro de los espacios intra-partícula de la estructura del óxido de aluminio y /o dentro de los granos del sólido. La detección de plata metálica por XPS solo se logró observar en sólidos sintetizados con contenidos de plata mayores al uno por ciento. Es de esperar entonces, que cuanto menos expuestas estén las nanopartículas de plata en el soporte de γ -alúmina, menos posibilidades tendrán de estar en contacto con los microorganismos y bacterias presentes en las aguas a ser tratadas, para de este modo lograr su eliminación. Ello significa que este tipo de sólidos soportados en esa concentración, no deberían ser los más efectivos para alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo.

La Figura 14 presenta los difractogramas obtenidos para la γ -alúmina comercial y el sólido preparado con un contenido de plata de 1% p/p.

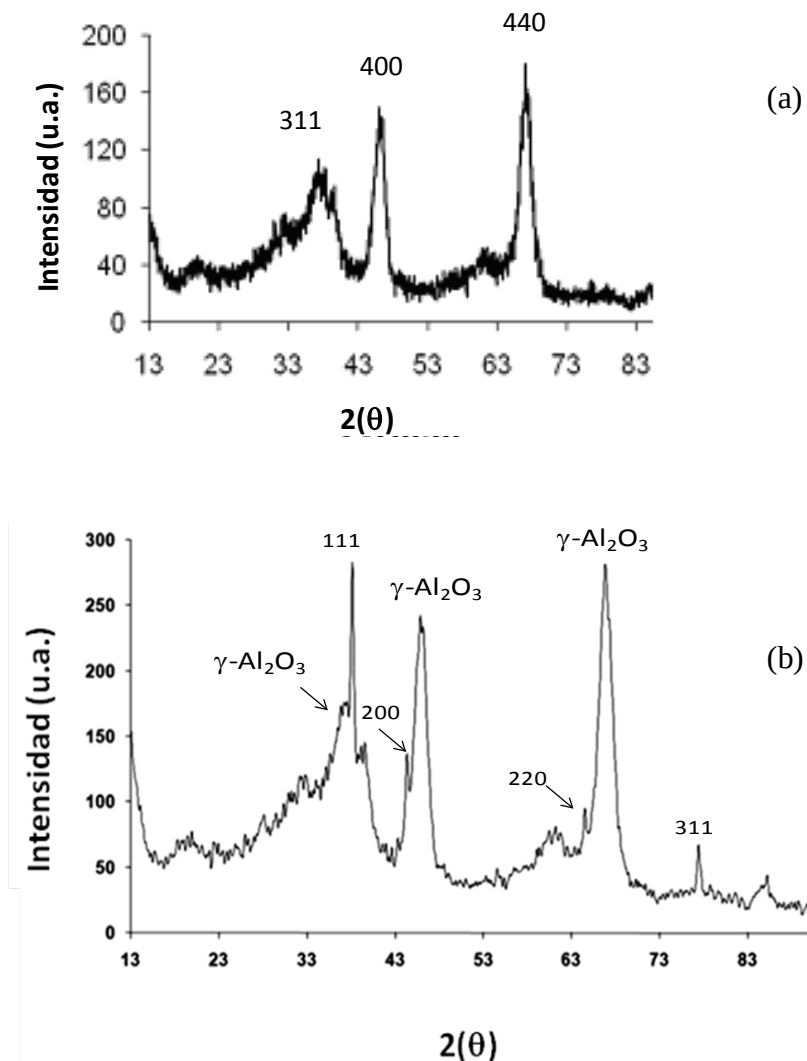


Figura 14. Difractogramas de la alúmina comercial (a) y de la alúmina comercial con Ag soportada (b).

En los difractogramas mostrados, se puede observar claramente que la estructura de la alúmina es preservada después de la deposición de las partículas de plata, pues en el difractograma correspondiente a la Figura 14b aún se observan las señales características de los óxidos de aluminio, las cuales exhiben reflexiones a los ángulos 2θ en 38°, 45° y 67°, correspondientes a los planos (311), (400), (440) de la fase gamma. Igualmente podemos apreciar en el patrón de difracción correspondiente al sólido con plata soportada, unas señales estrechas a los ángulos 2θ de 38.3, 44.3, 64.7 y 77.4, correspondientes a las reflexiones asignadas a los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente, lo que confirma la presencia de plata metálica en la fase

cúbica de caras centradas. Esto es sin duda una evidencia de la existencia de plata soportada, de cierta cristalinidad, y de la presencia de *agregados* o *cúmulos* de *nanopartículas de grandes tamaños* [5], lo cual está en concordancia con lo discutido anteriormente en la sección III.3.1.6, correspondiente al análisis por UV-visible para suspensiones preparadas con altas concentraciones de AgNO_3 .

En la *Figura 15* se muestra Espectro XPS en la región Ag3d, para el sólido soportado $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado con un contenido de plata al 8%, p/p. En dicha figura se evidencian los picos asignados a $\text{Ag}3d_{3/2}$ y $\text{Ag}3d_{5/2}$ los cuales pueden identificarse a 374,2 y 368,7 eV, respectivamente. Estas energías de enlace confirman la presencia de plata en estado elemental (Ag^0) [47-48].

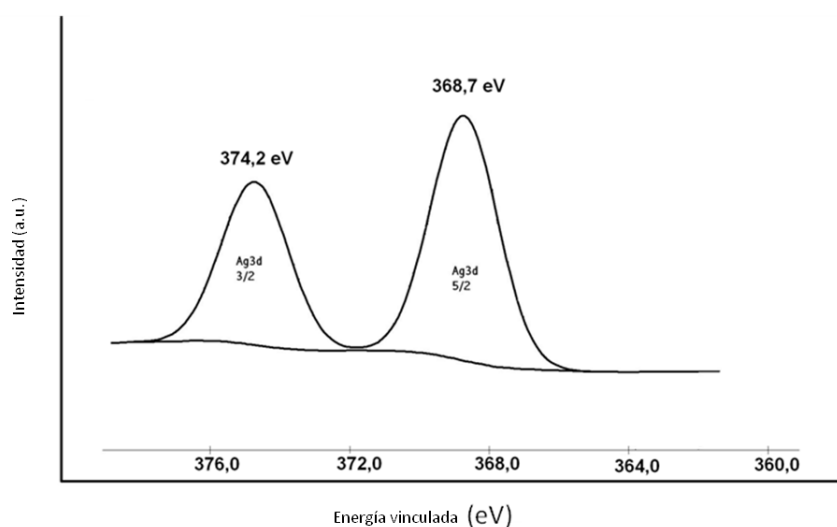


Figura 15. Espectro XPS en la región Ag 3d, para el soporte sólido preparado con un contenido de plata al 8% p/p.

Dados los resultados obtenidos mediante los estudios efectuados por XPS y DRX, se determinó la concentración de plata en los sólidos soportados preparados al 1% p/p, para ello fue realizado un análisis químico empleando la técnica de ICP-OES.

En los resultados obtenidos, se observó que los materiales preparados contienen un 91% de la plata inicialmente añadida.

Por otra parte, los resultados mostrados indican también que la temperatura de reacción alcanzada durante los 60 segundos de irradiación con microondas fue cercana a los 90 °C, lo que fue suficiente en este caso para permitir la reducción del AgNO_3 a plata metálica.

III.3.1.8.- Análisis por Microscopía Electrónica -(EDX)

Los sólidos soportados se analizaron empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX), ello con el fin de determinar la presencia de los posibles agregados formados por la aglomeración de las nanopartículas de plata, dadas las condiciones de síntesis aplicadas, en las cuales no se emplearon agentes protectores.

La Figura 16, muestra en detalle las partículas de alúmina del sólido ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$) preparado con 1% p/p de plata soportada. A dichos sólidos se le realizaron pruebas de EDX en puntos aleatorios sobre su superficie para determinar la composición química de la misma.

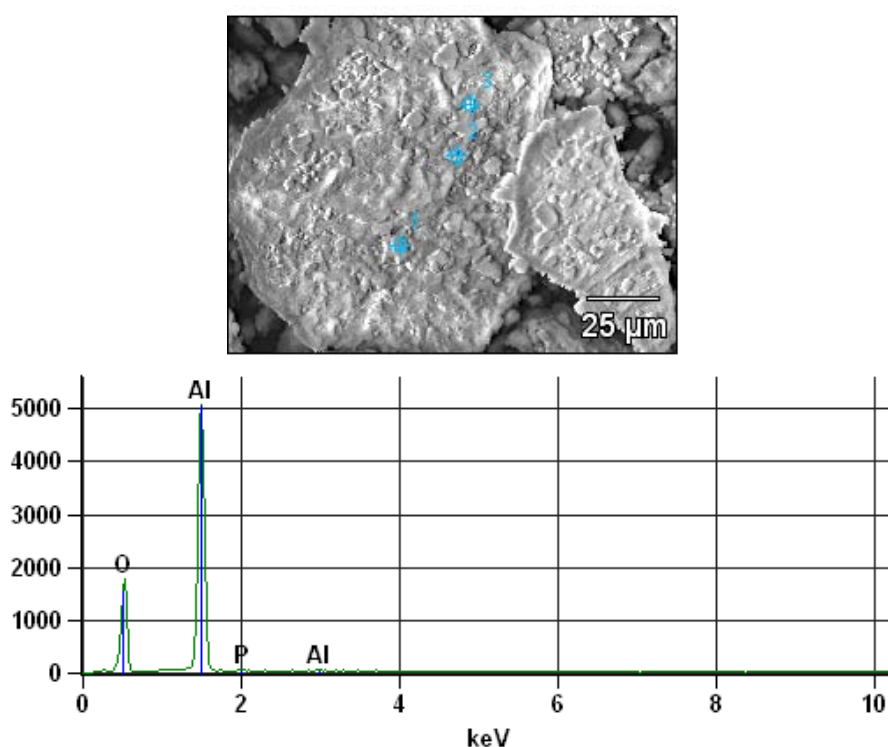


Figura 16. Microscopía electrónica de barrido (MEB) de 1% de Ag dispersa en la alúmina y EDX de la superficie seleccionada (Magnificación 800X, voltaje 20,0 KV).

Según el análisis químico obtenido (Figura 16), empleando la técnica de EDX, se puede apreciar que sobre la superficie de la alúmina existe la presencia de ciertos elementos como en este caso el fósforo, lo que ha podido ser atribuido a alguna impureza presente en la muestra, sin embargo en ningún punto se evidencia la existencia de plata. Este fenómeno concuerda con lo observado en los estudios realizados por XPS; pero sin

embargo, el análisis elemental realizado por ICP-AES, muestra la presencia de plata, lo que nos hace inferir que las nanopartículas están ocupando los espacios inter-partícula o el interior de los mesoporos del sólido soporte, por lo cual el análisis superficial por EDX no permite su detección.

Por otra parte, los estudios de adsorción física de nitrógeno realizados a los soportes (alúmina) antes de su tratamiento con la plata, señalan distribuciones de tamaños de poro muy estrechas y de tipo monomodal, con unos tamaños promedios de poro del orden de los 6,2 nm. Esto pareciera indicar, que los tamaños de las nanopartículas de plata sintetizadas en la suspensión con un contenido de plata del 1%, deben tener tamaños promedio menores de 6,2 nm.

La *Figura 17* muestra la microscopia electrónica de barrido (MEB)- EDX de la muestra preparada con 8% /p/p de Ag. En ella puede observarse zonas claras, que se pueden atribuir a los agregados de plata o aglomeraciones de las partículas de plata.

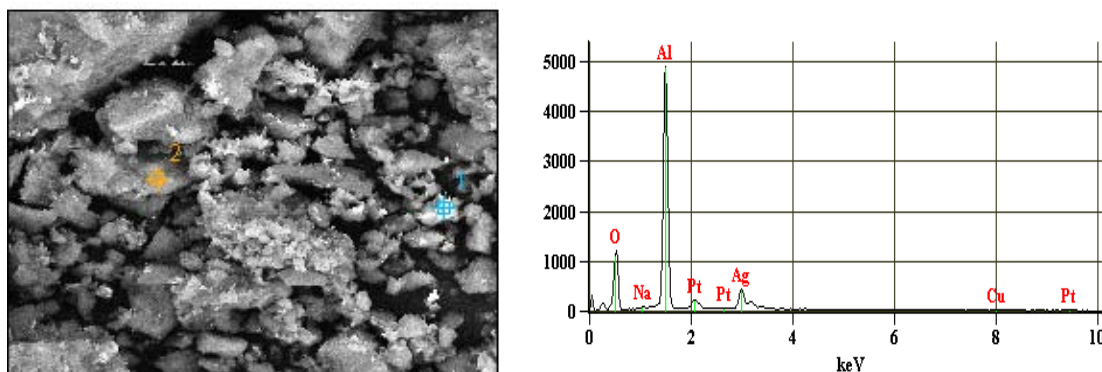


Figura 17. Micrografía (MEB) de Ag al 8% p/p dispersa en la alúmina y EDX de la superficie seleccionada (magnificación x10000, voltaje 20.0 KV).

La *Figura 18* muestra la microscopia electrónica de barrido (MEB)- EDX de un sólido preparado al 8% /p/p de Ag con una magnificación de 8000X.

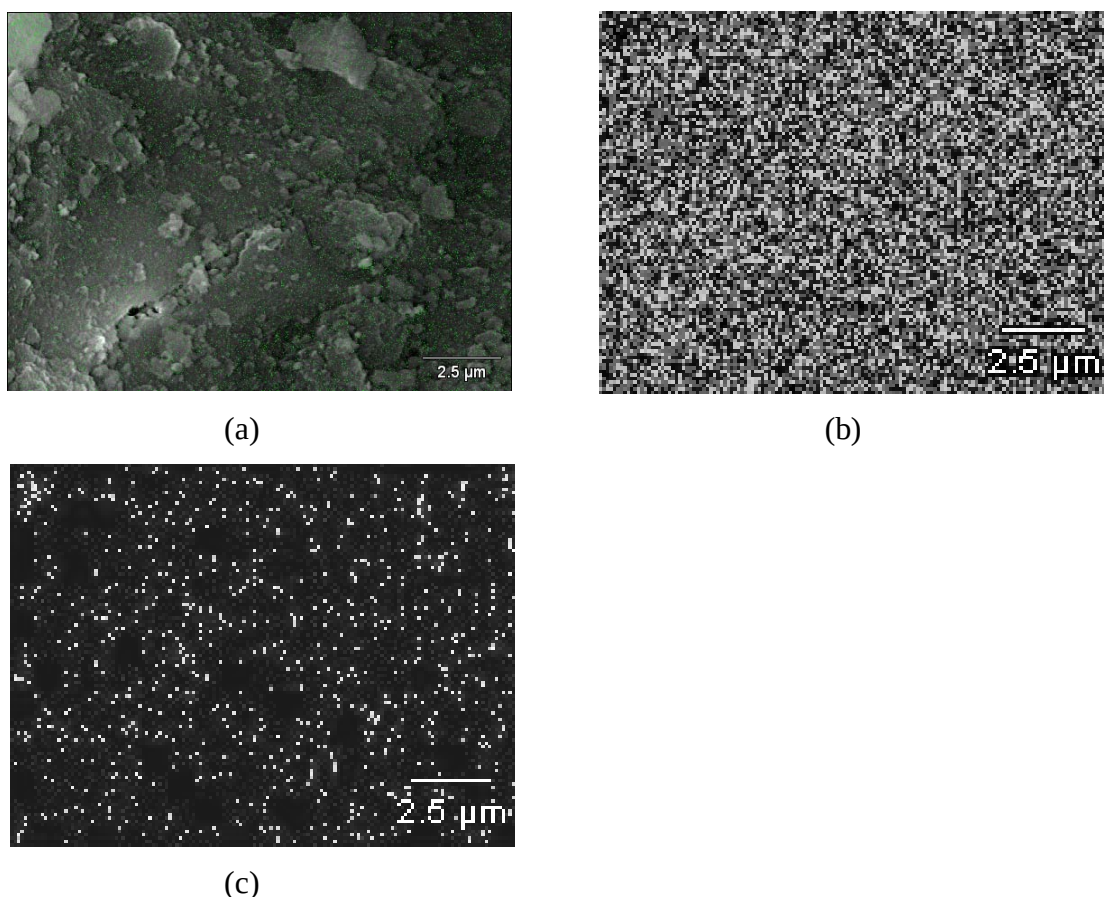


Figura 18. Micrografía (MEB) del sólido Ag/ Al₂O₃ con 8% p/p de Ag soportada (a) y EDX de la superficie seleccionada b) aluminios y plata (c) presentes (magnificación x 8000, voltaje 20.0 KV).

Como puede observarse, en las *Figura 17 y 18*, el análisis efectuado por EDX indica la presencia de plata uniformemente distribuida en la superficie del sólido (puntos blancos). Esto sugiere que el tratamiento aplicado con ultrasonido logró la *disgregación de los aglomerados* de plata formados, en todo el soporte.

Por otra parte, pareciera que el empleo de altas concentraciones de nanopartículas de plata permite el relleno de la superficie porosa quedando mayor contenido de grupos de nanopartículas en el exterior del soporte. En este sentido se procedió a realizar un estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM) a fin de determinar el tamaño promedio de los cúmulos de nanopartículas en el sólido soportado Ag/ Al₂O₃, el cual fue preparado con un contenido de plata cercano al 8% p/p.

III.3.1.9.- Análisis por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

En la *Figura 19* se muestra una micrografía, realizada mediante TEM, del sólido Ag/ Al₂O₃ preparado con 8% p/p de plata soportada.

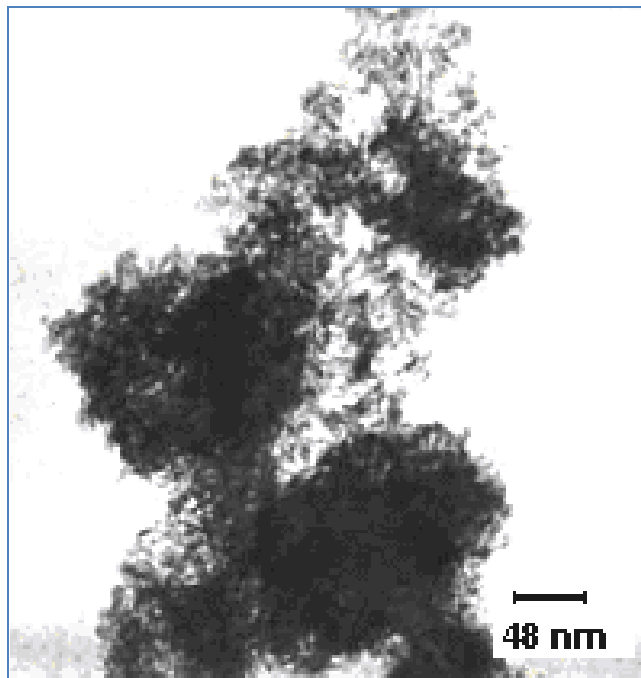


Figura 19. Micrografía (TEM) del sólido Ag/ Al₂O₃ con 8% p/p de Ag soportada

Como puede observarse en la *Figura 19*, mediante este método de síntesis se obtienen cúmulos de partículas nanométricas, las cuales se encuentran dispersas en la alúmina. Las micrografías efectuadas por TEM permitieron estimar el tamaño de estos aglomerados de nanopartículas de plata presentes en el soporte, los cuales están en el orden de los 40-160 nm aproximadamente. Por otra parte, se realizó un conteo de la frecuencia de aparición de las partículas de un tamaño determinado en los agregados observados, lo que da como resultado el histograma mostrado en la *Figura 20*. El número de partículas contadas por cada micrografía fue del orden de 500, y varias micrografías fueron empleadas en este análisis. Para esta data el diámetro de partículas [d(nm)] puede ser obtenido de la expresión: $d = \Sigma n d_i^3 / \Sigma n d_i^2$ [53]. Los resultados obtenidos sugieren que el diámetro promedio de las partículas está alrededor de 14,4 nm y que un 42% de las nanopartículas sintetizadas por este método de preparación poseen tamaños alrededor de los 5 nm.

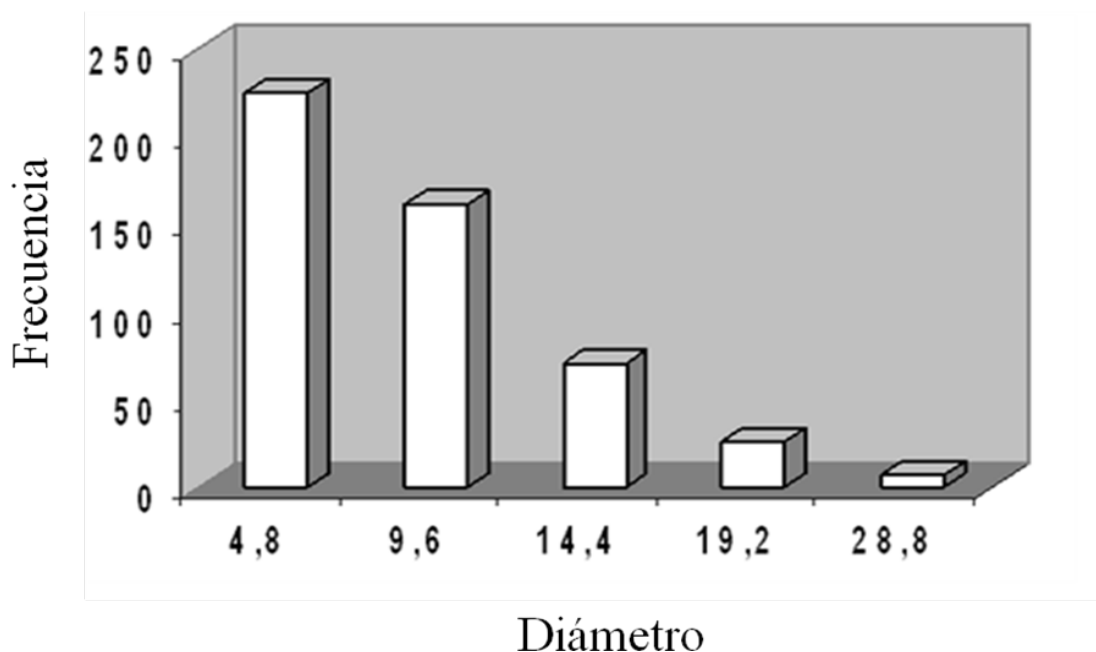


Figura 20. Distribución de los tamaños de partículas en la micrografía TEM.

III.3.1.10.- Selección del sólido soportado $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a emplear en el proceso de desinfección. Resultados de la simulación del proceso de desinfección empleando $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en sistemas por carga, mediante ensayos a escala laboratorio

A continuación se muestran los resultados de las pruebas realizadas con los soportes preparados a fin de determinar su actividad bacteriológica en aguas con las características antes especificadas. Los sólidos preparados con un contenido de plata al 1% fueron evaluados y no mostraron actividad antibacterial. En este sentido se efectuaron los estudios de desinfección con los materiales preparados al 8% p/p de Ag, tal y cómo es presentado a continuación:

III.3.1.11.- Nanopartículas de plata soportadas sobre γ -alúmina (polvo), en un sistema por carga, escala laboratorio

Para este ensayo se emplearon sólidos $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con 8 % p/p de plata soportada. Se colocaron 10, 50 y 100 mg del material en un litro de agua bajo agitación continua, en un sistema por carga. Se realizaron estudios en agua cruda (tal como fue captada de la fuente) y en agua filtrada. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 2. Resultados de las *de la simulación del proceso de desinfección* en los sólidos soportados Ag/ γ -Al₂O₃ (en polvo), en un sistema por carga, a escala laboratorio.

Densidad de organismos coliformes (ufc/1mL)						
Ag /Al ₂ O ₃ (mg/L)	10		50		100	
Moles de Ag	7,4 x10 ⁻⁶		37 x 10 ⁻⁶		74 x 10 ⁻⁶	
Tiempo de acción (min)	Agua cruda	Agua filtrada	Agua cruda	Agua filtrada	Agua cruda	Agua filtrada
5	> 1 x 10 ³	> 1 x 10 ³	200*	230	30*	0
30	> 1 x 10 ³	> 1 x 10 ³	120*	410	80*	0

Condiciones iniciales: Agua cruda: 1x10⁴ ufc/ mL. Agua filtrada: 6x10³ ufc/ mL

* Se desarrollaron incontables colonias atípicas que pudieron interferir en el crecimiento de los organismos coliformes, lo que explicaría una densidad menor en la muestra de agua cruda que en la filtrada. En las muestras filtradas, hubo desarrollo de colonias atípicas pero en menor concentración.

En la *Tabla 2*, se puede observar el efecto bactericida que poseen 10, 50 y 100 mg de los sólidos soportados Ag/Al₂O₃, indicando que la utilización de dosis de 10 mg de Ag/Al₂O₃ no posee efecto bactericida alguno, siendo necesario por lo menos 50 mg del material sintetizado para que ocurra la desinfección. También puede apreciarse, que la remoción de los microorganismos en agua filtrada fue total. Esto puede ser atribuido, a que la eliminación de los sólidos suspendidos por el proceso del filtrado favorece el contacto de las nanopartículas con las bacterias, facilitando así su eliminación.

Al comparar los resultados obtenidos con los presentados en la literatura (para un sistema de nanopartículas de plata sintetizadas a partir de un precursor organometálico, y en presencia de agentes estabilizantes [52] (Tabla 3)), se puede observar, que las nanopartículas obtenidas y los sólidos soportados Ag/ Al₂O₃ mediante el método de síntesis propuesto, son eficientes en la desinfección ya que logran la eliminación de los microorganismos en un tiempo de contacto mínimo de 5 minutos, empleando tan solo (3,7-7,4) 10⁻⁵ moles de Ag. Esto puede ser atribuido a que las nanopartículas

sintetizadas fueron obtenidas en un medio de síntesis en el cual no se emplearon agentes o polímeros estabilizantes, los cuales siempre tienden a formar una gran cápsula protectora alrededor de las nanopartículas, disminuyendo así la superficie de contacto y en consecuencia su acción desinfectante sobre estos microorganismos.

Tabla 3. Actividad bactericida de nanopartículas de plata preparadas en presencia de agentes estabilizadores [52].

Tiempo (h)	Recuento bacteriano en UFC/mL en presencia de Ag			
	moles Ag	6,25 $\mu\text{g/mL}$	12,5 $\mu\text{g/mL}$	25 $\mu\text{g/mL}$
0	1×10^4	1×10^4	1×10^4	1×10^4
3	4×10^4	1×10^2	$< 1 \times 10^2$	$< 1 \times 10^2$
6	1×10^6	$3,7 \times 10^3$	$< 1 \times 10^2$	$< 1 \times 10^2$
8	1×10^8	2×10^4	1×10^2	$< 1 \times 10^2$
24	1×10^9	1×10^9	$< 1 \times 10^2$	$< 1 \times 10^2$

III.3.1.12.- Determinación del contenido de plata residual

Se realizaron análisis de plata residual a las aguas tratadas con los sólidos $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$, una vez culminadas las experiencias. Para ello se empleó la técnica de ICP-OES, a fin de verificar que los niveles de plata en el agua tratada se encuentran dentro de los límites máximos permisibles propuestos por las normas internacionales de agua potable de la Organización Mundial de la Salud (OMS). Estas normativas indican que cuando se utilizan sales de plata para mantener la calidad bacteriológica del agua de consumo, se pueden tolerar concentraciones de hasta 0,1 mg/L sin riesgo para la salud [37, 54].

Los análisis realizados a las aguas tratadas con los sólidos sintetizados mostraron concentraciones de plata por debajo de 0,1 mg/L, lo cual se encuentra ajustado a normas para la calidad de agua potable.

CONCLUSIONES

- El método de síntesis propuesto empleando un poliol (etilenglicol) en ausencia de agentes protectores, polímeros o surfactantes, y un calentamiento por irradiación con microondas permite obtener nanopartículas de plata de diferentes tamaños y morfologías.
- Los estudios por XPS demostraron, que a pesar de que la metodología de síntesis empleada no implica la utilización de agentes protectores (polímeros o surfactantes), en el medio de síntesis se generan compuestos carbonílicos como producto de la oxidación del etilenglicol, los cuales se adsorben en la superficie de las nanopartículas impidiendo su agregación, si estas son preparadas a bajas concentraciones de AgNO_3 .
- A partir de las micrografías TEM y las señales observadas por DRX, se confirmó que los sólidos preparados al 8 % p/p Ag contienen *aglomerados* de nanopartículas, los cuales se identificaron como plata cristalina fcc.
- La eficiencia bactericida de las nanopartículas de plata disminuye con la presencia de turbiedad en el agua a tratar, así como con la mayor densidad bacteriológica.
- Los agregados de nanopartículas de plata soportadas en γ -alúmina poseen un efecto bactericida cuando se preparan los materiales a concentraciones cercanas al 8% p/p.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ayres R.M., Mara D., “*Manual de Técnicas Parasitológicas y Bacteriológicas de Laboratorio*” Edición de la Organización Mundial de la Salud OMS, 1997, pag. 9-17.
2. Herrera Melián J. A., Doña Rodríguez J. M., Viera Suárez A., Tello Rendón E., Valdés do Campo C., Arana J. and Pérez Peña J., “*The Photocatalytic Disinfection of Urban Waste Waters*”, Chemosphere 2000, **41(3)**; 323-327.
3. Zaleska A., “*Doped-TiO₂ : A Review*”, Recent Patents, Engineering 2008, **2(3)**; 157-164.
4. Chen M., Yan L., He H., Chang Q., Yu Y., Qu J., “*Catalytic Sterilization of Escherichia coli K 12 on Ag/Al₂O₃ Surface*”, Journal of Inorganic Biochemistry 2007, **101**; 817-823.
5. Yuranova T., Rincón A. G., Pulgarin C., Laub D., Xantopoulos N., Mathieu H.J., Kiwi J., “*Performance and Characterization of Ag-cotton and Ag/TiO₂ Loaded Textiles During the Abatement of E. coli*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2006, **181**; 363-369.
6. Davies R.L., Etris S. F., “*The Development and Functions of Silver in Water-Purification and Disease-Control*”, Catalysis Today 1997, **36**; 107-114.
7. Bradey J. S., Schmid G., “*In Clusters and Colloid, From Theory to Applications*”, Edición VCH: Weinheim 1994, 523.
8. Bonet F., Grugeon S., Herrera U, R., Tekeia-Elhsissen K., Tarascon J.M., “*In Situ Deposition of Silver and Palladium Nanoparticles Prepared by The Polyol Process, and Their Performance as Catalytic Converters of Automobile Exhaust Gases*”, Solid State Sciences 2002, **4(5)**; 665-670.
9. Sun J., Jia Y., Tillard M., Belin C., “*Mechanism of Preparing Ultrafine Copper Powder by Polyol Process*”, Materials Letters. 2005, **59**, 3933-3936.
10. Jiang L., Wang A., Zhao Y., Zhang J., Zhu J., Inorganic Chemistry Communications 2004, **7(4)**; 506-509.

11. Lu H., Liu X. L., Wang X. F., Qian X. F., Yin J., Zhu Z. K., “*Silver Nanocrystals by Hyperbranched Polyurethane-Assisted Photochemical Reduction of Ag⁺*”, Materials Chemistry and Physics 2003, **81 (1)**; 104-107.
12. Faraday M., “*Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*”, Philosophical Transactions of the Royal Society London 1857, **14**; 145-181.
13. Wiley B., Sun Y., Mayers B., Xia Y., “*Cover Picture: Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver*”, Chemistry.- A European Journal 2005, **11(2)**; 431-454.
14. Chou K., Lai Y., “*Effect of Polyvinyl Pyrrolidone Molecular Weights on the Formation of Nanosized Silver Colloids*”, Materials Chemistry And Physics 2004, **83 (1)**; 82-88.
15. Lewis L.N., “*Chemical Catalysis by Colloids and Clusters*”, Chemical Reviews 1993, **93**; 2693-2730
16. Richards R.M., “*Nanoscope Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications*”, European Journal Inorganic Chemistry 2001, **10**; 2455-2480.
17. Turkevich J., Kim G., “*Palladium: Preparation and Catalytic Properties of Particles of Uniform Size*”, Science 1970, **169**; 873-879.
18. Mu X., Evans D., Kou Y., “*A General Method for Preparation of PVP-Stabilized Noble Metal Nanoparticles in Room Temperature Ionic Liquids*”, Catalysis Letters 2004, **97**; 151-154.
19. Wook Kan S. , Hong J. , Park J. , Mun S.H. , Kim J.H. , Cho J. , Char K., Kang Y.S. , “*Nanocomposite Membranes Containing Positively Polarized Gold Nanoparticles for Facilitated Olefin Transport*”, Journal of Membrane Science 2008, **321**; 90-93.
20. Patel K., Kapoor S., Dave D., Murkherjee T., “*Synthesis of Nanosized Silver Colloids by Microwave Dielectric Heating*”, Journal of Chemical Sciences 2005, **117**; 53-60.
21. Zhu H., Zhang C., Yin Y., “*Rapid Synthesis of Copper Nanoparticles by Sodium Hypophosphite Reduction in Ethylene Glycol Under Microwave Irradiation*”, Journal of Crystal Growth 2004, **270**; 722-728.

22. Chen W., Lee, J.Y., Liu, Z., “ *Preparation of Pt and Pt Ru Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes by Microwave-Assisted Heating Polyol Process*”, Materials Letters 2004, **58(25)**; 3166.
23. Chou K., Lai Y., “*Effect of Polyvinyl Pyrrolidone Molecular Weights on the Formation of Nanosized Silver Colloids*”, Materials Chemistry and Physics 2004, **83 (1)**; 82-88.
24. Kelly K. L., Coronado E., Zhao L. L., Schatz G. C. “*The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*”, The Journal of Physical Chemistry B, 2003, **107**; 668-677.
25. Sosa I. O., Noguez C., Barrera R. G. “*Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes*”, The Journal of Physical Chemistry B 2003, **107**; 6269-6275.
26. Petit C., Lixon P., Pileni M. P. “*In Situ Synthesis of Silver Nanocluster in AOT Reverse Micelles*”, The Journal of Physical Chemistry 1993, **97**; 12974-12983.
27. Mock J. J., Barbic M., Smith D. R., Schultz D. A., Schultz S. “*Shape Effects in Plasmon Resonance of Individual Colloidal Silver Nanoparticles*”, Journal of Chemical Physics 2002, **116 (15)**; 6755-6759.
28. Lan Y., Hu CH., Hu X., Qu J., “*Efficient Destruction of Pathogenic Bacteria with AgBr/TiO₂ Under Visible Light Irradiation*”, Applied Catalysis. B: Environ. 2007,**733**; 54-360.
29. Tortora G. J., “*Introducción a la Microbiología*”. Editorial Panamericana. 9º Edición. Bogotá, D.C., Colombia. 2007, Pág. 357-364.
30. Baquero F., “*Evolutionary Biology of Bacterial and Fungal Pathogens*”. Editorial American Society of Microbiology”, 2008 1ª Edición. Washington, D.C. Pág. 117-120.
31. Arboleda J., “*Teoría y Práctica de la Purificación del Agua*”, Editorial Mc Graw Hill Interamericana, S.A. Tercera Edición. Santa Fé de Bogotá, Colombia, 2000, Pág. 633-677.
32. American Water Works Association, A.W.W.A. “*Calidad y Tratamiento del Agua*”, Editorial Mc Graw-Hill. 1ª Edición. Mexico, D.F. 2002, Pág. 728-742.
33. Mendes J., Maza C., “*Diseño de un Sistema para la Desinfección de Aguas de Consumo Humano y de Uso Industrial Empleando un Material Inorgánico*

- Antibacterial* . Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela, 2009.
34. Gray, N. F. “*Calidad del Agua Potable: Problemas y soluciones*”, Editorial Acibria. 1ª Edición. Zaragoza, España. 1997, Pág. 213-229.
35. Sondi I., Salopek Sondi B., “*Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: a Case Study on E. Coli as a Model for Gram-negative Bacteria*”, Journal of Colloidal and Interface Science 2004, **275**; 177-182.
36. Goia D. V., Fritzsche S., Kempf B., Braumann P., Vandeveld T., Charles, “*Process For Manufacture of Silver-Based Particles and Electrical Contact Materials*” Patent WO/2007/112926).
37. Da Silva F., Ferreira F., V., De Souza, M. “*Adaptação de Forno de Microondas Doméstico Para Realização de Reações de Transesterificação Sob Refluxo e Catálise por Argilas*” Química Nova 2006, **29(2)**; 376-380.
38. Mizukoshi Y., Takagi E., Okuno H., Oshima R., Maeda Y., Nagata Y., “*Preparation of Platinum Nanoparticles by Sonochemical Reduction of The Pt(IV) ions: Role of Surfactants*”, Ultrasonics Sonochemistry 2001, **8(1)**; 1-6
39. Mulvaney P., “*Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles*”, Langmuir 1996, **12**, 788-800.
40. Van der Zande B. M. I., Böhemer M. R., Fokkink L. G. J, Schönenberger C., “*Colloidal Dispersions of Gold Rods: Synthesis and Optical Properties*”, Langmuir 1999, **16**; 451-458.
41. Kottmann J. P., Martin O.J.F., Smith D.R., Schultz S., “*Dramatic Localized Electromagnetic Enhancement in Plasmon Resonant Nanowires*”, Chemical Physics Letters 2001, **341(1-2)**; 1-6.
42. Cai-Xia K., Zhu J., Zhu X., “*Silver Nanostructures With Well-Controlled Shapes: Synthesis, Characterization and Growth Mechanisms*”, Journal of Physics D: Applied Physics 2008, **41(15)**; 155304-155313.
43. Petit C., Lixon P., Pileni M. P., “*Synthesis in Situ of Silver Nanocluster in AOT Reverse Micelles*”, Journal of Physical Chemistry 1993, **97(49)**; 12974-12983.
44. Mohanty J., Palit D., Shastri L.V., Sapre A.V., “*Pulsed Laser Excitation of Phosphate Stabilised Silver Nanoparticles*”, Proceedings of the Indian Academy of Sciences: Chemical Sciences 2000, **112(1)**; 63-72.

45. Cheng J., Wang J., Zhang X., Jin Y., “*Microwave-Assisted Green Synthesis of Silver Nanoparticles by Carboxymethyl Cellulose Sodium and Silver Nitrate*”, Materials Chemistry and Physics 2008, **108**; 421-424.
46. Tian X., Wang W., Cao G., “*A Facile Aqueous-Phase Route for the Synthesis of Silver Nanoplates*”, Materials Letters. 2007, **61(1)**, 130-133.
47. Sharma J., Chaki N. K., Mandale A. B., Pasricha R., Vijayamohanan K, J. “*Controlled Interlinking of Au and Ag Nanoclusters Using 4-aminothiophenol as Molecular Interconnects*”, Colloid Interface Science 2004, **272(1)**; 145-152.
48. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol, P.E., K.D., Bomben, P.E., “*Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”, Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1992.
49. Heister K., Johansson L. S. O., Grunze M., Zharnikov M., “*A Detailed Analysis of the C 1s Photoemission of n-alkanethiolate Films on Noble Metal Substrates*”, Surface Science. 2003, **529**; 36-46.
50. Pijpers A. P., Meier R. J., “*Core Level Photoelectron Spectroscopy for Polymer and Catalyst Characterization*”, Chemical Society Reviews 1999, **28**; 233-238.
51. Rjeba B. M., Labzourb A.M, Rjebb A., Sayouric S., Chafik M., Idrissid E., Masseye S., Adnote A., Roye D., “*Contribution To The Study By X-Ray Photoelectron Spectroscopy of The Natural Aging of The Polypropylene*”, M. J. Condensed Matter 2004, **5(2)**; 168-172.
52. Fernández Garbavo E. J., Torres Manrique C., López de Luzuriaga Fernández J. Monge Oroz M. y García Barrasao J. “*Método de Obtención de Nanopartículas de Plata*”. Oficina Española de Patentes y Marcas 2-304-101.
53. Melo L., Diaz Y., Mediavilla M., Llanos A., Albornoz A., Brito J.L. “*Preparation and Characterization of Bifunctional Catalysts of the Pd, Pt/H[Ga]MFI types*”, Catalysis Today 2008, **135**; 99-105.
54. Organización Mundial de la Salud (OMS), “*Silver in Drinking-Water*”, Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud 2003, (WHO/SDE/WSH/03.04/14).

**CONCLUSIONES GENERALES Y
RECOMENDACIONES**

Dentro del cuadro de un estudio concerniente a la preparación de materiales cerámicos, se investigó la preparación de alúminas de transición de alta área superficial y porosidad, empleando rutas de síntesis menos contaminantes y más amigables al ambiente, utilizando recursos de fácil obtención en el país. La ventaja de las alúminas es su gran poder de adsorción, su adaptabilidad para la modificación de sus propiedades de adsorción y sobre todo su capacidad de regeneración y reutilización en estos procesos. Debido a estas propiedades, se estableció el interés particular en estudiar con mayor profundidad, la obtención de estos materiales en un medio de síntesis donde participen el empleo combinado de los carbohidratos como agente director estructural y un medio acuoso. En este sentido, se encontró que la preparación de estas alúminas de elevada porosidad (empleando glucosa como agente director), no es restrictiva a la utilización de precursores de tipo alcoxido, pudiendo ser obtenidas con un hidróxido de aluminio de tipo pseudo-boehmita, logrando conservar como características físicas las siguientes: estrechas distribuciones de poros, altas áreas superficiales (208 y 250 m²/g) y estabilidad térmica.

El empleo de materiales estructurados como filtros, aportaría ventajas adicionales a las ya planteadas por los sistemas de las alúminas anteriormente investigadas, de allí la necesidad que se planteó, de encontrar un método de preparación que permitiera obtener un estructurado cerámico con adecuada fuerza mecánica, para ser utilizado en la adsorción de contaminantes en medios acuosos. De acuerdo a ello, los estudios realizados en la presente investigación permitieron obtener metodologías de preparación que garantizan la obtención de una espuma cerámica con adecuada fuerza mecánica 315 kPa, alta área superficial (~ 180 m²/g) y porosidad (67%), lo cual le da aplicabilidad deseada. Se logró funcionalizar los materiales estructurados, con moléculas de surfactante obteniendo una espuma cerámica modificada con una elevada capacidad de adsorción hacia compuestos fenólicos.

Actualmente, las alúminas también son frecuentemente utilizadas en biocatálisis como soportes para materiales con probada actividad antibacterial. Esto motivó a que se estudiara la preparación de un material inorgánico antibacterial, empleando

como fase metálica la plata. Los resultados presentados muestran que mediante la metodología de síntesis propuesta, se obtienen nanopartículas de plata en estado cerivalente y de morfología esferoidal. Estas nanopartículas se soportaron en las alúminas sintetizadas, encontrándoles una efectiva aplicación antibacterial en aguas.

Los resultados de todos estos estudios, muestran un gran campo de utilización de las alúminas dentro del dominio de la descontaminación de aguas por adsorción. Una de las grandes perspectivas del proyecto de investigación era la elaboración de las espumas cerámicas con materiales que puedan ser producidos en el país, empleando los recursos disponibles, con rutas de síntesis de fácil preparación. No obstante, queda la propuesta para futuros trabajos de la elaboración de una espuma cerámica de doble funcionalidad, adsorbente y antibacterial, tomando como consideración las experiencias aquí presentadas.

Anexos

- Presentaciones en congresos internacionales con publicación in extenso

1) Ángela Sifontes, Gabriela Fragachán, José Calderón, Marta Mediavilla, Roger Solano, Joaquín Brito, Rodolfo Miquilarena, Luis Melo. ***“Estudio del efecto del tipo de carbohidrato como agente orientador y del secado mediante microondas en la síntesis de alúminas mesoporosas”***, XV Congreso Argentino de Catálisis-4^{to} congreso de Catálisis Mercosur, 12-16 de noviembre de 2007, La Plata Argentina.

2) Angela Sifontes, Carlos Maza, Juan José Mendes, Tamara Zoltan, Joaquín L. Brito, Marta Mediavilla, María Virginia Najul, Luís Melo, ***“Síntesis de nanopartículas de plata soportadas sobre γ -alúmina empleando el método poliol y calentamiento con microondas”***. 7 Encontro Brasileiro sobre Adsorção. 22-24 de junho 2008, Campina Grande Paraíba.

3) Angela Sifontes, Roger Solano, Jorge Sánchez, Joaquín Brito, Marta Mediavilla, Nereida Carrión, Petra Hernandez, Luís Melo, ***“Preparación de esferas de alúmina empleando glucosa como agente templante”***. 7 Encontro Brasileiro sobre Adsorção. 22-24 de junho 2008, Campina Grande Paraíba.

- Artículos publicados

1) A. B. Sifontes,* M. Urbina, F. Fajardo, L. Melo,* L. García, M. Mediavilla, N. Carrión, J. L. Brito, P. Hernández, R. Solano, G. Mejias, A. Quintero, ***“Preparation of γ -alumina foams of high surface area employing the polyurethane sponge replica method”***. Latin American Applied Research, recently accepted paper october 13, 2009.

2) Angela B. Sifontes, Marianis Urbina, Frank Fajardo, Luis Melo, Marta Mediavilla, Nereida Carrión, Joaquín L. Brito, ***“Preparation of γ -alumina ceramic foams employing hydrophilated polyester polyurethane sponges”***. Journal Materials Science Volume 44, Number 15, 4507-4509.

1) Ángela Sifontes*, Gabriela Fragachán, José Calderón, Marta Mediavilla, Roger Solano, Joaquín L. Brito, Luis Melo*. ***“Síntesis de óxidos de aluminio de alta área superficial y porosidad empleando un medio acuoso y carbohidratos como templantes”***. Aceptada noviembre 2009, Revista Ciencia.

➤ Artículos en arbitraje

2) Ángela Sifontes*, Luis Melo*, Carlos Maza, Juan J. Mendes, Marta Mediavilla, Joaquín L. Brito, Tamara Zoltan , Alberto Albornoz , ***“Preparación de nanopartículas de plata en ausencia de agentes estabilizantes”***. En arbitraje Química Nova, Agosto 2009.

Electronic Supplementary Materials

Preparation of γ -alumina based ceramic foams employing hydrophylated polyester polyurethane

Angela B. Sifontes^{a,*}, Marianis Urbina^a, Frank Fajardo^a, Luis Melo^{a,*}, Marta Mediavilla^a, Nereida Carrión^b, Joaquín L. Brito^c

^a Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela P.O. Box 48.057, Caracas 1041-A.

^b Centro de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, P.O. Box 47102, Caracas 1041-A.

^c Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, P.O.Box 20632, Caracas 1020-A

Figures S1-a, S1-c, show the N₂ physisorption isotherms of the synthesized γ -Al₂O₃ and the ceramic foams prepared. The shapes of the isotherms correspond to type IV of the BET classification, characteristic of mesoporous materials.

The pore size distribution curves were derived from the N₂ physisorption isotherms according to the BJH method. Figures S1-b, S1-d, show the pore size distributions for the γ -Al₂O₃; and the ceramic foams obtained from the alumina respectively. The trends are similar in both cases; the ceramic foams show broader pore size distributions than the parent aluminas. The synthesized alumina is characterized by a distribution centered around 7.6 nm. The foam prepared from this alumina shows a bimodal distribution, with a maximum of low intensity at 6.5 nm and a second higher intensity of about 9.8 nm.

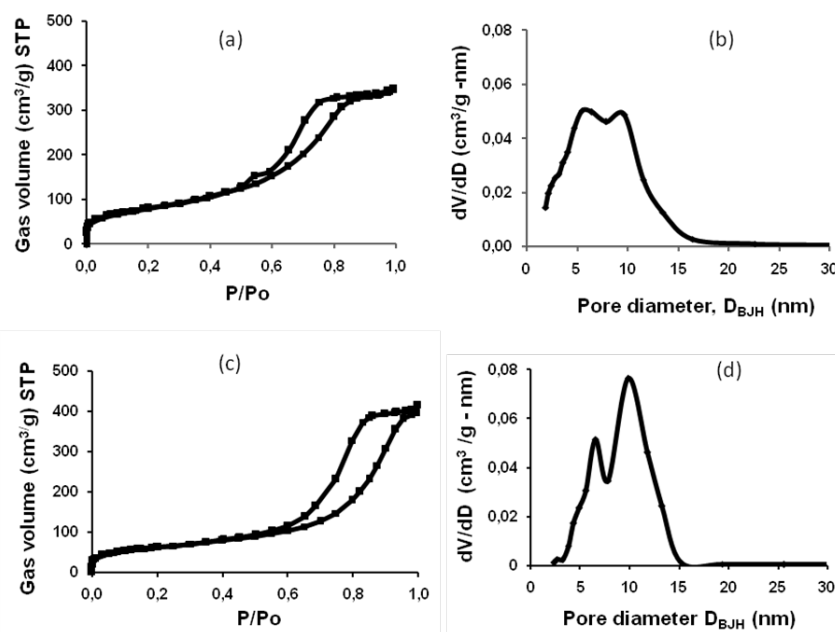


Figure S1. (a) N₂ physisorption isotherm of synthesized γ -alumina; (b) Pore size distribution of synthesized γ -alumina; (c) N₂ physisorption isotherm of synthesized γ -alumina foam; (d) Pore size distribution of synthesized γ -alumina foam.

PREPARATION OF γ -ALUMINA FOAMS OF HIGH SURFACE AREA EMPLOYING THE POLYURETHANE SPONGE REPLICA METHOD

A. B. SIFONTES[†], M. URBINA[†], F. FAJARDO[†], L. MELO^{†§}, L. GARCÍA[†],
M. MEDIAVILLA[†], N. CARRIÓN[‡], J. L. BRITO[§], P. HERNÁNDEZ[§], R. SOLANO*,
G. MEJIAS[†], A. QUINTERO[†]

[†] Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, UCV, P.O. Box 48.057, Caracas 1041-A, Venezuela
e-mail: meloher@gmail.com

[‡] Centro de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, P.O. Box 47102, Caracas 1041-A.

[§] Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, P.O.Box 20632, Caracas 1020-A

* Instituto de Superficies y Catálisis “ PROF. EDUARDO CHOREN”, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, LUZ, P.O. Box 15251, Maracaibo, Venezuela

Abstract-- Single phase γ -Al₂O₃ ceramic foams with high surface area (~180 m²/g) and porosity (67%) were prepared by the polyurethane sponge method from slurries containing γ -Al₂O₃ (~40 wt % of solids). Different commercial polyurethane sponges were tested as templates for the ceramic foams, and the better results were obtained with a hydrophilated polyester polyurethane with pore density of 122 ppi, and thermal behavior that suggested the presence of fire retardant and smoke suppressor additives.

The mechanical strength of the ceramic foams depended on several factors, such as the chemical nature of the sponge employed as template, composition of the slurry, and the heating rate during calcination. It was found that at least four cycles of re-coating followed by drying were required before calcination to prevent collapse of the ceramic foams.

Keywords-- γ -alumina; ceramic foams; polyurethane sponge; textural properties; porous ceramic; X-ray diffraction.

I. INTRODUCTION

Porous ceramics are finding increasing applications as catalytic supports, ceramics membranes, sensors, filters, thermal and acoustic insulators, due to their properties such as low density, low thermal conductivity, high temperature stability and high resistance to chemical attack (Han, *et al.*, 2002, Blachou, *et al.*, 1992). The excellent properties of catalysts supports based on porous ceramics has led to the application of this type of catalyst to processes such as hydrotreatment, methanation, fuel cells and biochemical reaction (Irandoost, and Andersson, 1988; Ávila, *et al.*, 2005). Ceramic foams are a special class of porous materials comprised of large voids (cells), with linear dimensions in the range of 10 μ m to 5 mm and possessing a geometry that, has been approximated to that of a tetrakaidecahedron (Colombo, 2002).

They are open-cell ceramic structures that may be fabricated in a variety of shapes from a wide range of materials, and they exhibit very high porosities with good interconnectivity (Twigg, and Richardson, 2007). Owing to the combination of their special geometry and resulting properties, they can be used in a wide range of engineering applications.

The most popular manufacturing route for ceramic foams is the polyurethane (PU) sponge replica technique or polymeric sponge method. This methodology allows to obtain open cell porous ceramic structures with a controllable pore size, interconnected pores and desired geometry (Ramay and Zhang, 2003). The first step in the manufacturing route involves dipping a reticulated PU sponge in a ceramic slurry, squeezing out the excess liquid and drying the coated foam. Next, the PU template is burnt out (at around 500 °C) and the structure is sintered at a temperature depending on the desired ceramic material (Blachou, *et al.*, 1992, Tripkovic, *et al.*, 2006). To deposit the suitable amount of ceramics particles in a single application, the solids content of the slurry has to be high. Alternatively, after a first coating of the support with a less viscous slurry and thermal treatment, several layers of material can be added by additional immersion and thermal treatment cycles. It is important to control the slurry viscosity during the washcoating process, in order to achieve a high loading of ceramic particles, to aid the adhesion of the alumina to the substrate and to prevent the plugging of structure channels (Blachou, *et al.*, 1992). The main drawback of ceramic foams produced by this route is their mechanical weakness due to the formation of hollow struts and residual cracks during processing (Han, *et al.*, 2002). This limits their performance and their use in certain applications.

The selection of the PU sponge for the preparation of the ceramic foam is an important issue, as the physicochemical properties of these polymers may influence the sinterization of the ceramics during the calcining step. Polyurethane sponge is a cellular solid consisting of areas of PU polymer separated by voids (Parsons and Mountainm, 2007). The areas containing

solid material are referred to as struts, whilst the voids may be referred to as cells or pores. In mechanical terms, PU sponges may differ in terms of its density, *i.e.*, mass of struts per unit volume, and porosity, *i.e.*, percentage of pores per unit volume (Parsons and Mountainm, 2007). With regards to their chemical properties, PU sponges may differ due to the various additives that can be incorporated into the polymer mixture, such as flame retardants, blowing agents, antioxidants and pigments, which are included in the reaction mixture in order to impart the required characteristics to the final product (Gibson and Ashby, 1999; Parsons and Mountainm, 2007; Saggio-Woyansky, *et al.* 1992). Additionally, PU sponges are generally hydrophobic, lacking good liquid absorption and wicking characteristics, which makes them less suitable for manufacturing absorbent sponges (Herzog and Baatz, 2004). This fact can be a problem, as ceramic slurries employed in the foam replica method are in general water based suspensions. Currently, absorbent sponges are made of polyester- or polyether-polyurethanes. These sponges exhibit hydrophilic properties due to the increased polarity of the carboxylic acid groups (Herzog and Baatz, 2004).

Aluminum oxide or alumina, Al_2O_3 , is an important material that can be prepared in several different phases. The most stable form is $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Corundum), which is employed as a ceramic material, and is characterized by its high crystallinity and octahedral coordination of aluminum. Other phases of alumina, so-called transition aluminas, are widely used as catalysts, catalytic supports or adsorbents. Among the transition aluminas, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is probably the most employed one for applications in catalysis and adsorption, because it can be prepared with high surface area and porosity, has good thermal stability up to 700 °C and useful acid-base surface properties.

Due to the high calcination temperatures employed in the conventional preparation of alumina foams, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is always obtained (Han, *et al.*, 2002). For catalytic applications, post-treatments such as washcoating of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ monoliths with suspensions of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or sol-gel deposition procedures can be employed in order to obtain materials with higher surface areas (Twiggs and Richardson, 2002). However, when the foam is coated with γ -alumina or any hydrated form of alumina, the maximum useful temperature is limited to approximately 700°C to avoid loss of surface area as the result of the transformation to more crystalline forms of alumina (Han, *et al.* 2003).

To our best knowledge, there has been only one, very recent report on the preparation of single phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic foam (Zhang, *et al.* 2009). The same work also reports the use of these macroporous, monolithic supports for catalytic applications. Another recent article deals with engineering aspects of the use of ceramic foams for gas phase catalytic applications (Zuercher, *et al.* 2009).

In the present work, the preparation of single phase γ -alumina foams of high surface area employing the

polyurethane sponge replica technique is reported. Polyurethane sponges with different characteristics and slurries of two γ -aluminas of varying textural properties were tested for the preparation of the ceramic materials.

II. METHODS

Three commercial polymeric sponges (“A”, “B”, and “C”) were tested as templates for the preparation of ceramic foams. Sponge “A” corresponds to open cell PU sponge (Marzano Form) with pore density of 5 ppi. (pores per inch). Sponge “B” is an open cell one also made of PU and with pore density of 26 ppi. (Arix Maxi TM). Sponge “C” (ACE Hardware Corp) corresponds to hydrophilated polyester polyurethane with pore density of 122 ppi. The thermal decomposition of the PU sponges was studied by thermogravimetry (TGA): sponge samples were heated from room temperature to 700 °C in a Du Pont 990 Thermogravimetric Analyzer under flow of air (100 mL/min) at a heating rate of 10 °C/min.

Two alumina sources were used in the present study for preparing the slurries used in the impregnation process: A commercial γ -alumina with BET surface area of 222 m^2/g , pore volume of 0.64 cm^3/g and mean pore radius of 7.8 nm; and a synthesized one prepared in this laboratory following the method reported by Xu *et al.* (2006), and which has 283 m^2/g BET area, 0.53 cm^3/g pore volume and mean pore radius of 7.6 nm.

Slurries (with approximately 40 wt% of solids) were prepared using the following procedure: 18 g of pulverized commercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or 21.8 g of the synthesized alumina was mixed with 24 mL of deionized water and 5 mL of concentrated HCl. These weights of either alumina allowed obtaining adequate viscosities of slurries and proper mechanical strengths of the ceramic foams. The resulting slurries were stirred at room temperature for 48 hours at 80-112 rpm. Viscosity measurements of the slurries were carried out with a *Cannon-Fenske* viscometer. The washcoating process comprises the immersion of the sponges in the slurry for 30 s, blowing with air to remove the excess of slurry, and drying at 100 °C for 0.5 h in a convection oven. The dried piece was submitted to a second immersion in the slurry and dried again at 100 °C for 0.5 h, and this immersion-drying treatment was repeated up to four drying cycles. The PU cylinder was compressed before the first immersion and allowed to expand within the slurry in order to infiltrate it. Subsequent immersions were made without compressing the dried piece. Finally, the coated cylinder was calcined at 600°C for 6 h. It was found that a minimum of four immersion-drying cycles were required in order to attain self supporting ceramic cylinders that could withstand the calcination treatments without collapsing. Thus, all the samples prepared were submitted to four impregnation-drying cycles and a final calcinations step. This procedure follows a technique developed previously (Zhu, *et al.* 2001), but in that case each cycle included a calcination step after drying. The

dimensions of the resulting cylindrical ceramic pieces were 1.4 cm in diameter and 1.8 cm length. Different analysis techniques were used to characterize the ceramic samples: X-ray diffraction patterns were collected using a Siemens D-5005 diffractometer, employing CuK α radiation in the 2 θ range between 5° and 70°. The operating voltage and current were 40 kV and 45 mA. Photographs of some samples were taken with a digital camera (Casio, Japan). Scanning Electron Microscopy micrographs were obtained out with a Hitachi S-2400 instrument. The textural properties of the ceramic samples were characterized by N₂ adsorption porosimetry (Micromeritics, ASAP 2010). The samples were first degassed at 300°C under vacuum for more than 24 h until the sample passed the degassing test. Nitrogen adsorption isotherms were measured at liquid N₂ temperature (77 K) and N₂ pressures ranging from 10⁻⁶ to 1.0 P/Po. The BJH method was applied to calculate the pore size distribution.

A. Results and Discussion

Polyurethane sponge characterization and selection

Preliminary experiments showed that of the three polymeric sponges tested to prepare ceramic cylinders of γ -alumina, foams prepared with PU sponges “A” and “B” always collapsed upon calcination. On the other hand, pieces made with the PU sponge “C” after proper procedures (see below), kept their cylindrical shapes. In order to understand the different behavior of the polymers, some characterization tests were carried out. Figure 1 shows the thermal decomposition behavior of 4-mg samples of each of the PU sponges heated at 10 °C/min under air flow of 100 mL/min in the TGA equipment at normal pressure. The top panels of Figs. 1-a to 1-c show plots of the remaining mass of solid (m) normalized by the initial sample mass (m_0):

$$S_f = m/m_0 \quad (1)$$

where, S_f is the solid mass fraction (eq.1). The bottom panels of the same figures show the derivative of the solid mass fraction with respect to the temperature (dS_f/dT). Thus, figures 1-a to 1-c show the normalized decomposition plots for the PU sponges. The presence of several steps (top)/peaks or shoulders (bottom) in these curves is indicative that the decomposition of PU sponge is complex and consists of many chemical reactions.

Figure 1-a and 1-b show similar profiles, decomposition beginning at approximately 240 °C and extending to 380 °C, as clearly observed from the DTG curves. The maximum decomposition rates were observed at about 300-350 °C. In the case of sponge “C”, Fig. 1-c shows a different shape. The main decomposition occurred between 210 and 590 °C. This sample losses the larger weight percentage (49%) at a temperature of 350 °C, corresponding to the maximum rate of decomposition. Furthermore, there are several small peaks and shoulders in the DTG curve of sample “C”. Total combustion occurs at about 590 °C. These results show

that the decomposition behavior of samples “A” and “B” are similar and less complex than that of sample “C”, and thus it is likely that the chemical nature of the latter PU sponge is different from that of samples “A” and “B”.

In a study of the thermal degradation of PU sponges with varying additives, Tang *et al.* (2002) reported three characteristic temperature regions for PU sponge: (1) 120-140 °C, (2) 270-280 °C and (3) up to ~480 °C. The first region was assigned to evolution of moisture from the sponge, the second to thermal pyrolysis of the polymer, and the third to combustion of the sponge residues (Tang, *et al.* 2002). Dick *et al.* (2001) reported thermal profiles under air showing two regions around 300 and 550 °C, the first one assigned to pyrolysis and the second to combustion of PU. The discrepancies between those results probably stem from the presence of different additives. Thermal degradation of neat PU has been reported to start in the temperature range 110-270°C, while PU materials containing fire retardant additives became degraded at temperatures in excess of 400°C (Chlystek, 1977)

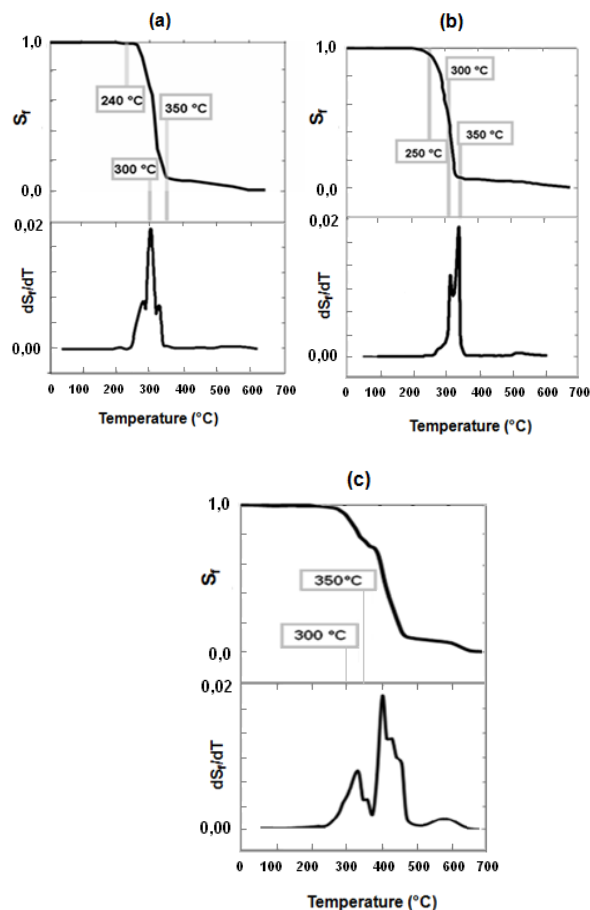


Figure 1. TGA of polyurethane sponges; 10 °C/min; 100 mL/min. air. (a) Sponge “A”, 5 ppi.; (b) Sponge “B”, 26 ppi.; (c) Sponge “C”, 122 ppi.

Fire retardant additives (or "Combustion Modifying Additives") added to flexible polyurethane sponge will cause the sponge to be more difficult to ignite, burn less rapidly, or lose less weight during a fire than sponges

without additives. Flame retardants are often based on chlorine or bromine compounds, which upon sufficient heating produce chlorine and/or bromine radicals that interfere with the combustion chemistry in the gas phase, resulting in enhanced charring or carbonization. Halogen presence in the three sponges was checked (Na fusion plus testing with AgNO_3 solution) and only sample “C” gave a positive result. Indeed, XPS measurements in the $\text{Al}2\text{p}_{3/2}$ – $\text{Br}3\text{d}_{5/2}$ region of the “C” sponge (Fig. 2) showed low intensity peaks assigned to both these elements, where aluminum could be assigned to another type of additive, *e.g.*, a smoke suppressor based on a metal oxide. None of the metal oxides is an effective flame retardant on its own, but their use in conjunction with halogen compounds often results in systems which are very effective for this role (Hirschler, 1984).

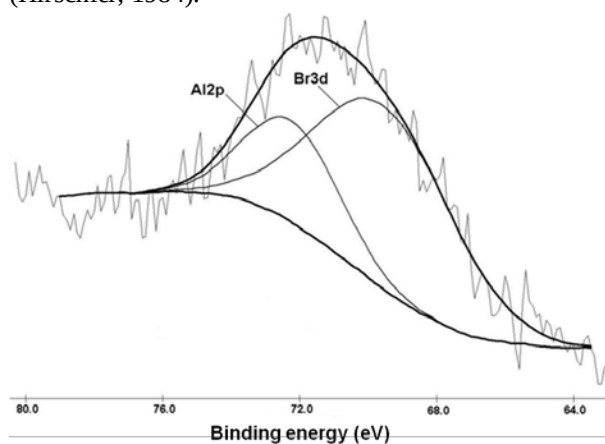


Figure 2. X-ray photoelectron spectra of polyurethane sponge “C” after heating at 400 °C in the region of $\text{Al}2\text{p}$, $\text{Br}3\text{d}$.

On the other hand, the reported composition of the PU “C” corresponds to hydrophilated polyester polyurethane, whose hydrophilic characteristics could help to absorb more efficiently the aqueous slurry of alumina into the sponge pores.

In the second stage of weight loss of sponge “C”, related to PU combustion, it occurs the oxidation of the carbonaceous skeleton which remains after the initial decomposition. This can be appreciated by comparing Figs. 3 and 4 that show micrographies of “C” sponge before (Fig. 3) and after (Fig. 4) calcination in a muffle furnace at 400 °C. As can be seen in Fig. 4, the carbonaceous skeleton is preserved and shows morphology similar to the starting PU pore system. It has been shown that the rate of oxidation is dependent on the heating rate. At slow heating rates (2.5 °C/min or slower) a more porous carbon skeleton is formed, allowing oxidation to proceed at a higher velocity. Faster heating rates would produce less porous carbon skeletons, resulting in slower oxidation rates (Kirk-Othmer, 2001, Luda, *et al* 2004). In the cases of sponges “A” and “B”, calcination at 400 °C produced powdered ashes with no cellular structure independently of the heating rate.

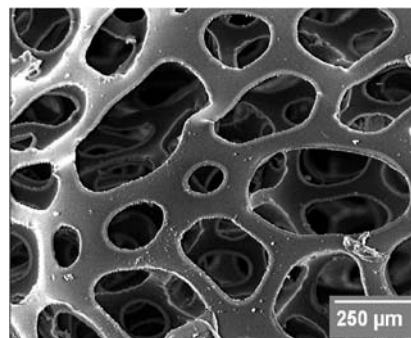


Figure 3. SEM of polyurethane sponge “C”.

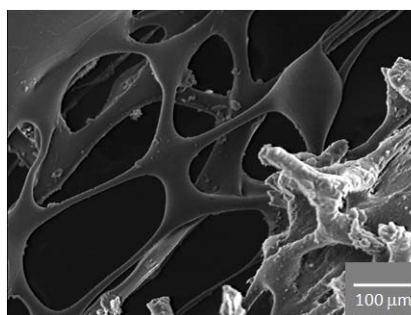


Figure 4. SEM of polyurethane sponge “C” after heating in air at 400 °C.

Thus, PU sponge “C” was selected for all the preparations. An additional consideration is that generally the polymeric sponge decomposes and gives out large amounts of gas during the firing process. The removal of the polymeric skeleton and the impact of the large volumes of gas, produce defects and cracks in the structure of the ceramics foams, which leads to collapse. Control of the heating rate is thus an important factor to avoid collapse during calcination. Slow heating is also needed for reducing the rate of gas evolution and to maintain the pore structure. In the present work, a heating rate of 1 °C/min was chosen for heat treatment (calcination) of the ceramic foams obtained from PU “C”, a condition that prevents the collapse of the ceramics pieces upon firing.

Preparation of γ -alumina foams

The alumina coating was applied by repeated immersion-drying cycles of the substrate (PU sponge “C”) in one of the alumina slurries. The viscosity of the slurry prepared with commercial γ -alumina at pH 3.5 was 65×10^{-4} Pa.s; for the slurry prepared with the synthesized alumina, it was 103×10^{-4} Pa.s. These viscosity values are within the expected range, according to previous literature reports (Blachou *et al.*, 1992).

The PU support coated with the wet slurry was blown with air to remove excess slurry and subsequently dried at about 100 °C. After the fourth coating/drying cycle, it was calcined. In order to choose the conditions for the

firing step, PU sponges were tested employing TGA, as described above, in order to determine the temperature range through which slow heating is needed.

The PU sponge “C” impregnated with the slurries was heated at the rate of 1 °C/min between 25 and 600°C and kept at this final temperature for 6 h, without collapse of the resulting ceramic foams. Fig. 5 shows a photograph of a typical alumina ceramic foam sample obtained by application of the indicated preparation methods, employing the alumina sample synthesized in the laboratory.



Figure 5. Photographs of γ -alumina foams prepared from polyurethane “C” and synthesized γ -alumina.

Mechanical strength of the ceramic foams

Calcined alumina foams showed mechanical strength (resistance to breakup/crushing) of the order of 100 kPa for the samples obtained from the commercial alumina and 315 kPa for those produced from the synthesized alumina. While these mechanical strength values are not particularly high if compared with data reported for α -alumina foams, it must be taken into account that the present ceramic materials are calcined at relatively low temperatures in order to keep the alumina in the γ -phase, which is the interesting one from the catalysis/adsorption point of view. For the sake of comparison, Han *et al.* (2002), reported mechanical strengths in the range between 275 kPa and 1.3 Mpa for α -alumina foams showing BET areas close to 4 m²/g. The observed differences in mechanical properties could be assigned to a lower particle size of the synthesized alumina (hence the higher surface area), allowing the preparation of more viscous slurries that permit a better impregnation of the PU template with the alumina solids. The thickness of the covering layers on the polymeric sponges depends on the viscosity of the slurry. It was found experimentally that slurries with viscosities above 130×10^{-4} Pa.s tend to produce thicker layers with tendency to break during the drying stage.

Textural properties of γ -Al₂O₃ ceramic foams

The initial aluminas keep their crystalline properties after preparation of the ceramic structures as shown by the XRD patterns (Fig.6), which present three main peaks placed at d -spacings of 0.239, 0.197, and 0.139 nm, corresponding respectively to the d_{311} , d_{400} , d_{440} reflections of the γ -Al₂O₃ phase (Xu, *et al.* 2006).

However, the intensity of the peaks decrease when passing from the alumina precursors (Fig. 6-a, and 6-c) to the ceramic foams (Fig. 6-b, and 6-d), and this effect is more pronounced for the commercial precursor.

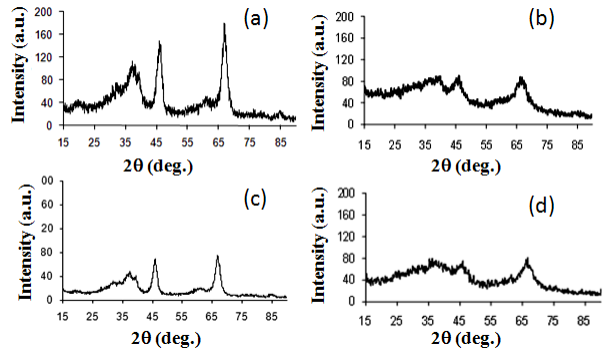


Figure 6. XRD patterns of: (a) commercial γ -alumina; (b) γ -alumina ceramic foam prepared from commercial alumina; (c) synthesized γ -alumina; (d) γ -alumina ceramic foam prepared from synthesized alumina.

Table 1 collects the results of textural characterization of the prepared solids. It reports the BET surface area, total pore volume obtained from the N₂ physisorption isotherm at 0.99 relative pressure, and mean pore radius (from BJH method). The ceramic foams, as well as the initial aluminas, are characterized by a low micropore volume (below 0.01 cm³/g, calculated from t-plot method) and mean pore radius in the range of mesopores.

Table 1. Textural properties of γ -alumina ceramic foams and of alumina precursors.

Sample	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{por} (cm ³ g ⁻¹)	D_p (nm)
Commercial γ -Al ₂ O ₃	222	0.64	7.8
Synthesized γ -Al ₂ O ₃	283	0.53	7.6
Commercial γ -Al ₂ O ₃ ceramic foam	178	0.57	10.1
Synthesized γ -Al ₂ O ₃ ceramic foam	179	0.48	9.8

S_{BET} : Total Surface Area (BET)

V_{por} : Pore volume

D_p : Pore diameter (D_{BJH})

Figures 7-a, 7-c, 8-a, and 8-c show the N₂ physisorption isotherms of the commercial and synthesized γ -Al₂O₃ and of the ceramic foams prepared from these precursors. The shapes of the isotherms correspond to type IV of the BET classification, characteristic of mesoporous materials (Gregg and Sing, 1982).

The pore size distribution curves were derived from the N₂ physisorption isotherms according to the BJH method, Figs. 7-b, 8-b, 7-d, and 8-d show, respectively, the pore size distributions for the commercial and synthetic γ -Al₂O₃; and the ceramic foams obtained from the same aluminas. The trends are similar in both cases, i.e., the ceramic foams show broader pore size distributions than the parent aluminas. The commercial

alumina shows a distribution centered at 7.8 nm, while the foam prepared from this material shows a maximum around the same value, but also a shoulder at higher pore diameter. The synthesized alumina is characterized by a narrower distribution centered around 7.6 nm. The foam prepared from this alumina shows a bimodal distribution, with a maximum of low intensity at 6.5 nm and a second higher intensity maximum at about 9.8 nm.

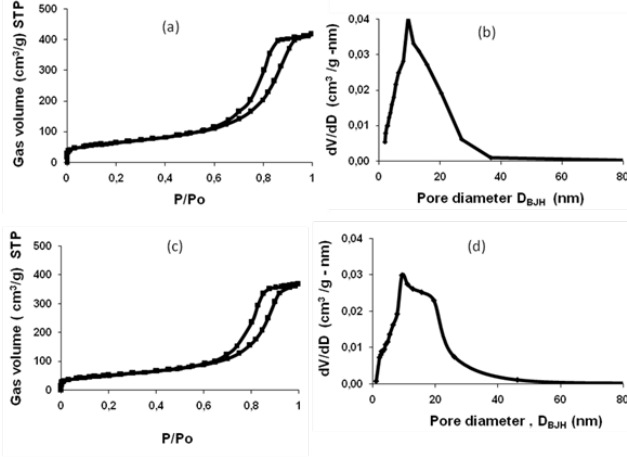


Figure 7. (a) N₂ physisorption isotherm of commercial γ-alumina; (b) Pore size distribution of commercial γ-alumina; (c) N₂ physisorption isotherm of commercial γ-alumina ceramic foam; (d) Pore size distribution of commercial γ-alumina ceramic foam.

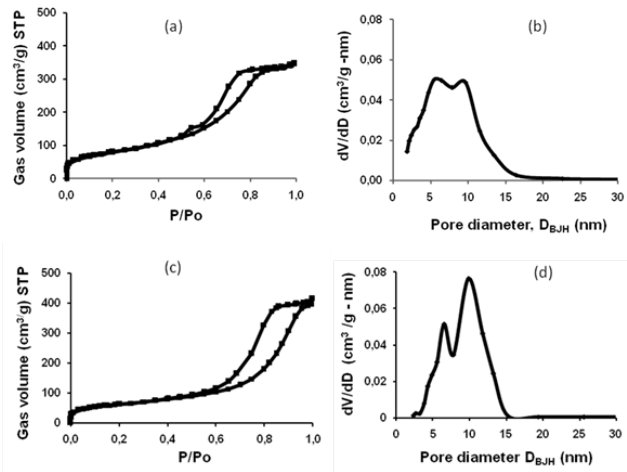


Figure 8. (a) N₂ physisorption isotherm of synthesized γ-alumina; (b) Pore size distribution of synthesized γ-alumina; (c) N₂ physisorption isotherm of synthesized γ-alumina ceramic foam; (d) Pore size distribution of synthesized γ-alumina ceramic foam.

The porosities of the fired products were calculated by means of the equation (Park, *et al* 2005):

$$\text{Porosity} = (\rho_r - \rho_b) / \rho_r \quad (2)$$

Where ρ_r and ρ_b are the real and bulk densities, respectively. For the cylindrical structures, the bulk densities were simply calculated from their weight and geometric volumes. As for the real densities, the cylinders were first ground to powder and then measured with a pycnometer. The average porosity of the alumina foams was close to 67 %.

Morphology of γ-alumina ceramic foams

Figure 9 shows a micrograph of the ceramic alumina foam obtained employing sponge “C” and the synthesized γ-alumina, where it can be appreciated the presence of regular shaped pores (between 0.3 and 0.5 mm) with some smooth surfaces and channels. From the comparison of Figures 9 and 3, the template effect of the PU sponge procedure is evident.

The combined results of the present study demonstrate the feasibility of producing γ-Al₂O₃ ceramic foams with high surface areas and porosities, showing relatively good mechanical strength, which could have potential interest for applications in adsorption and catalysis.

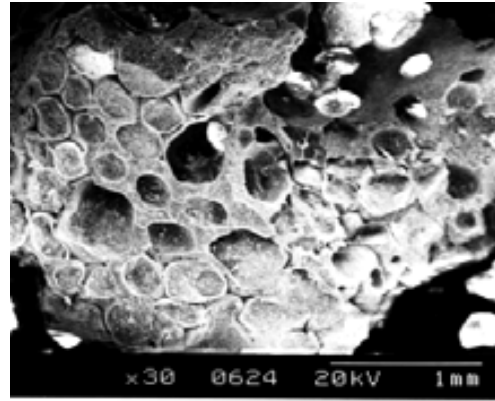


Figure 9. SEM micrographs of γ-alumina ceramic foam prepared from polyurethane sponge “C” and synthesized γ-alumina.

III. CONCLUSIONS

The synthesis method employed in the present work allowed to obtain γ-Al₂O₃ ceramic foams of high surface area (~180 m²/g) and porosity (67%). The mechanical strength of the ceramic foams depends on the composition of the slurry, nature of the sponge used as template (*i.e.*, hydrophilicity, presence of additives), heating rate during calcination, and the need of several cycles of re-coating before calcination. The phase composition and structural properties of the aluminas employed were not changed after its use in the preparation of the alumina foams.

Acknowledgments

The authors would like to thank CDCH-UCV (PG-O8-00-6075 2005) for supporting this work.

IV. REFERENCES

- Ávila, P., Montes, M., Miro, E. E., "Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies," *Chem. Eng. J.*, **109**, 11-36 (2005).
- Blachou, V., Goula, D., Philippopoulos, C., "Wet milling of alumina and preparation of slurries for monolithic structures impregnation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 364-369 (1992).
- Colombo, P., "Ceramic foams: fabrication, properties and applications", *Key Eng. Mater.*, 206-213 (2002).
- Chlystek S.J., "Low-smoke generating polyurethane foam." U. S. Patent No. 4053439 (1977).
- Dick, C., Dominguez-Rosado, E., Eling, B., Liggat, J.J., Lindsay, C.I., Martin, S.C., Mohammed, M.H., Seeley, G., Snape, C.E., "The flammability of urethane-modified polyisocyanurates and its relationship to thermal degradation chemistry," *Polymer*, **42**, 913-923 (2001).
- Gibson, L.J., Ashby, M.F., "Cellular Solids: Structure and Properties". Cambridge University Press, Cambridge, U.K. (1999).
- Gregg, S. J., Sing, K.S., "Adsorption, Surface Area and Porosity". 2nd Ed., London. Academic Press., 111-112 (1982).
- Han, Y.S., Li, J.B., Chen, Y. J., Wei, Q. M., "A study on the factors involved in collapse of macroporous α -Al₂O₃ structure," *J. Mater. Proc. Technol.*, **128**, 313-317 (2002).
- Han, Y.S., Li, J.B., Chen, Y.J., "Fabrication of bimodal porous alumina ceramics," *Mater. Res. Bull.*, **38**, 373-379 (2003).
- Herzog, K.P., Baatz, G., "Composites comprising a hydrophilic polyester-polyurethane foamed material for vehicle interior trim." U.S. Patent No. 6673849, (2004).
- Hirschler, M.M., "Reduction of smoke formation from and flammability of thermoplastic polymers by metal oxides," *Polymer*, **25**, 405-411 (1984).
- Irandoost, S., Andersson, B., "Monolithic catalysts for non-automobile applications," *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **30**, 341-392 (1988).
- Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology," Wiley-InterScience, (2001).
- Luda, M.P., Bracco, P., Costa, L., Levchik, S.V., "Discolouration in fire retardant flexible polyurethane foams. Part I. Characterisation," *Polym. Degr. Stab.*, **83**, 215-220 (2004).
- Park, H.C., Lee, Y.B., Lee, S.G., Lee, C.H., Kim, J.K., Hong, S.S., Park, S.S., "Synthesis of beta-alumina powders by microwave heating from solution-derived precipitates," *Ceram. Int.*, **31**, 293-296 (2005).
- Parsons, N.S., Mountainm, C.A., "Investigating polyurethane foam as a form of trace evidence," *Science & justice*, **47**, 24-33 (2007).
- Ramay, H.R., Zhang, M., "Preparation of Porous Hydroxyapatite Scaffolds by Combination of the Gel-casting and Polymer Sponge Methods," *Biomaterials*, **24**, 3293-3302 (2003).
- Saggio-Woyansky, J., Scott, C.E., Minnaer, W.P., "Processing of porous ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**, 1674-1682 (1992).
- Tang, Z., Maroto-Valer, M.M., Andrésen, J.M., Miller, J.W., Listemann, M.L., McDaniel, P.L., Morita, D.K., Furlan, W.R., "Thermal degradation behavior of rigid polyurethane foams prepared with different fire retardant concentrations and blowing agents," *Polymer*, **43**, 6471-6479 (2002).
- Twigg, M.V., Richardson, J.T., "Theory and applications of ceramic foam", *Chem. Eng. Res. Des.*, **80**, 183-189 (2002).
- Twigg, M.V., Richardson, J.T., "Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 4166-4177 (2007).
- Tripkovic, D., Radojevic, V., Aleksic, R. "Factors affecting the microstructure of porous ceramics," *J. Serb. Chem Soc.* **71**, 277-284 (2006).
- Xu, B.J, Xiao, T.C, Yan, Z.F, Sun, X., Sloan, J., González-Cortés, S.L., Alshahrani, F., Green, M.L.H., "Synthesis of mesoporous alumina with highly thermal stability using glucose template in aqueous system," *Microp. Mesop. Mat.*, **91**, 293-295 (2006).
- Zhang, Y., Zhao, C.Y., Liang, H., Liu, Y., "Macroporous Monolithic Pt/ γ -Al₂O₃ and K-Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts Used for Preferential Oxidation of CO," *Catal. Lett.*, **127**, 339-347 (2009).
- Zhu, X.W., Jiang, D.G., Tan, S.H., Zhang, Z.Q., "Improvement in the Strut Thickness of Reticulated Porous Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1654-1656 (2001).
- Zuercher, S., Pabst, K., Schaub, G., "Ceramic foams as structured catalyst inserts in gas-particle filters for gas reactions. Effect of backmixing," *Appl. Catal. A: Gen.* **357**, 85-92 (2009).

Preparation of γ -alumina ceramic foams employing hydrophilated polyester polyurethane sponges

Angela B. Sifontes · Marianis Urbina · Frank Fajardo ·
Luis Melo · Marta Mediavilla · Nereida Carrión ·
Joaquín L. Brito

Received: 14 May 2009 / Accepted: 15 June 2009
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

Single phase γ -Al₂O₃ ceramic foams with high surface area (179 m²/g) and porosity (67%) were prepared by the polyurethane sponge replica method from slurries containing γ -Al₂O₃.

Ceramic foams are highly porous brittle materials with large voids (cells) [1]. These cellular ceramics are special classes of porous materials comprised of cells with size ranging from a few microns to a few millimetres, where the cells can be surrounded by ceramic walls or contain solid material at only cell edges (struts), thus creating an interconnected structure (open cell foam) [1–3]. Ceramics foams are finding increasing applications as catalytic supports, ceramic membranes, sensors, filters, thermal and acoustic insulators, due to their properties such as low density, low thermal conductivity, high temperature stability, and high resistance to chemical attack [4]. Due to the high calcination temperatures employed in the conventional preparation of alumina foams, α -Al₂O₃ is always obtained [5]. For catalytic applications, post-treatments such as washcoating

of the α -Al₂O₃ monoliths with suspensions of γ -Al₂O₃ or sol–gel deposition procedures can be employed in order to obtain materials with higher surface areas [6]. However, when the foam is coated with γ -alumina or any hydrated form of alumina, the maximum useful temperature is limited to approximately 700 °C to avoid loss of surface area as the result of the transformation to more crystalline forms of alumina [7]. To our best knowledge, there has been only one, very recent report on the preparation of single phase γ -Al₂O₃ ceramic foam [8]. In the present work, the preparation of single phase γ -alumina foams of high surface area employing the polyurethane sponge replica method is reported, which consists of dipping the polymeric foam into a slurry containing the ceramic precursors, followed by a thermal treatment that leads to the burning out of the sponge and to the pressureless sintering at elevated temperatures of the ceramic skeleton [9]. It is expected that the meso/macroporous characteristics of the ceramic foams will parallel those of the templating organic material.

A commercial polymeric sponge (ACE Hardware Corp.), corresponding to hydrophilated polyester polyurethane with pore density of 122 ppi, was tested as template for the preparation of ceramic foams. γ -Alumina which has 283 m²/g BET area, 0.53 cm³/g pore volume, and mean pore radius of 7.6 nm, was prepared in this laboratory following the method reported by Xu et al. [10], and was used in the present study for preparing the slurries employed in the impregnation process of polyurethane sponge. Slurries were prepared using the following procedure: 21.8 g of the synthesized alumina was mixed with 24 mL of deionized water and 5 mL of concentrated HCl. The viscosity of the slurry prepared with γ -alumina at pH 3.5 was 103×10^{-4} Pa s. The alumina coating was applied by repeated immersion-drying cycles of the substrate (PU sponge) in the alumina slurries. A minimum of four immersion-drying cycles were

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s10853-009-3693-3) contains supplementary material, which is available to authorized users.

A. B. Sifontes · M. Urbina · F. Fajardo · L. Melo (✉) ·
M. Mediavilla
Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela,
P.O. Box 48.057, Caracas 1041-A, Venezuela
e-mail: meloher@gmail.com

N. Carrión
Centro de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad
Central de Venezuela, P.O. Box 47102, Caracas 1041-A,
Venezuela

L. Melo · J. L. Brito
Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones
Científicas, P.O. Box 20632, Caracas 1020-A, Venezuela

required in order to attain self supporting ceramic cylinders that could withstand the calcination treatments without collapsing. Finally, the coated cylinder was calcined at 600 °C for 6 h.

Different analysis techniques were used to characterize the ceramic samples: X-ray diffraction patterns were collected using a Siemens D-5005 diffractometer, employing $\text{CuK}\alpha$ radiation in the 2θ range between 5° and 70°. The operating voltage and current were 40 kV and 45 mA. Photographs of some samples were taken with a digital

camera (Casio, Japan). Scanning Electron Microscopy micrographs were obtained out with a Hitachi S-2400 instrument. The textural properties of the ceramic samples were characterized by N_2 adsorption porosimetry (Micromeritics, ASAP 2010).

Calcined alumina foams (Fig. 1) showed mechanical strength (resistance to breakup/crushing) of the order of 315 kPa. The average porosity of the alumina foams was close to 67%.

While these mechanical strength values are not particularly high if compared with data reported for α -alumina foams, it must be taken into account that the present ceramic materials are calcined at relatively low temperatures in order to keep the alumina in the γ -phase.

The initial alumina keeps their crystalline properties after preparation of the ceramic structures as shown by the XRD patterns corresponding to the γ - Al_2O_3 phase (Fig. 2) [10].

The results of textural characterization of the prepared γ -alumina foam reports the BET surface area of 179 m^2/g , total pore volume (obtained from the N_2 physisorption isotherm at 0.99 relative pressure) of 0.48 cm^3/g , and mean pore radius (from BJH method) of 9.8 nm. The N_2 physisorption isotherms (Fig. S1) of the ceramic correspond to type IV of the BET classification, characteristic of mesoporous materials [11].

Figure 3 presents SEM micrographs of PU sponge (Fig. 3a) and of the alumina foam (Fig. 3b) where it can be appreciated the presence of regular shaped macropores with some smooth surfaces and channels. The diameters of the macropores in Fig. 3b (typically between 200 and 400 μm) agree with the more frequent cell size of the polymeric foam in Fig. 3a. The combined results of the present study demonstrate the feasibility of producing γ - Al_2O_3 ceramic foams with high surface areas and porosities, showing relatively good mechanical strength, which could have potential interest for applications in adsorption and catalysis.

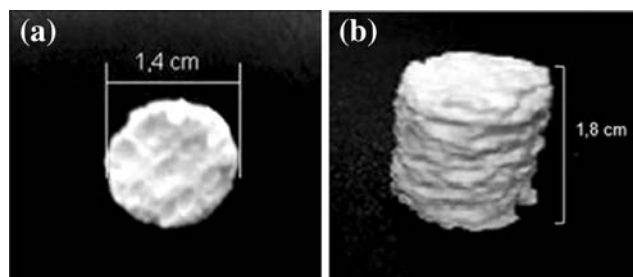


Fig. 1 Photographs of γ -alumina foams prepared **a** top view; **b** side view

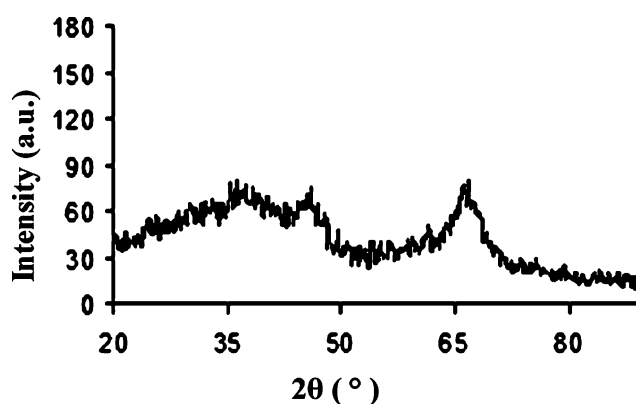
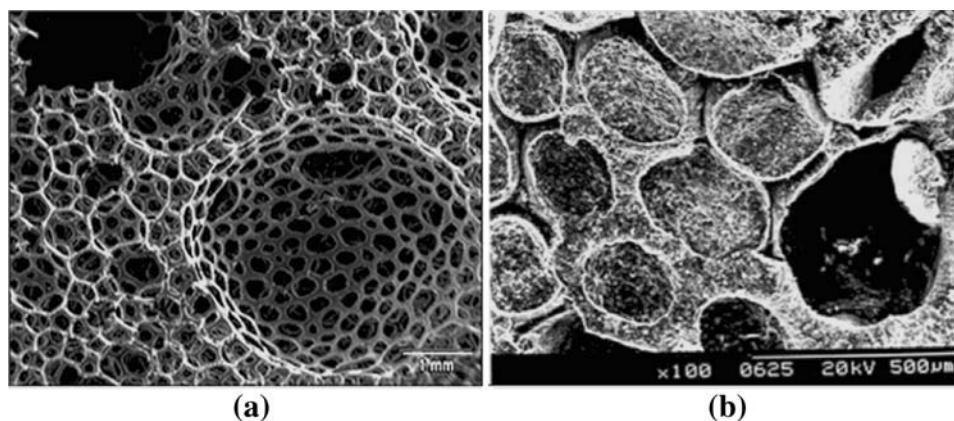


Fig. 2 XRD patterns of γ -alumina ceramic foam prepared from synthesized alumina

Fig. 3 SEM micrographs of **a** polyurethane sponge, **b** γ -alumina ceramic foam



In summary, the synthesis method employed in the present work allowed to obtain γ -Al₂O₃ ceramic foams of high surface area (179 m²/g) and porosity (67%). The mechanical strength of the ceramic foams seems to depend on the composition of the slurry and the characteristics of the polymeric sponge used as template. The phase composition and structural properties of the alumina employed were not changed after its use in the preparation of the alumina foams.

Acknowledgement The authors would like to thank CDCH – UCV (PG: 08-00-6075-2005) for supporting this work.

References

1. Rocha RM, Moura EAB, Bressiani AHA, Bressiani JC (2008) J Mater Sci 43:4466. doi:[10.1007/s10853-008-2654-6](https://doi.org/10.1007/s10853-008-2654-6)
2. Wang C, Wang J, Park CB, Kim YW (2007) J Mater Sci 42:2854. doi:[10.1007/s10853-006-0229-y](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0229-y)
3. Yu J, Sun X, Li Q, Li X (2007) J Mater Sci 42:8215. doi:[10.1007/s10853-007-1696-5](https://doi.org/10.1007/s10853-007-1696-5)
4. Ávila P, Montes M, Miro EE (2005) Chem Eng J 109:11
5. Han YS, Li JB, Chen YJ, Wei QM (2002) J Mater Process Technol 128:313
6. Twigg MV, Richardson JT (2002) Chem Eng Res Des 80:183
7. Han YS, Li JB, Chen YJ (2003) Mater Res Bull 38:373
8. Zhang Y, Zhao CY, Liang H, Liu Y (2009) Catal Lett 127:339
9. Acchar W, Ramalho EG, Souza FBM, Torquato WL, Rodrigues VP, Innocentini MDM (2008) J Mater Sci 43:6556. doi:[10.1007/s10853-008-2585-2](https://doi.org/10.1007/s10853-008-2585-2)
10. Xu BJ, Xiao TC, Yan ZF, Sun X, Sloan J, González-Cortés SL, Alshahrani F, Green MLH (2006) Microporous Mesoporous Mater 91:293
11. Gregg SJ, Sing KSW (1982) Adsorption, surface area and porosity, 2nd edn. Academic Press, London, pp 111, 287