Revista Ingeniería UC, Vol. 17, No. 3, Diciembre 2010 75 - 84

Modificación de las propiedades texturales y estructurales de una esponja cerámica de alúmina para ser utilizada como catalizador para reacciones de oxidación de VOC

Olga Martínez Seijas[*,a], Pedro Ávila[b], Malcolm Yates[b], Luis García[c]

[a]*Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química Valencia, Venezuela*
[b]*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España*
[c]*Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química Caracas, Venezuela*

Resumen.-

Las propiedades texturales y estructurales de los soportes de alúmina están relacionadas con las diferentes fases cristalinas que las constituyen, pero estas son muy importantes a la hora de sintetizar catalizadores que funcionen en medios extremadamente hostiles, como en procesos catalíticos medio ambientales. El soporte catalítico es parte importante del catalizador puesto que provee a la fase activa de resistencia mecánica (que es esencial cuando se opera con flujos elevados) y térmica (ideal al operar a altas temperaturas). Se estudia la modificación de las propiedades texturales y estructurales de una esponja cerámica α alúmina por medio de la adición de capas de γ alúmina y evaluando los cambios del soporte mediante técnicas gravimétricas, microscopía óptica y electrónica, además las propiedades texturales de estos soportes porosos fueron evaluadas por medio de las ecuaciones de BET, porosimetría de mercurio. Encontrándose que el área superficial del soporte base de α alúmina se incrementó de forma moderada. Las formas de las isotermas de adsorción de N_2 a 76 K indicaron que el proceso de adsorción ocurre isoterma tipo IV característica de sólidos mesoporosos, el ciclo de histéresis se produce debido al proceso secundario de condensación capilar, resultando un llenado completo de los mesoporos a P/Po< 1. En la distribución de tamaño de poros se observa un crecimiento de la zona mesoporosa además de un aumento del área superficial con respecto a la esponja sin recubrimiento.

Palabras clave: Alúmina, esponja cerámica, soporte catalítico, distribución de tamaño de poro

Modification of structural and textural properties of alumina ceramic sponge for use as a catalyst for oxidation reactions of VOCs

Abstract.-

Textural and structural properties of alumina supports are related to the different crystalline phases that form, but these are very important in synthesizing catalysts that operate in extremely hostile media, as in environmental catalytic processes. The catalyst support is an important part of the catalyst as it provides the active phase of mechanical strength (which is essential when operating with high flows) and thermal (ideal when operating at high temperatures.) We study the modification of textural and structural properties of a sponge, α alumina ceramic by adding layers of γ alumina and evaluating changes by gravimetric techniques, optical and electronic microscopy, besides the textural properties of these supports porous media were evaluated using the BET equation, porosimetry mercury. Found that the surface area of the support base of α alumina increased moderately The shapes of adsorption isotherms of N_2 at 76 K indicated that the adsorption process occurs isotherm type IV characteristic of mesoporous solids, hysteresis cycle occurs because the secondary process of capillary condensation, resulting in a complete filling of the mesoporous P/Po < 1. The distribution of pore size shows a growth area mesoporous addition of an increased surface area compared to the foam without coating.

Keywords: Alumina, ceramic foam, catalytic support, pore size distribution

Recibido: 09 agosto 2010
Aceptado: 19 diciembre 2010

1. INTRODUCCIÓN

Las últimas décadas han estado marcadas principalmente por la preocupación generalizada de la sociedad por la protección del medio ambiente. Como consecuencia de esta inquietud social, se han aprobado normas medioambientales de diversa índole, lo que ha dado lugar a la necesidad de desarrollar procesos que conjuguen los avances científicos y tecnológicos con la protección global del medio ambiente, sin dejar de lado el beneficio económico que busca toda actividad industrial. El interés por el desarrollo de procesos limpios, así como de técnicas de depuración de efluentes o de tratamiento de residuos, entonces, una de las áreas de investigación más importantes de nuestra sociedad actual y futura es la catálisis ambiental. La investigación en esta rama de la catálisis tiene actualmente la tarea disminuir los contaminantes atmosféricos (COVs) y la prevención de emisiones contaminantes. Entonces, uno de sus objetivos consiste en profundizar en el conocimiento de los procesos anteriormente mencionados para optimizar las tecnologías utilizadas. [1-2-3] Las espumas cerámicas son materiales preformados con una estructura porosa similar a una esponja; poseen cavidades esféricas conectadas unas con otras a través de aberturas o ventanas que presentan altas porosidades [4]. Los resultados complejos relacionados con el patrón de flujo que experimentan los fluidos a través de estas estructuras están caracterizados en términos de diámetro de poro, Las espumas cerámicas son elaboradas llenando una espuma polimérica orgánica de canales abiertos con lodos ("slurries") de partículas cerámicas, tales como: α alúmina, ZrO_2, Si_3N_4, etc. El material polimérico es calcinado y el material cerámico sinterizado adopta la forma de la espuma como una especie de replica o imagen negativa de la espuma original. Una desventaja de las espumas cerámicas está vinculada a su relativa baja área superficial, pero posee una alta resistencia mecánica, lo cual es muy importante en procesos de catálisis ambiental. En las espumas, el flujo es turbulento debido a que las conexiones entre sus cavidades favorecen la mezcla de fluidos de reacción, mejora la transferencia de materia a las paredes y contribuye a una mejor distribución de la conductividad radial de la temperatura. Las espumas cerámicas han sido utilizadas extensamente como filtros, quemadores avanzados, difusores, mezcladores, pero no obstante en la actualidad las aplicaciones catalíticas están comenzando a tener auge. Las características de superficie específica y porosidad son muy importantes en los catalizadores estructurados, no debemos olvidar que la reacción química tiene lugar sobre la superficie del catalizador, de forma que una superficie especifica elevada aumenta la superficie de reacción, y por lo tanto la velocidad de la misma. Sin embargo, las espumas cerámicas de alta área superficial son difíciles de obtener, puesto que presentan problemas de estabilidad a temperaturas relativamente bajas. Las espumas de γ alúmina, por ejemplo, con una superficie específica de 180-200 m^2/g, no pueden utilizarse a temperaturas superiores a 900 K, pues evoluciona rápidamente hacia otras alúminas de transición de menores superficies específicas y finalmente a α alúmina con una superficie específica del orden de 10 m^2/g [5]. Para obtener catalizadores estructurados de elevada superficie específica, se somete al soporte catalítico a un tratamiento de recubrimiento ("washcoating"). Este tratamiento [6-7] consiste en depositar una fina capa de un material de superficie específica elevada, que se encuentra finamente molido en una suspensión acuosa, sobre las paredes de la espuma cerámica. El material escogido debe ser, además un soporte adecuado para fijar y dispersar la fase activa, y normalmente consiste en el mismo tipo de óxido metálico utilizado como soportes catalíticos, fundamentalmente γ alúmina. Una vez depositada la capa sobre el soporte, es necesario estabilizarla mediante un tratamiento térmico de calcinación, de forma tal que quede firmemente fijado a la superficie.

*Autor para correspondencia
Correo-e: otmartin@uc.edu.ve (Olga Martínez Seijas)

Las propiedades texturales y estructurales de un soporte catalítico está definida por diferentes variables entre las que deben destacarse, como lo señalan [8], las siguientes: área superficial: superficie por unidad de masa del sólido, volumen especifico de poro, radio de poro, en general, la forma de los poros en un catalizador 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 que, a efectos catalíticos, se comportase igual que el poro real. Una mejor descripción de la estructura porosa del catalizador se obtiene mediante la distribución de los tamaños de poros, que da el volumen de poro correspondiente a cada valor de radio de poro considerado. Del estudio de la distribución se puede deducir que radios de poro son los más frecuentes y en que proporción se encuentran. La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) [9], establece una clasificación del tamaño de los poros, según sea el valor de su diámetro promedio, así se señalan los siguientes tres grupos: microporos: poros con diámetros medios inferiores a 2 *nm* o 20 Å, mesoporos: poros con diámetros medios comprendidos entre 2 a 50 *nm* o entre 20 a 500 Åy macroporos: poros con diámetros medios superiores a 50 *nm* o 500 Å. Para la medida de estas variables texturales, hay dos técnicas especialmente utilizadas, la absorción de gases, en particular de nitrógeno y la porosimetría de intrusión de mercurio. En este trabajo de investigación se plantea como objetivo principal modificación de las propiedades texturales y estructurales de una esponja cerámica de α alúmina para ser utilizada como catalizador para reacciones de oxidación de VOC.

2. METODOLOGÍA

2.1. Preparación y caracterización del lodo

La alúmina seleccionada para llevar a cabo esta investigación fue la marca comercial Pechiney (182 m^2/g); la calidad y el área superficial de la alúmina es muy importante a la hora de realizar el recubrimiento de los monolitos para que de esta manera se logre un buen recubrimiento y por lo tanto un incremento en la superficie específica en las esponjas tratadas.

Una vez seleccionada la α alúmina se preparó una suspensión, lodo ó "slurry" con una composición de 15 g de γ alúmina, 25 g de agua y 10 g HCl. Este lodo se sometió a un proceso de agitación en un beaker a temperatura ambiente por 20 h. La caracterización de los lodos se basó en medir los valores de pH y viscosidad. El pH se midió a través de un pHmetro modelo Hanna 8520 y la viscosidad por un viscosímetro de Brookfield, con una aguja número cuatro tipo RV y una velocidad de 100 RPM.

2.2. Modificación del área con α alúmina.

Transcurrido el tiempo de preparación del lodo, se procedió a impregnar las estructuras de esponjas cerámicas α alúmina cilíndricas por el método de inmersión. El método de inmersión consistió en sumergir la estructura monolítica en el lodo, la cual se colocó en un cilindro de vidrio. La inmersión se realizó a temperatura ambiente por un tiempo de 30 s. Una vez aplicado el lodo a las distintas estructuras monolíticas se sopló con aire a fin de quitar el exceso de producto en la superficie y no obstruir los canales de la esponja. Seguidamente se procedió a introducir las estructuras en la estufa a 120 °C por un período de 30 min. Una vez terminado el secado se repitió la aplicación del lodo a las estructuras hasta tener una secuencia de una a cuatro capas. Finalmente, se envolvieron las estructuras en fibra mineral y se introdujeron en un reactor de vidrio el cual se colocó dentro de un horno, para ser calcinados a 400 °C por 3 h. Para este proceso de calcinación se hizo fluir aire a 5 mL/s y de esta forma estabilizar la o las capas de γ alúmina impregnadas al monolito. Terminada la calcinación, de todos y cada uno de los soportes se les realizaron diferentes técnicas y métodos de caracterización para conocer sus propiedades y además para conocer si existió o no un incremento en el área superficial del soporte catalítico. Para la determinación de la cantidad de alúmina depositada en las estructuras que fueron impregnadas con los diferentes lodos de γ alúmina (masa adherida), se llevó a cabo mediante la diferencia de pesos iniciales y finales de cada

uno de los monolitos y relacionando con la masa inicial se puede calcular el porcentaje de γ alúmina depositada. La adherencia de la capa o capas de alúmina se determinó mediante pesada de los soportes catalíticos ya tratados; para esta prueba se pesaron los catalizadores y se sumergieron en hexano dentro de un cilindro graduado, colocando el mismo en agua destilada dentro del equipo de ultrasonido por un periodo de 15 min a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo se colocaron los catalizadores en la campana de extracción en un vidrio reloj para evaporar los residuos de hexano contenidos en la superficie. Posteriormente se llevaron a la estufa a una temperatura de 120 °C por 2 h, para luego pesar los catalizadores. Con los pesos registrados se realizó una diferencia entre pesos iniciales y finales; este valor representa la cantidad de capa desprendida de la superficie de la estructura monolítica.

La microscopía óptica se le realizó a todos los catalizadores preparados y a la esponja de alúmina (para ser usado como referencia). Para ello se utilizó un microscopio Nikon SMZ-U 0-10 con aumento de 3X, perteneciente al Laboratorio de Separaciones Mecánicas de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Adicionalmente, a cada uno de ellos se le realizó la prueba de área superficial por el método de BET, para comprobar si hubo aumento de la misma. Y para conocer como varió toda la estructura del soporte de alúmina preparado de llevaron a cabo técnicas tales como distribución del tamaño de poro, volumen de poro densidad aparente y real

2.3. Análisis textural

Para las medidas de porosimetría se utilizó un porosimetro marca Fison con dos módulos, para distintos intervalos de presión, Pascal 140 y Pascal 240. Pascal 140: se utilizó para la preparación de las muestras para el análisis y la medida de la porosidad en las regiones ultramacro y macroporos. El volumen de poros se midió por un sistema capacitivo. Las principales especificaciones técnicas están en la Tabla 1.

Tabla 1: Características técnicas principales del porosímetro Pascal 140

Intervalo de presión en operación	0,1 a 400 kPa
Resolución de presión	0,1 kPa (máxima escala)
Precisión	$< 0,25\,\%$
Resolución en volumen	0,1 mm^3 (para el porta muestra)
Intervalo de medidas en radio de poros	1.900 a 58.000 nm
Intervalo de medidas en volumen de poros	0,1 a 500 mm^3

Tabla 2: Características técnicas principales del porosímetro Pascal 240

Intervalo de presión en operación	0,1 a 200 MPa
Resolución de presión	0,011 MPa (presiones hasta 100 MPa)
Precisión	$< 0,2\,\%$
Resolución en volumen	0,1 mm^3
Intervalo de medidas en radio de poros	3,7 a 7.500 nm
Intervalo de medidas en volumen de poros	0,1 a 500 mm^3

Pascal 240: es un instrumento automático para la determinación de tamaños y volumen de poros, por medio de intrusión de Hg a alta presión. Las principales especificaciones técnicas están en la Tabla 2.

Ambos módulos son acoplados a una computadora, para el manejo de datos y control remoto de los instrumentos. Condiciones de análisis:
Las muestras entre 0,3 y 0,8 g se desgasificaron previamente a 300 °C durante aproximadamente 18 h, hasta llegar a completar este proceso, con una presión final del orden de 1×10^{-3} *mm*Hg. El análisis fue realizado en portamuestras de vidrio, a temperatura de nitrógeno liquido, −196 °C (77 K). Se adoptó una tabla de presiones adecuada para la toma de datos, haciendo un estudio previo, tanto para la adsorción como para la desorción.

De los primeros datos, a presiones relativas inferiores a 0,2 *mm*Hg, se obtuvo la superficie específica, tomando como regencia la superficie

transversal de la molécula de nitrógeno (0,162 nm^2) y aplicando la ecuación BET [10].

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Las micrografías se han realizado con un JEOL JSM-840, ampliado con un sistema de adquisición digital de imágenes.

Los soportes y catalizadores estudiados fueron recubiertos, previamente, con una película delgada de oro. Se utilizó un voltaje entre 30 y 35 kV, distancias focales entre 8 - 15 *mm* y se trabajó con un aumento máximo de 50000X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.0.1. Caracterización del lodo.

Tabla 3: Caracterización de los lodos de *gamma* alúmina.

Composición	pH	Viscosidad (cps)
30 %	5	9

En la Tabla 3 se presentan los valores de pH y viscosidad del lodo con el que fueron recubiertas las esponjas de α alúmina que se estudiaron en esta investigación.

Tabla 4: Nomenclatura de los soportes sintetizados.

Nombre	Descripción
ESPONJA	Soporte base, esponja de α alúmina
1C IMP	Soporte base + 1 capa de γ alúmina
2C IMP	Soporte base + 2 capa de γ alúmina
3C IMP	Soporte base + 3 capa de γ alúmina
4C IMP	Soporte base + 4 capa de γ alúmina

Dado que los soportes sintetizados se diferencian por el número de capas depositadas en el soporte de α alúmina todos ellos seguirán una nomenclatura específica que mostrará en primer lugar el número de capas y a continuación las letras IMP por el método utilizado para depositar las capas de γ alúmina (impregnación). Entonces a continuación en la Tabla 4 se muestra la nomenclatura utilizada par diferenciar los soportes sintetizados en este trabajo.

Modificación de la superficie específica.. Se realizaron pruebas de área superficial a través del método BET a los diferentes monolitos recubiertos por los lodos de γ alúmina caracterizados con anterioridad.

Tabla 5: Área superficial de monolitos de alúmina recubiertos con la capa o capas de γ alúmina.

Composición de γ alúmina (%)	Soporte	Área superficial ($m^2/g \pm 10$)
52	1C INM	23
	2C INM	23
	3C INM	26
	4C INM	30

Como se puede apreciar en la Tabla 5 las estructuras aumentaron su área superficial luego de ser recubiertas con el lodo de 52 % en γ alúmina. Los valores obtenidos se incrementan a medida que se incrementa el número de capas; pero no de un modo proporcional al número de capas depositadas.

Cantidad de γ alúmina depositada. Una vez recubierto los diferentes monolitos utilizados, se realizó la prueba de carga de alúmina la cual representa cuantitativamente la cantidad de γ alúmina depositada en estas estructuras y de esta manera determinar cual de los métodos utilizados para la impregnación es más efectivo y confiable para aumentar el área superficial de los mismos. Por lo tanto, en la Tabla 6 se muestra los diferentes valores encontrados de porcentaje de γ alúmina. En dicha tabla, se observa que los valores de porcentaje depositado más alto son los correspondientes a la técnica de inmersión utilizando el lodo de composición 52 %, este resultado se debe a que el lodo utilizado en este caso se adhiere con gran facilidad a la estructura debido a que la técnica de sumergir permite que el lodo penetre en los poros del monolito.

Los valores reportados en la Tabla 6 se encuentra que los mayores porcentajes de depósito se lograron por medio de la técnica de impregnación, alcanzando un valor máximo de 33 % para un recubrimiento de cuatro capas. También podemos

Tabla 6: Cantidad de γ-alúmina en los diferentes monolitos por medio de las técnicas de inmersión y rocío utilizando el lodo con 52 % de γ alúmina.

Soporte	Peso inicial ($g \pm 0,0001$)	Peso final ($g \pm 0,0001$)	Cantidad depositada ($g \pm 0,0001$)	Porcentaje depositado (%)
1C INM	5,2954	6,6145	1,3191	24,91
2C INM	2,7127	3,0383	0,3256	12,00
3C INM	3,2461	3,9257	0,6796	20,94
4C INM	2,1535	2,8618	0,7083	32,89

notar que el porcentaje adherido de γ alúmina no guarda relación aluna con el número de capas depositadas en el soporte matriz, esto puede ser debido a que la técnica de inmersión para recubrir el soporte no es la más adecuada, puesto que no se percibe un deposito

Adherencia. Se realizaron las pruebas de adherencia a los diferentes monolitos para asegurar su resistencia mecánica, por lo tanto a continuación se presentan los resultados obtenidos.

De los valores obtenidos en la Tabla 7 se observa que el método de inmersión del lodo de γ alúmina los porcentajes de desprendimiento de la capa depositada son aleatorios y no llevan ninguna secuencia lógica, estos resultados corroboran que la técnica de inmersión del soporte en un lodo de γ alúmina para incrementar el área superficial no es muy confiable ya que si se logra incrementar el área superficial del soporte base, pero no garantiza una deposición satisfactoria, se debe recordar que en el método de inmersión, para desalojar el lodo en exceso se sopla aire comprimido, y esto puede causar que este método no sea el mas apropiado para quitar el lodo sobrante y puede causar las diferencias encontradas en carga y adherencia de los soportes estudiados.

Microscopía óptica de los soportes de α y γ alúmina. Se realizaron fotografías de las imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico a los diferentes soportes de γ alúmina preparados. En la Figura 1 se muestras las diferentes microscopias.

En la Figura 1 es notable un crecimiento en la rugosidad de la superficie de los soportes; la

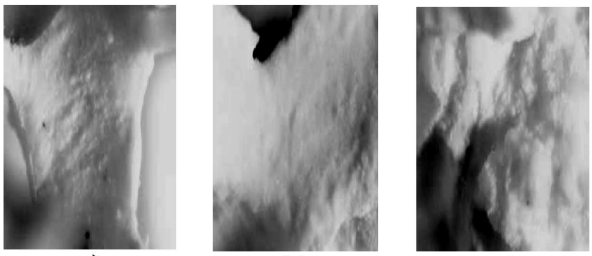

Figura 1: Imágenes de microscopía óptica de los soportes: a) Esponja de α alúmina, b) 1C IMP, c) 2C IMP

figura a), la cual muestra el soporte de α-alúmina, presenta en su estructura una superficie mucho más lisa, en comparación con las figuras b) y c), que contienen una y dos capas de α alúmina respectivamente, en donde se aprecia un aspecto más áspero en sus superficies, sobre todo en la imagen de dos capas de γ alúmina.

Este comportamiento observado en la Figura 1 confirma los resultados obtenidos en las caracterizaciones de los soportes mostradas anteriormente, ya que permite visualizar En la figura c), la cual refleja la deposición de dos capas de γ alúmina en el soporte, se corrobora que existe una mayor deposición de lodo de γ-alúmina en comparación con la figura b), la cual muestra la superficie del soporte con una capa de γ-alúmina. Lo dicho anteriormente justifica, entre otras razones, el hecho de que la superficie con dos capas de γ alúmina presentara mayores valores de área superficial, carga y adherencia, aún cuando la diferencia de carga entre una capa de γ alúmina y dos capas de γ alúmina, no fuera tan notable en sus porcentajes de deposición.

Tabla 7: Resultados de adherencia para los diferentes monolitos aplicando la técnica de inmersión utilizando diferentes lodos.

Lodo	Cantidad capas	Peso inicial ($g \pm 0,0001$)	Peso final ($g \pm 0,0001$)	Cantidad desprendida ($g \pm 0,0001$)	Porcentaje desprendido (%)
52 %	1C INM	2,7555	2,7331	0,0224	0,81
	2C INM	5,3067	5,2761	0,0306	0,58
	3C INM	4,9509	4,9469	0,004	0,08
	4C INM	2,9214	2,9125	0,0089	0,30

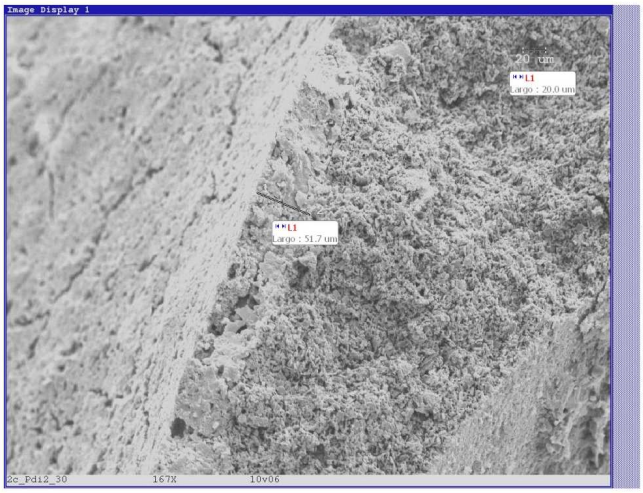

Figura 2: Microscopía electrónica del soporte de α alúmina recubierto por impregnación con 1 capa de γ alúmina

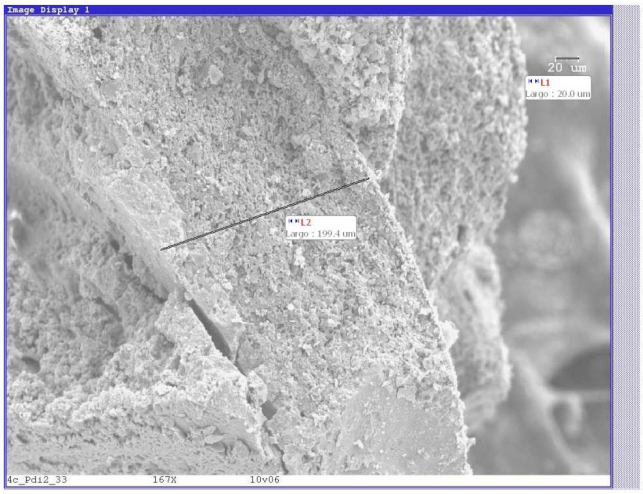

Figura 3: Microscopía electrónica del soporte de α alúmina recubierto por impregnación con 2 capas de γ alúmina

Microscopía electrónica de los soportes de γ alúmina. La imágenes de microscopía electrónica de la esponja de α alúmina recubierta con 1 y 2 capas de γ alúmina por el método de impregnación de muestra en las Figuras 2 y 3.

En estas figuras, así como en las imágenes tomadas a todos los soportes, se pueden distinguir claramente las capas de recubrimiento de γ alúmina, específicamente en las figuras mostradas se pudo medir el grosor de las capas, encontrando que para el soporte impregnado con 1 capa de γ alúmina se tiene una capa bien diferenciada visualmente de 51,7 *nm* de grosor y para el soporte recubierto por 2 capas de γ alúmina se encontró un grosor de la capa de 199,4 nm.

Análisis textural. Seguidamente se muestran en la Tabla 8 las características física obtenidas por la esponja de α alúmina y los diferentes soportes catalíticos sintetizados, al modificar el área superficial por medio de recubrimiento de capa o capas de γ alúmina.

Analizando los resultados obtenidos, se observan pequeñas diferencias en los valores del área BET entre los diferentes soportes que se han sintetizado a partir de la misma γ alúmina, pero sí respecto a la esponja utilizada como soporte de partida, podemos notar que al esponja presenta área superficial de 0,79 m^2/g y los soportes recubiertos presentan áreas superficiales que varían entre 20 y 30 m^2/g. Es de hacer notar que la alúmina en polvo que fue utilizada para preparar el lodo con el cual se recubrieron estas esponjas es de 182 m^2/g, por lo tanto con todas las capas se encuentra un aumento en el área superficial, pero no se encuentran valores de áreas superficiales cercanas a la alúmina en polvo de partida, esto puede ser debido a que para estabilizar la o las capas depositadas se calcina el

Tabla 8: Características físicas de los diferentes soportes catalíticos sintetizados.

	Área específica total (m^2/g)	Densidad real (g/cm^3)	Densidad aparente (g/cm^3)	Diámetro promedio de poro (nm)	Porosidad total (%)
ESPONJA	0,79	1,92	3,61	1718,49	46,70
1C IMP	23,47	1,81	3,42	810,00	46,89
2C IMP	23,73	1,90	3,28	1338,63	42,17
3C IMP	26,17	1,59	3,31	971,30	51,87
4C IMP	29,47	1,71	3,21	1000,01	46,71

soporte en aire a 400 °C, lo cual puede producir que la alúmina de partida pierda área específica.

Aunque no se encuentra homogeneidad en los resultados mostrados, si se encuentra un incremento del área superficial y esto favorece el proceso de dispersión metálica una vez que estos soportes sean impregnados con los metales. Tampoco se encontraron diferencias significativas en cuanto a los valores de densidad aparente, densidad real diámetro de poro y porosidad total de todos los soportes.

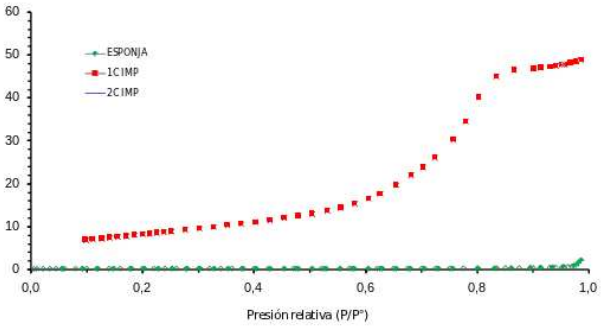

Figura 4: Isotermas de adsorción de N_2 de la esponja de α alúmina y los soportes recubiertos con una capa y dos capas de α alúmina.

Isotermas de adsorción de N_2.. Las isotermas de adsorción de N_2 de la esponja y de dos de los soportes recubiertos por impregnación (1C IMP y 2C IMP), son representadas en la Figura 4. La isoterma de adsorción de N_2 corresponde a una isoterma del tipo IV [11], característica de materiales mesoporosos pudiendo o no contener microporos. El ciclo de histéresis es del tipo B, típico de poros tipo hendidura (”Slit-Shape Pores”). En este tipo de poros, la adsorción ocurre por la formación de multicapas, mientras que la desorción ocurre por evaporación capilar.

Es de hacer notar, que todas las isotermas de adsorción de N_2 que se le realizaron a los soportes recubiertos presentan la misma forma que las dos mostradas en la figura 4.

La parte inicial de las isotermas corresponden a la formación de la monocapa (zona microporosa) y la restante a la adsorción en multicapa (zona mesoporosa). Adicionalmente, se observa que el tratamiento de recubrimiento con γ alúmina, no modificó los ciclos de histéresis de las isotermas. Comparando las isotermas, se observa que para la muestra 1C IMP y 2C IMP hay un incremento apreciable del área superficial en relación con la esponja original de γ alúmina, siendo mayor en la zona mesoporosa. El aumento en el área superficial es tan notorio que al comparar gráficamente la esponja, que presenta área superficial muy baja, 0,79 m^2/g, los volúmenes adsorbidos son tan pequeños que en la gráfica se presenta como una línea recta muy cercana al eje X. Mientras que los volúmenes adsorbidos por los otros dos soportes se encuentran entre 40 y 50 cm^3/g a valores altos de presión La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. El ciclo de histéresis se produce debido al proceso secundario de condensación capilar, resultando un llenado completo de los mesoporos a P/Po< 1. Las isotermas de este tipo se presenten en la mayor parte de los catalizadores industriales.

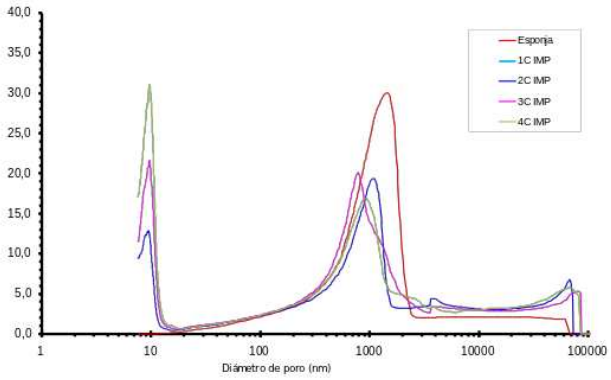

Figura 5: Distribución del tamaño de poro para los soportes catalíticos de esponja de α alúmina recubiertos por una o varias capas de γ alúmina.

Distribución del tamaño de poro.. Continuando con el análisis textural de los soportes preparados para modificar el área superficial de la esponja de α alúmina, en la Figura 5 se presentan las curvas de distribución de tamaño de poro. Aquí se puede notar que el soporte de α alúmina (Esponja) presenta un pico bien definido con diámetros de poro entre 800 y 3000 *nm* y no presenta mesoporos (unimodal), mientras que para los soportes recubiertos por una o varias capas de γ alúmina, en todos los casos se aprecian curvas con dos picos intensos sugiriendo la presencia de diámetros de poro predominante entre 7 y 11 *nm* (mesoporos) y otro pico entre 400 y 3000 *nm*, por lo tanto se considera un soporte bimodal.

Con estos resultados de distribución del tamaño de poro de los soportes se reiteran los resultados obtenidos por medio de las isotermas de adsorción de nitrógeno, donde se observa un crecimiento de la zona mesoporosa además de un aumento del área superficial con respecto a la esponja sin recubrimiento.

Es bien conocido que los microporos tienen un tamaño adecuado para retener moléculas pequeñas, que aproximadamente corresponden a compuestos más volátiles que el agua, tales como olores, sabores y muchos solventes. Los macroporos atrapan moléculas grandes, tales como las que son coloreadas o las substancias húmicas, ácidos húmicos y fúlvicos que se generan al descomponerse la materia orgánica. Los mesoporos son los apropiados para moléculas intermedias entre las anteriores, por ejemplo, los compuestos orgánicos volátiles que son de tanto interés para los procesos de catálisis ambiental.

4. CONCLUSIONES

En esta investigación se caracterizaron una serie de soportes catalíticos de esponjas cerámicas de α alúmina a las cuales se les depositó entre una y cuatro capas de γ alúmina, para estudiar sus propiedades texturales y estructurales. Entre las conclusiones más relevantes del análisis textural de la esponja de α alúmina y los soportes recubiertos con γ alúmina tenemos que, mediante el recubrimiento de la esponja con capa o capas de γ alúmina se logra aumentar el área superficial del soporte de partida, sin modificar de forma significativa la densidad aparente ni real del soporte original. También, por medio de la adsorción de N_2, se pudo conocer el tipo de sólido y el tipo de poro que presentan los soportes el área superficial se incrementa moderadamente con respecto al soporte de partida. Las isotermas de adsorción de N_2 corresponden a una isoterma del tipo IV, característica de materiales mesoporosos pudiendo o no contener microporos. El ciclo de histéresis es del tipo B, típico de poros tipo hendidura ("Slit-Shape Pores"). La distribución del tamaño de poro para los soportes recubiertos por una o varias capas de γ alúmina, en todos los casos se aprecian curvas con dos picos intensos sugiriendo la presencia de diámetros de poro predominante entre 7 y 11 *nm* (mesoporos) y otro pico entre 400 y 3000 *nm*, por lo tanto se considera un soporte bimodal.

Referencias

[1] Avila Pedro, Montes M, Miró E. (2005), "Monolithic reactors for environmental applications a review on preparation technologies", Chemical Engineering Journal.

[2] Pearce R, Patterson. W. R. (1981), "Catalysis and Chemical Processes", Leonard Hill.

[3] Twigg, M.T. and Richardson, J.T., (1995), "Preparation and properties of ceramic foam catalyst supports.", Preparation of Catalysis IV, Scientific Bases of Preparation of Heterogeneous Catalysts. Ed. G. Poncelet et al. Elsevier Science.

[4] Matatov-Meytal, Yu and Sheintuch, M. (2002), Applied Catalysis A: General, Volume 231, Issues 1-2, p. 1-16
[5] Cybulsky A. and J.A. Moulin (1998) ”Structurated Catalysts and Reactors.Ed. Marcell and Dekker, Inc
[6] Vasso, Blachou Goula D y Philippopoulos C. (1992), “Wet Milling of Alumina and Preparation of Slurries for Monolithic Structures Impregnation”, Ind. Eng. Chem. Res. 31. 364-369.
[7] Berglin, C.T., Hermann, W. USPat. 4,552,748, 1985.
[8] Hermana, E. y Calvo, F. (1992) Química e industria, 18:5
[9] IUPAC. (1991) Manual on Catalyst Characterization. J. Haber. Pure and Appl. Chem. 63 1227-1246
[10] Brunauer,S., Emmett, P and Teller, E. (1938).J. Am. Chem. Soc. 60, 309.
[11] Gregg, S.J. y Sing, K.S. (1982) Adsorption Surface and porosity. Acadedemic Press, London.