

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **PREPARACIÓN DE ALÚMINAS MODIFICADAS ORGÁNICAMENTE PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Fajardo C, Frank A.  
Urbina S, Marianis J.  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2007

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **PREPARACIÓN DE ALÚMINAS MODIFICADAS ORGÁNICAMENTE PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS**

TUTOR: Prof. Luis García.

TUTOR: Prof. Ángela Sifontes

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Fajardo C, Frank A.  
Urbina S, Marianis J.  
para optar al Título  
de Ingeniero Químico.

Caracas, 2007

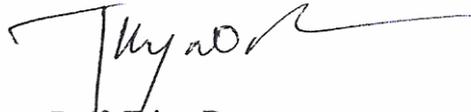
Caracas, Junio de 2007

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachilleres Frank A. Fajardo C. y Marianis J. Urbina S., titulado:

**“Preparación de alúminas modificadas orgánicamente para la remoción de contaminantes en aguas”**

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

  
Prof. Marta Mediavilla  
Jurado

  
Prof. Yrino Romero  
Jurado

  
Prof. Luis García  
Tutor

  
Profa. Angela Sinfontes  
Tutor



Universidad Central de Venezuela  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química  
Tel. 58-212-6053292 58-212-6033293 Fax: 58-212-6053178

Nosotros los abajo firmantes, integrantes del Jurado Evaluador del Trabajo Especial de Grado titulado **“PREPARACIÓN DE ALÚMINAS MODIFICADAS ORGÁNICAMENTE PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS”**, realizado por los Bachilleres Urbina S. Marianis J. y Fajardo C. Franck A. bajo la tutoría de los Profesores Ángela Sifontes y Luis García, hemos decidido conferirle **Mención Honorífica**, por la elevada la calidad de su contenido y porque constituye un trabajo pionero que da un gran aporte al conocimiento en el estudio de la preparación de alúminas con elevada área superficial y su aplicación en la remoción de contaminantes fenólicos en aguas.

Dado en Caracas a los ocho días del mes de junio de 2007

Profesor Trino Romero  
Jurado

Profesora Marta Mediavilla  
Jurado

Profesora Ángela Sifontes

Tutora



Profesor Luis V. García B.

Tutor

## DEDICATORIA

A Dios por darme vida y por colocar en mi camino a lo mejor del mundo.

A mi abuelo Eduardo Castro por ser un ejemplo de vida.

A Jessica, Guenis y Margarita por ser los pilares fundamentales de mi vida.

**Frank Fajardo**

Primeramente le dedico mi tesis a Dios por darme la fuerza necesaria para no decaer en esta etapa de mi vida y acompañarme todos los días de mi existencia.

A mi padre y a mi tía Nelly, sé que desde el cielo Están celebrando conmigo la culminación de esta etapa.

A mi mami por apoyarme, escucharme y llenarme de amor.

A mis hermanos: Jorge, Marianjer, Carolina, Delfín y María, los quiero infinitamente.

A Johnny Urdaneta, por hacer mi vida más feliz desde que te conocí.

**Marianis Urbina.**

## AGRADECIMIENTO

### **De Frank Fajardo.**

A Dios por darme vida, fuerza y valor para afrontar los retos cada día, y colocar en mi camino lo mejor del mundo.

A la ilustre Universidad Central de Venezuela por formarme académicamente.

A mis tutores: Profa. Ángela Sifotes y Prof. Luis García, por colaborar con su conocimiento como aporte fundamental en el desarrollo de mi tesis, a la Profa. Marta Mediavilla y al Prof. Trino Romero por sus consejos y aportes al desarrollo de este trabajo.

Gracias a mi familia entera, a mis padres por traerme al mundo y formarme en el, a mis tíos y hermanos por su apoyo en el desarrollo de mis estudios universitarios.

A Jéssica Sánchez por acompañarme cada día dándome su apoyo y su amor. Hoy mas que nunca eres una persona muy importante en mi vida, gracias por estar conmigo en las buenas y en las malas, y por hacerme muy feliz.

A la Divina Pastora, gracias virgencita por cuidarme y ayudarme siempre.

A mi supercompañera de tesis, porque me ayudo a superar con trabajo las dificultades que tuvimos para lograr concluir nuestra tesis y conservar una muy buena amistad. Eres muy especial “chinita”.

A los Profesores: Francisco Yanez (Laboratorio de Físico Química), Gustavo Pérez (Centro de Química Analítica), Nereida Carrión (Centro de Química Analítica), Roger Solano (Instituto de Superficie y catálisis LUZ), Iraida Díaz (IVIC), Joaquín Brito (IVIC), y a la T.S.U Nury Guarán, gracias a todos, su colaboración fue fundamental en el desarrollo de este trabajo.

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela por su valiosa colaboración a través del proyecto PG08.00.60752005.

A los Profesores y preparadores del Departamento de Dibujo por ser buenos compañeros de trabajo y amigos.

A mis amigos: Nefthis Gonzáles, Gabriela Paz, Luis Figuera, Daniela Narciso, Maria Carolina Sisco, Micuel Mora, Raquel Sinde, Gabriel Mota, Eduardo Delepiani, Eduardo Mendez, José Garcia, Jonathan Bahamon, Victor Zapata y muchos mas que me acompañaron en mi carrera y son mi familia en la Universidad Central de Venezuela.

## AGRADECIMIENTO DE MARIANIS URBINA.

Primeramente quiero agradecer a Dios por estar conmigo y ayudarme a superar los momentos difíciles de mi vida.

A la Universidad Central de Venezuela, por haberme formado académicamente.

A mis tutores: Profa. Ángela Sifotes y Prof. Luis García, gracias por ayudarme y colaborar en todo lo que necesite en el desarrollo de mi tesis, a la Profa. Marta Mediavilla y al Prof. Trino Romero por sus acertados consejos y toda la colaboración prestada.

Agradezco a mi mami y a mi papi por darme la vida y apoyarme en cada una de las cosas que me he propuesto en la vida.

Gracias a mis hermanos: Jorge y Marianjer por estar a mi lado siempre, los quiero mucho. A mis primos: Carolina, María y Delfin son los hermanos que la vida me dio.

A Johnny Urdaneta, gracias por ser tan especial conmigo, por estar cuando te he necesitado, eres muy importante en mi vida.

A mi tío Rubén por abrirme las puertas de su casa, a mi tío Geovanny le agradezco por ayudarme desde hace tanto tiempo. A la Sra. Mirta Robles por adoptarme como su nieta y aceptarme en su hogar.

Al Prof. Kum por ser un gran amigo y estar muy pendiente de mí. Al Prof. Francisco Yáñez “Yeyo” por ayudarnos en todo lo que necesitábamos para la realización de nuestra tesis.

A mi súpercompañero Frank, aunque tuvimos nuestras diferencias aprendimos a superarlas y conservar nuestra amistad. Gracias por ser mi amigo, eres una gran persona “Ñero”.

A los Profesores: Gustavo Pérez (Centro de Química Analítica), Nereida Carrión (Centro de Química Analítica), Roger Solano (Instituto de Superficie y catálisis LUZ), Iraida Díaz (IVIC), Joaquín Brito (IVIC), a la Ing. Yumaity Ortega y a la T.S.U Nury Guarán, gracias a todos, sin Uds. hubiese sido más complicado resolver algunos inconvenientes de la tesis.

A Jessica Sánchez, por prestarnos a “Paquita”, de verdad fue de gran ayuda. A la Sra. Celina Castro gracias por ser tan amable conmigo cada vez que fui a su casa.

Finalmente quiero agradecer a mis amigos: Ernesto Fernández, Keino Gómez, Leonor Iglesias, Verónica Valera, Luis Figuera, gracias amigos por estar conmigo en la buenas y en las malas, por convertirse en parte de mi familia, los quiero.

Dios los bendiga a todos...

**Fajardo C., Frank A**

**Urbina S., Marianis J**

**PREPARACIÓN DE ALÚMINAS MODIFICADAS  
ORGÁNICAMENTE PARA LA REMOCIÓN DE  
CONTAMINANTES EN AGUAS**

**Tutor Académico: Prof. Luis García. Tutor Académico: Ángela Sifontes. Tesis.  
Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año  
2007, 213 p.**

**Palabras Claves:** *Alúminas, surfactantes, adsorción.*

**Resumen.** La remoción y depósito de los desechos de pesticidas y otros compuestos orgánicos en ambientes acuáticos presentan uno de los problemas más importantes de la agricultura moderna. Varias técnicas como la extracción con solventes, la tecnología de membranas de intercambio, osmosis reversa, la filtración y adsorción son utilizadas para el tratamiento de aguas, pero estas técnicas son efectivas solo a bajas concentraciones de contaminantes orgánicos.

La  $\gamma$ -alúmina, convencionalmente utilizada en catálisis posee un área superficial por debajo de los 300 m<sup>2</sup>/g, esta superficie es hidrofílica y tiene una baja afinidad de adsorción para los compuestos orgánicos que tienen baja solubilidad en agua. Recientemente se han sintetizado alúminas mesoporosas con alta área superficial. La modificación de la superficie de estas con surfactantes, incrementa las posibilidades de ampliar sus aplicaciones al aumentar su afinidad hacia compuestos orgánicos contaminantes tales como fenol, colorante, herbicidas, entre otros.

De acuerdo a lo antes expuesto, se plantea en la presente investigación modificar  $\gamma$ -alúmina con surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS), para evaluar su capacidad de remoción de fenol en agua.

La presente investigación se dividió en tres etapas fundamentales, la primera corresponde a la preparación de una esponja de alúmina que posea alta área superficial, con propiedades morfológicas y texturales necesarias para el tratamiento de aguas, la segunda consiste en la modificación de la superficie de la alúmina, esta modificación se lleva a cabo empleando un surfactante aniónico denominado dodecil sulfato de sodio (SDS), las alúminas modificadas con surfactante (AMS) se prepararon empleando cuatro sistemas: extrudados, esponjas de alúminas, alúmina en polvo comercial y sintetizada. Una vez obtenidas las AMS se estudió la remoción de fenol utilizando un patrón estándar con una concentración de 10 ppm, y determinando la cantidad de fenol en la solución a la salida del sistema.

Se obtuvieron esponjas cerámicas con áreas superficiales superiores a los 182 m<sup>2</sup>/g, obteniéndose pérdidas de área menores al 14 % respecto a la alúmina de partida. Estas estructuras ofrecen una resistencia mecánica adecuada, baja resistencia al flujo y alta porosidad, características necesarias para la aplicación prevista.

Entre las principales conclusiones de este trabajo se pueden citar:

- Se obtuvieron sólidos modificados con surfactante con una capacidad de remoción de fenol en aguas superior al 90%.
- La alúmina sintetizada modificada es capaz de tratar de manera eficiente una mayor cantidad de agua contaminada que los sistemas de alúmina comercial.
- La capacidad de remoción de fenol del agua por parte de los sistemas sin modificar es el siguiente: alúmina sintetizada > extrudado > esponja cerámica > alúmina comercial en polvo, con un porcentaje de adsorción de contaminantes menor al 37%.

---

**ÍNDICE GENERAL**

	pp.
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPITULO I.....	2
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	2
Planteamiento del Problema.....	2
Objetivo Principal .....	4
Objetivos específicos .....	4
ANTECEDENTES.....	5
CAPITULO II .....	7
MARCO TEÓRICO.....	7
Derecho a un ambiente sano: problemática de la contaminación de las aguas en Venezuela.....	7
Tecnologías actuales utilizadas en el tratamiento y purificación de aguas para el consumo humano .....	13
Surfactantes para la preparación de materiales adsorbentes .....	26
La alúmina modificada con surfactante como material adsorbente para la eliminación de contaminantes en aguas.....	39
Soportes estructurados. ....	54
Microondas.....	65
Técnicas de análisis y caracterización.....	68
CAPITULO III.....	71
MARCO METODOLÓGICO.....	71
CAPITULO IV.....	84
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	84
Caracterización de las alúminas utilizadas en el trabajo especial de grado. ....	84
Caracterización estructural de las esponjas poliméricas utilizadas para la preparación de las estructuras cerámicas. ....	93
Caracterización del lodo utilizado para impregnar las esponjas poliméricas. ....	101

---

 ÍNDICE GENERAL

	pp.
Caracterización de las esponjas cerámicas preparadas. ....	103
Adsorción del SDS sobre la alúmina y preparación de la Alúmina modificada con surfactante (AMS).....	126
Estudio de la remoción de fenol de medio acuoso empleando AMS.....	140
CAPÍTULO V .....	149
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	149
CONCLUSIONES .....	149
RECOMENDACIONES.....	151
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	152
APÉNDICES.....	157
[ANEXO N° 1: CÁLCULOS TIPOS].....	158
[ANEXO N° 2: CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOL].....	170
[ANEXO N° 3: CONSTRUCCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN SÓLIDO-SDS].....	171
[ANEXO N° 4: ESPECTROSCOPIÁS DE INFRARROJOS].....	172
[ANEXO N° 5: DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE SDS POR LOS SÓLIDOS EMPLEADOS].....	179
[ANEXO N° 6: ILUSTRACIONES PARA LA OBTENCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CERÁMICAS].....	180
[ANEXO N° 7: MEDICIÓN DE LA CAÍDA DE PRESIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CERÁMICAS].....	184
[ANEXO N° 8: DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SDS EN EL LÍQUIDO SOBRENADANTE] .....	185
[ANEXO N° 9: DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL A LA SALIDA DEL TRATAMIENTO CON LA ALÚMINA MODIFICADA CON SDS].....	187

---

 ÍNDICE DE FIGURAS

	pp.
Figura 1. Estructura molecular del fenol.....	12
Figura 2. Diagrama esquemático de una interfase aceite/agua con .....	29
Figura 3. Variación de la tensión superficial vs. la concentración de surfactante. [Tomado de Cuaderno FIRP S201-A.] .....	31
Figura 4. Concentración micelar crítica. . [Tomado de Cuaderno FIRP S201-A.].....	32
Figura 5. Estructura molecular del dodecil sulfato de sodio.....	33
Figura 6. HDTMA adsorbido sobre la superficie de una zeolita [Tomado de Bowman, R 2003].....	36
Figura 7. Monolitos cerámicos.....	54
Figura 8. Diagrama de Bloques de la preparación de las esponjas cerámicas .....	72
Figura 9. Micrometrics ASAP 2010 (Fuente: <a href="http://www.eng.uwo.ca">http://www.eng.uwo.ca</a> ) .....	73
Figura 10. Scanning Electron Microscope .....	74
Figura 11. NIKON SMZ-U .....	75
Figura 12. PERKIN ELMER SPECTRUM ONE FT-IR (Fuente: <a href="http://saif.iitm.ac.in">http://saif.iitm.ac.in</a> ) .....	76
Figura 13. Esquema del equipo a usar para determinar la caída de presión .....	77
Figura 14. Medición del volumen vacío de las estructuras.....	78
Figura 15. Espectrofotómetro marca GENESYS. (Fuente: <a href="http://www.cienytec.com">http://www.cienytec.com</a> ) .....	83
Figura 16. Difractograma de rayos x de la alúmina comercial, fuente CuK $\alpha$ .....	85
Figura 17. Difractograma de rayos x de la alúmina sintetizada, fuente CuK $\alpha$ . .....	86
Figura 18. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> sobre la alúmina comercial a T=(-196°C).....	87
Figura 19. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> sobre la alúmina sintetizada a T= (-196°C).....	88
Figura 20. Distribución de tamaño de poro de la alúmina comercial .....	91

---

 ÍNDICE DE FIGURAS

	pp.
Figura 21. Distribución de tamaño de poro de la alúmina sintetizada de alta área superficial.....	92
Figura 22. Espectro de infrarrojo del material polimérico empleado para la preparación de las esponjas cerámicas.....	96
Figura 23. Estudio termogravimétrico de la esponja amarilla.....	98
Figura 24. Estudio termogravimétrico de la esponja rosada.....	99
Figura 25. Estudio termogravimétrico de la esponja negra.....	100
Figura 26. Difractograma de la esponja cerámica preparada con una suspensión de $\gamma$ -alúmina comercial en medio ácido con calentamiento en microondas.....	109
Figura 27. Difractograma de la esponja cerámica preparada con una suspensión de $\gamma$ -alúmina comercial en medio ácido con calentamiento en estufa, fuente $\text{CuK}\alpha$ . ...	110
Figura 28. Difractograma de la esponja cerámica preparada con una suspensión de $\gamma$ -alúmina comercial en medio ácido, adición de bohemita y secado en estufa,.....	111
Figura 29. Difractograma de la esponja cerámica preparada con una suspensión de $\gamma$ -alúmina comercial en medio con fructosa y secado en estufa, fuente $\text{CuK}\alpha$ .....	112
Figura 30. Distribución de tamaño de poro de la esponja cerámica preparada con un lodo de alúmina comercial ácido con calentamiento en microondas.....	119
Figura 31: Distribución de tamaño de poro de la esponja cerámica preparada con un lodo de alúmina comercial ácido con calentamiento en estufa.....	120
Figura 32: Distribución de tamaño de poro de la esponja cerámica preparada con un lodo de alúmina comercial con fructosa y secado en estufa.....	121
Figura 33: Distribución de tamaño de poro de la esponja cerámica preparada en medio ácido, con adición de bohemita y secado en estufa.....	122
Figura 34: Caída de presión por altura de empaque versus velocidad de flujo de aire.....	124
Figura 35: Caída de presión por altura de empaque para la esponja de alúmina versus velocidad de flujo de agua.....	125

---

 ÍNDICE DE FIGURAS

	pp.
Figura 36. Isotherma de adsorción de SDS sobre la alúmina comercial.....	126
Figura 37. Efecto del pH en la capacidad de adsorción del SDS sobre la alúmina comercial.....	128
Figura 38. Isotherma de adsorción de SDS sobre alúmina sintetizada .....	129
Figura 39. Efecto del pH en la capacidad de adsorción del SDS sobre la alúmina sintetizada.....	130
Figura 40. Isotherma de adsorción de SDS sobre alúmina sintetizada y alúmina convencional. ....	131
Figura 41. Capacidad de adsorción de SDS de los sistemas empleados para la remoción de contaminantes en aguas.....	133
Figura 42. Espectroscopía de infrarrojo del surfactante Dodecil Sulfato de Sodio..	135
Figura 43. Espectroscopía de infrarrojo de la alúmina comercial.....	136
Figura 44. Espectro de infrarrojo de alúminas comerciales modificadas con SDS ..	137
Figura 45. Espectroscopía de infrarrojo de las alúminas sintetizadas modificadas ..	139
Figura 46. Concentración de fenol vs. volumen de agua tratada empleando alúmina en polvo modificada y sin modificar .....	141
Figura 47. Concentración de fenol vs. volumen de agua tratada empleando esponja cerámica de alúmina modificada y sin modificar. ....	142
Figura 48: Concentración de fenol vs. volumen de agua tratada empleando extrudado modificado y sin modificar .....	143
Figura 49. Concentración de fenol vs. volumen de agua tratada empleando alúmina sintetizada modificada y sin modificar. ....	144
Figura 50 Concentración de fenol vs. volumen tratado para los diferentes sistemas sin modificar. ....	146
Figura 51 Concentración de fenol vs. volumen tratado para los diferentes sistemas modificados.....	147
Figura 52. Curva de calibración para la determinación de fenol. ....	170

---

 ÍNDICE DE FIGURAS

	pp.
Figura 53. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C2).....	172
Figura 54. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C4).....	172
Figura 55. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C6).....	173
Figura 56. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C8).....	173
Figura 57. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C'1).....	174
Figura 58. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C'4).....	174
Figura 59. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C'6).....	175
Figura 60. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C'8).....	175
Figura 61. Espectro de infrarrojo esponja rosada.....	176
Figura 62. Espectro de infrarrojo esponja amarilla.....	176
Figura 63. Espectro de infrarrojo esponja negra.....	177
Figura 64. Equilibrio de adsorción alúmina comercial- surfactante y ajuste.....	179
Figura 65. Equilibrio de adsorción alúmina sintetizada- surfactante y ajuste.....	179
Figura 66. Lodos empleados para la impregnación de las esponjas poliméricas.....	180
Figura 67. Esponjas poliméricas impregnadas con una capa de la suspensión ácida	180
Figura 68. Esponjas durante el proceso de calcinación.....	181
Figura 69. Estructuras cerámicas calcinadas.....	181
Figura 70. Dispositivo para medir caída de presión de las estructuras.....	184
Figura 71. Titulación del sobrenadante por el método de azul de metileno, etapa inicial.....	185
Figura 72. Titulación del sobrenadante por el método de azul de metileno, etapa intermedia.....	185
Figura 73. Titulación del sobrenadante por el método de azul de metileno, obtención del punto final.....	186
Figura 74. Muestras con diferentes concentraciones de fenol.....	187

---

 ÍNDICE DE TABLAS

	pp.
Tabla 1. Clasificación de las alúminas según Haber.....	44
Tabla 2. Clasificación americana de las alúminas. ....	44
Tabla 3. Valores de área superficial para la alúmina comercial y la alúmina sintetizada.....	89
Tabla 4. Valores de volúmenes de poro y radio de poro para las alúminas comercial y sintetizada.....	90
Tabla 5: Morfología de las esponjas poliméricas.....	94
Tabla 6 Propiedades de los lodos de gamma alúmina empleada. ....	101
Tabla 7. Características de las estructuras cerámicas para el lodo ácido .....	103
Tabla 8. Características de las estructuras cerámicas para el lodo con fructosa. ....	104
Tabla 9 Resistencia mecánica de las estructuras cerámicas.....	106
Tabla 10. Caracterización de las esponjas cerámicas preparadas con alúmina comercial a través de la adsorción-desorción de nitrógeno. ....	113
Tabla 11: Microscopías ópticas de las esponjas cerámicas preparadas. ....	115
Tabla 12. Micrografías electrónicas de barrido de las estructuras cerámicas. ....	117
Tabla 13. Señales e intensidad de los espectros de infrarrojos de las alúminas comerciales.....	138
Tabla 14 Señales e intensidad de los espectros de infrarrojos de las alúminas sintetizadas.....	140
Tabla 15 Masa de fenol removida por los sistemas .....	147
Tabla 16. Valores de concentración de Dodecyl sulfato de sódio para 0,05 L de solución .....	164
Tabla 17. Patrones de fenol para la remoción .....	169
Tabla 18. Datos para la construcción de la curva de calibración .....	170
Tabla 19. Datos para la determinación de la curva de adsorción SDS-alúmina comercial.....	171

## ÍNDICE DE TABLAS

	pp.
Tabla 20. Datos para la determinación de la curva de adsorción SDS-alúmina sintetizada.....	171
Tabla 21. Áreas e intensidades de las señales de IR alúmina comercial-SDS .....	177
Tabla 22. Áreas e intensidades de las señales de IR alúmina sintetizada-SDS.....	178
Tabla 23. Fotos referenciales de las estructuras cerámicas preparadas. ....	182

## INTRODUCCIÓN

La alúmina es un material cerámico muy versátil, con propiedades que la hacen especialmente apta para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico, a pesar de que estos óxidos metálicos pueden presentar altas áreas superficiales, poseen superficies hidrofílicas, poca afinidad de adsorción hacia compuestos orgánicos que presenten baja solubilidad en agua. Las alúminas pueden ser modificadas con surfactantes para mejorar su capacidad adsorptiva hacia compuestos orgánicos que se deseen eliminar por razones de interés ambiental

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 del fluido con bajas pérdidas de carga y que exponen una gran superficie lateral sobre la cual, se puede adherir una delgada capa de adsorbente. Se clasifican en monolitos, espumas y empaque estructurados metálicos.

En el presente Trabajo especial de Grado se utilizarán espumas cerámicas, las cuales son materiales preformados con estructura porosa similar a una esponja que poseen cavidades esféricas conectadas entre si con altas porosidades. Son elaboradas impregnando un material apropiado y calcinando la base orgánica o polimérica. Las estructuras obtenidas, serán modificadas con un surfactante para lograr que posean una mayor capacidad de adsorción de los contaminantes orgánicos a eliminar del medio ambiente.

Actualmente, dispositivos similares están siendo empleados para solventar uno de los mayores problemas que se presentan en el mundo como lo es la remoción de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos en las aguas, los cuales son causantes de enfermedades e incluso la muerte.

## **CAPITULO I**

### **FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN**

#### **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 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 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.

La remoción y depósito de los desechos de pesticidas y otros compuestos orgánicos en ambientes acuáticos constituyen uno de los problemas más importantes de la agricultura moderna. Varias técnicas como la extracción con solventes, la tecnología de membranas de intercambio, osmosis reversa, la filtración y adsorción han sido utilizadas para el tratamiento de aguas, pero estas técnicas solo son efectivas a bajas concentraciones de contaminantes y la regeneración del material adsorbente produce pérdidas de hasta un 15% del material inicialmente utilizado. En este sentido, las alúminas son materiales que debido a sus propiedades físicas son empleadas como adsorbentes. Estos óxidos metálicos frecuentemente son manufacturados comercialmente, y continuamente son objeto de estudio. Generalmente, presentan áreas superficiales por debajo de los 300 m<sup>2</sup>/g y su superficie es hidrofílica,

mostrando una baja afinidad de adsorción para los compuestos orgánicos de baja solubilidad en agua.

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 y volumen de poros. Estos materiales proveen la posibilidad de ampliar sus aplicaciones, si se modifica su superficie para mejorar su capacidad adsorptiva hacia compuestos orgánicos e iones metálicos de elementos tales como Pb, Ni, Cd, Cr, As.

En la actualidad, las alúminas modificadas con surfactantes se presentan como una alternativa de bajo costo para la remoción de productos contaminantes en aguas, tales como fenoles, herbicidas, colorantes y desechos industriales. En este sentido, el presente proyecto de trabajo especial de grado propone investigar la modificación de alúminas de diferente área superficial, empleando estructuras monolíticas y sistemas de lecho fijo, para optimizar la preparación de un material adsorbente con posibles aplicaciones en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en aguas.

**Objetivo Principal:**

Modificar alúminas para optimizar la preparación de un sólido que posea una alta capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos en aguas.

**Objetivos específicos:**

- Estudiar el equilibrio de adsorción (alúmina-surfactante) para diferentes sólidos.
- Evaluar los efectos de pH sobre el equilibrio de adsorción alúmina-surfactante.
- Analizar la adsorción de fenol en solución acuosa empleando un sistema de lecho fijo constituido por alúmina en polvo, extrudados y esponjas de alúmina modificadas como sin modificar.
- Comparar la capacidad de adsorción y estabilidad de los sólidos preparados.

## ANTECEDENTES

Una extensa variedad de métodos han sido desarrollados para la remoción de contaminantes ambientales, entre los cuales se pueden citar los realizados empleando alúminas modificadas con surfactantes (AMS), para remover contaminantes en aguas, como se propone en este estudio.

Asok Adak y colaboradores (2005) publicaron un trabajo donde hacen referencia a la alta capacidad de adsorción de la alúmina modificada por surfactantes aniónicos en medio acuoso, detallan que al adsorber el surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS) sobre la superficie de la alúmina, esta desarrolla la capacidad de remover sustancias orgánicas en ambientes acuáticos a través de un proceso conocido como adsolubilización.

El estudio cinético de la remoción de fenol, mostró que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio 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 entre 90 rpm 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 en pH 6,7, también se ve favorecida en 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 °C y 35 °C no afecta la remoción del fenol.

En conclusión el estudio indicó que la alúmina modificada con surfactante es altamente eficiente, obteniéndose alrededor de un 90 % de remoción de fenol bajo condiciones óptimas, con la capacidad de ser reutilizada al regenerarla con acetona o hidróxido de sodio para la desorción inclusive del surfactante.

En otro estudio Asok Adak y colaboradores (2005), presentan que la alúmina es un adsorbente muy eficiente en la remoción de surfactante aniónico (SA) de medios acuosos, incluso cuando está presente en muy altas concentraciones. Después de la remoción del SA, este cubre la alúmina y desde entonces se designa como alúmina modificada con surfactante (SMA), la cual posee la habilidad de remover solutos orgánicos de medios acuáticos a través del proceso llamado adsolubilización. En este estudio la alúmina modificada fue usada para la remoción de fenol en aguas.

En un estudio batch o por carga se observó que a  $\text{pH} < 7$  se favorece la remoción de fenol, la eficiencia del proceso se incrementa con la presencia de aniones y decrece un poco cuando existen cationes en el medio, así mismo, indican que la temperatura no tuvo efecto en la adsorción de fenol. Los autores emplearon una columna con un diámetro de 2 cm, con diferentes alturas de lecho, tales como: 10, 20 y 30cm, manejando 1,65, 3,66 y 5,27 litros de fenol provenientes de aguas residuales con una concentración inicial de 50 mg/l y un flujo de 8,5 ml/min. La desorción del fenol de la superficie de la SMA fue posible usando 0,25 M de una solución de hidróxido de sodio, alcohol rectificado y acetona.

## CAPITULO II

### MARCO TEÓRICO

#### **2.1 Derecho a un ambiente sano: problemática de la contaminación de las aguas en Venezuela.**

El derecho a un ambiente sano en Venezuela ha estado signado por las dificultades para encontrar medidas, que permitan la disposición y control de los distintos tipos de desechos en el territorio nacional, la falta de regulación de los efluentes líquidos y emanaciones gaseosas que se descargan a los distintos medios, especialmente en los cuerpos de agua. A pesar de los esfuerzos realizados en los últimos años, el impacto sobre el ambiente se genera cuando la producción de residuos supera la capacidad de las instancias competentes para procesarlos. Igualmente, cuando la acción educativa y de concientización ambiental, pública y privada, para generar conducta ciudadana ambientalmente responsable se torna insuficiente. Sin embargo, aun reconociendo la gravedad que representa el hecho de que dos tercios de los municipios del país muestren insuficiencias o inexistencia de sistemas de recolección de basura, y que casi el 60% de las viviendas no estén conectadas a recolectores de aguas servidas, se debe tener claro que estas son sólo consecuencias del mantenimiento de un estilo de desarrollo no sustentable, que contraviene las disposiciones en materia ambiental recogidas en la Constitución de la República Bolivariana de Venezuela (CRBV).

Actualmente el país presenta una crítica situación en materia de servicios de recolección, disposición, y manejo de residuos tóxicos y peligrosos. El 67% de los municipios del país presentan sistemas de recolección de basura deficientes y/o inexistentes. De las empresas privadas recolectoras de basura, solo cuatro sitios de vertederos utilizan geomembranas (láminas impermeables fabricadas con resinas de Policloruro de Vinilo o PVC que evitan la contaminación subterránea producida por lixiviación).

Este funcionamiento inapropiado “generalizado” queda corroborado por las inspecciones que la Dirección de Ambiente del Ministerio Público (MP) realizó en el 2002, en 21 de los vertederos de sólidos ubicados en los estados: Aragua, Carabobo, Nueva Esparta, Zulia y Falcón.

Actualmente se conocen casos de problemas de disposición de desechos sólidos y peligrosos, en las siguientes entidades: Anzoátegui (sector Oritupano), Miranda (Higuerote), Lara (lagunas de oxidación de Sarare y La Miel), Sucre y Monagas (*desechos peligrosos provenientes de actividades petroleras*), Área Metropolitana de Caracas y Vargas. Durante el año 2004 la degradación de los cuerpos de agua se convirtió en uno de los problemas que más impacto generó en la opinión pública. De manera particular, cabe destacar el caso del Lago de Maracaibo (Edo. Zulia), la atención pública se centró en el aumento de la presencia de la lenteja de agua (*Lemna sp*), una planta acuática flotante, que desde el mes de febrero de 2004 empezó a expandirse de manera poco usual, hasta llegar a ocupar el 15 % de la superficie del Lago de Maracaibo para el mes de Junio. Estudios llevados a cabo en años anteriores por el Instituto de Conservación del Lago de Maracaibo (Iclam) y el Ministerio del Ambiente y los Recursos Naturales (MARN), ubicaron la contaminación fecal en más de un millón de m<sup>3</sup> diarios, a los cuales hay que agregarle la contaminación petrolera, petroquímica, agrícola e industrial, que convierten al lago en el “gran sumidero” de los desperdicios que genera la actividad doméstica y económica zuliana.

### ***2.1.1 Contaminantes comunes presentes en los cuerpos de agua***

Generalmente los contaminantes en forma líquida provienen de las descargas de desechos domésticos, agrícolas e industriales, de terrenos de alimentación de animales, de terrenos de relleno sanitario, de drenajes de minas y de fugas de fosas sépticas. Estos líquidos contienen minerales disueltos, desechos humanos y de

animales, compuestos químicos sintéticos y materia coloidal y en suspensión. Entre los contaminantes sólidos se encuentran arena, arcillas, tierra, cenizas, materia vegetal agrícola, grasas, papel, hule, plásticos, madera y metales. Los contaminantes pueden clasificarse en cuatro grandes grupos: contaminantes físicos, contaminantes químicos y contaminantes biológicos.

Contaminantes físicos: Afectan el aspecto del agua y cuando flotan o se sedimentan interfieren con la flora y fauna acuáticas. Son líquidos insolubles o sólidos de origen natural y diversos productos sintéticos que son arrojados al agua como resultado de las actividades del hombre, así como, espumas, residuos oleaginosos y el calor (contaminación térmica).

Contaminantes químicos: Incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos o dispersos en el agua. Los contaminantes inorgánicos son diversos productos disueltos o dispersos en el agua que provienen de descargas domésticas, agrícolas e industriales o de la erosión del suelo, los principales son cloruros, sulfatos, nitratos y carbonatos. También desechos ácidos, alcalinos y gases tóxicos disueltos en el agua como los óxidos de azufre, de nitrógeno, amoníaco, cloro y sulfuro de hidrógeno (ácido sulfhídrico). Gran parte de estos contaminantes son liberados directamente a la atmósfera y bajan arrastrados por la lluvia. Esta lluvia ácida, tiene efectos nocivos que pueden observarse tanto en la vegetación como en edificios y monumentos de las ciudades industrializadas.

Contaminantes biológicos. Incluyen hongos, bacterias y virus que provocan enfermedades, algas y otras plantas acuáticas. Algunas bacterias son inofensivas y otras participan en la degradación de la materia orgánica contenida en el agua. Ciertas bacterias descomponen sustancias inorgánicas. La eliminación de los virus que se transportan en el agua es un trabajo muy difícil y costoso.

Otros contaminantes como los metales pesados (plomo, cadmio, mercurio), ciertos plaguicidas, los cianuros, los hidrocarburos, el arsénico y el fenol provocan prácticamente la destrucción de los ecosistemas acuáticos y también serios daños a las personas que consuman agua o productos contaminados por esta clase de químicos.

La acumulación de contaminantes en los lagos, ríos y mares provoca diferentes efectos en sus características físicas, químicas y biológicas de diferente manera, en casos como los de algunas partículas sedimentables o de color, sus efectos son limitados o de pocas consecuencias. En otros casos como el cambio de temperatura o putrefacción de materia orgánica causa efectos dañinos transitorios pero severos.

La putrefacción de la materia orgánica en el agua produce una disminución de la cantidad de oxígeno (la cual es evaluada mediante la Demanda Bioquímica de Oxígeno, DBO) lo cual causa graves daños a la flora y fauna acuática, pero es un problema que desaparece al término del proceso de putrefacción.

*Según el origen se considera que la contaminación puede ser diferenciada en dos tipos:*

- (a) La contaminación producida por causas naturales o geoquímicas y que generalmente no está influenciada por el hombre.
  
- (b) La contaminación provocada por las actividades del hombre o contaminación antropogénica.

*Entre los efectos nocivos para organismos, poblaciones y ecosistemas destacan los siguientes:*

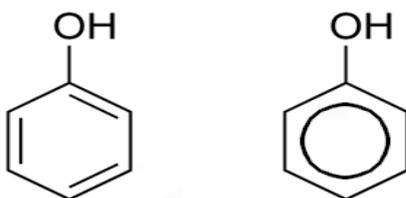
- Perjuicios a la salud humana (intoxicaciones, enfermedades infecciosas y crónicas, muerte).
  
- Daños a la flora y fauna (eutroficación, enfermedad y muerte).
  
- Alteraciones de ecosistemas (erosión, eutroficación, acumulación de compuestos dañinos persistente, destrucción).
  
- Molestias estéticas (malos olores, sabores y apariencia desagradable).

El hombre debe disponer de agua natural y limpia para proteger su salud. El agua se considera contaminada cuando su composición o estado no reúne las condiciones requeridas para los usos a los que se hubiera destinado en su estado natural. En condiciones normales disminuye la posibilidad de contraer enfermedades como el cólera, la fiebre tifoidea, la disentería y las enfermedades diarreicas; esta última es la principal causa de mortalidad de los niños de 1 a 4 años. El crecimiento de la industrialización, de la urbanización y de la población humana acrecienta los problemas de contaminación y en consecuencia el suministro de agua potable, lo que debe obligar al tratamiento de las aguas cloacales.

El agua es el elemento vital para la alimentación, higiene y actividades del ser humano, la agricultura y la industria. Por eso, las exigencias higiénicas son muy rigurosas para las aguas destinadas al consumo de la población, exigencias que están siendo cada vez menos satisfechas, lo que reduce la cantidad y calidad del agua disponible, como también sus fuentes naturales.

### 2.1.2 *Los fenoles como contaminantes orgánicos presentes en los cuerpos de aguas*

El fenol (Figura 1) 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  $43^{\circ}C$  y un punto de ebullición de  $182^{\circ}C$ . 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. Estas sustancia pueden ser tanto manufacturadas como naturales. Se le encuentra en la naturaleza en algunos alimentos, en desperdicios humanos y animales y en materia orgánica en descomposición.



**Figura 1. 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 usa 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 y tabaco y en emisiones de combustibles.

## **2.2 Tecnologías actuales utilizadas en el tratamiento y purificación de aguas para el consumo humano**

Las tecnologías comúnmente utilizadas pueden dividirse según su acción sobre el contaminante en tratamiento físico y tratamiento químico

### ***2.2.1 Métodos de tratamiento físico***

#### Tratamiento térmico

La ebullición es una de las maneras de purificar al agua de todos los agentes patógenos. Muchos expertos indican que el agua es segura si alcanza el punto de ebullición y se mantiene a esa temperatura durante algunos minutos, de 5 a 10 min, dependiendo de la altura respecto al nivel del mar, se debería aumentar un minuto por cada 1000 pies de altura. Una razón para mantener este tiempo es para desactivar las esporas bacterianas que podrían sobrevivir a la ebullición.

El agua también puede ser tratada por debajo de la temperatura de ebullición si el área de contacto es incrementada, para esto se utilizan unidades comerciales de uso residencial con capacidad de 5 galones de agua por día y un costo por la energía empleada de un dólar por cada mil galones de agua tratada, estas unidades realizan un proceso similar al de la pasteurización de la leche, manteniendo la temperatura en 161°C por 15 segundos y utilizan intercambiadores de calor para recuperar una parte de la energía utilizada en el calentamiento.

Sin tener en cuenta el método, el tratamiento térmico no aporta agentes residuales (como desinfectantes) que ayuden a mantener el agua libre de agentes patógenos en almacenamiento.

### Osmosis inversa

La osmosis reversa implica el flujo de agua bajo presión a través de una membrana la cual es impermeable a muchos contaminantes, la membrana rechaza sales de ácidos débiles, bases y pequeñas moléculas orgánicas como ácidos orgánicos débiles no desintegrados, aminas, fenoles, hidrocarburos tratados con cloro, algunos pesticidas y alcoholes de bajo peso molecular, grandes moléculas orgánicas y todos los agentes patógenos son rechazados. El agua producto de esta técnica es cercana al agua pura, pero es posible tener imperfecciones en la membrana que den paso a moléculas o agentes patógenos enteros.

Las unidades de Osmosis Reversa (RO) eliminan una cantidad considerable de la mayoría de sustancias inorgánicas (tales como plomo, sulfato, calcio, magnesio, sodio, potasio, manganeso, aluminio, cloruro, nitrato, fluor y boro), la mayoría de los microorganismos, y muchas sustancias orgánicas, pero no eficazmente. Los filtros mecánicos y filtros de carbón activado casi siempre se utilizan con una unidad de RO, el sistema de dos unidades se estructura colocando primero el filtro mecánico que elimina sucios, sedimentos y otras impurezas, que de otra forma obstruirían la membrana de osmosis inversa, y luego vendría la unidad RO que retira los contaminantes antes mencionados. La Osmosis Inversa tiene como desventaja la utilización de grandes cantidades de agua, típicamente, cerca de 75% del agua tratada es desechada con los contaminantes.

### Destilación

La destilación es la evaporación y condensación del agua para su purificación, y se utiliza frecuentemente para remover sales y minerales disueltos en agua. La

destilación requiere una fuente de calor para hervir el agua que luego será condensada, este proceso tiene dos desventajas:

- (a) Es necesario un gran consumo de energía.
- (b) Si es utilizada destilación simple, los contaminantes con puntos de ebullición menores al del agua condensaran luego con esta.

Las plantas eficientes de destilación usan un ciclo de compresión de vapor donde el agua es hervida a presión atmosférica, el vapor es comprimido, y un equipo intercambiador condensa el vapor por encima del punto de ebullición del agua en la caldera, devolviendo el calor al agua hirviendo. El agua caliente se pasa a través de un intercambiador que precalienta el agua en la alimentación.

### Microfiltros

Los microfiltros son dispositivos diseñados en pequeña escala para remover quistes, sólidos suspendidos, protozoarios, y, en algunos casos, bacterias del agua. La mayoría de los filtros usan un elemento de fibra o cerámica que pueden ser regenerados para reestablecer el desempeño de las unidades. La mayoría de estas unidades son hechas para campamentos y utilizan una bomba manual para proveer la energía a la corriente de agua que pasará a través del filtro. Los microfiltros son capaces de remover bacilos como la cryptosporidia, pero no retienen virus, algunos sistemas utilizan filtros previos de carbón activado y resinas de yodo, extendiendo la vida útil del filtro principal y removiendo los virus que puedan estar contenidos en el agua.

### Filtros de arena fina

Los filtros de arena fina fluyen el agua a través de un lecho de arena, este tiene como función remover agentes patógenos y turbidez por la acción biológica natural y el filtrado. Típicamente el filtro constará de un estrato de arena, luego un estrato de la grava en el cual el caño de drenaje está incrustado. La grava no toca las paredes del filtro, a fin de que agua no pueda bajar rápidamente por sus paredes creando cortocircuitos que disminuyan el contacto agua-arena y por lo tanto la efectividad del tratamiento. Estos dispositivos pueden ser limpiados muchas veces antes de tener que reemplazar la arena y solo pueden ser utilizados de manera continua debido a que presentarían inconvenientes de turbidez de ser utilizados en cargas.

El filtro de arena fina tiene forma alargada, y las paredes deben ser construidas tan rugosas como sea posible para evitar un cortocircuito a través de la pared. La arena del filtro debe ser limpia, uniforme y del tamaño apropiado, y pueden ser limpiados con una corriente de agua limpia.

### Filtros de carbón activado

Los filtros de carbón activado adsorben impurezas del agua como cloruros, compuestos volátiles orgánicos, pesticidas, benceno, tintes y olores, mientras pasan por un cartucho o tanque de carbón. Su funcionalidad radica en su utilización para eliminar o despejar olores y sabores desagradables, compuestos orgánicos y residuos de cloro. Los filtros de carbón también eliminan algunos contaminantes sumamente peligrosos tales como el gas radón, sulfuro de hidrógeno trihalometanos, y varias sustancias químicas disueltas; sin embargo la mayoría de las sustancias químicas inorgánicas no son eliminadas.

La adsorción por carbón es una tecnología que es muy usada en la industria del tratamiento de agua potable y esta incrementando su frecuencia de uso en el tratamiento de las aguas de desecho industriales. El proceso toma la ventaja de las altas propiedades adsorptivas del de carbón conocido como carbón activado, la estructura porosa del carbón provee de una amplia área superficial interna donde las moléculas orgánicas son adsorbidas. Muchas sustancias orgánicas incluyendo solventes clorados, PCBs, PAHs, pesticidas y otros pueden ser removidos usando carbón.

La adsorción con carbón es lograda con el paso del agua a través de una o varias columnas contentivas de carbón activado granular operando en serie o paralelo, en lecho fijo o fluidizado.

Aunque el carbón puede ser regenerado, en la práctica el carbón gastado es frecuentemente desechado, especialmente si contiene altas concentraciones de PCBs.

### ***2.2.2 Métodos de tratamiento químico***

#### Cloro

El tratamiento con cloro es el más conocido debido a que es empleado en los sistemas de aguas públicas, el cloro sin embargo presenta una serie de problemas en el tratamiento de aguas, cuando el mismo reacciona con materia orgánica formando compuestos que reducen la cantidad de cloro libre para la desinfección, generando los trihalometanos, sustancias cancerígenas, sin embargo éste es sólo un problema con exposición a largo plazo, los trihalometanos solo pueden ser retirados por un filtro de carbón activado y lo más eficiente pensando en ese problema es colocarlo antes de la cloración para retirar los compuestos orgánicos.

A menos que el cloro libre sea medido, la desinfección puede no ser garantizada con dosis moderadas de cloro, una solución es la supercloración, que es la adición de una mayor cantidad de cloro de la necesaria, luego se puede remover el exceso de cloro a través de un filtro de carbón activado o añadir agua oxigenada para desactivar el cloro. El cloro es particularmente susceptible a variaciones del pH, perdiendo efectividad cuando el pH es mayor que 8,0, comúnmente se utiliza una solución que contiene 5,25 % en masa de hipoclorito de sodio.

### Yodo

El yodo como agente para la purificación del agua emergió a partir de la segunda guerra mundial, cuando las fuerzas armadas norteamericanas buscaron un reemplazo para las tabletas de “halazone”. El yodo demostró ser de muchas maneras superior al cloro para el tratamiento de lotes pequeños de agua, 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. La seguridad de la exposición a largo plazo fue estudiada en tres prisiones de Florida donde los prisioneros consumieron agua con concentraciones de 0,5 a 1,0 ppm de yodo para su desinfección, y durante quince años, no se evidenciaron efectos en su salud o en su función tiroidea, sin embargo cuatro individuos con casos preexistentes de hipertiroidismo presentaron los síntomas nuevamente al consumir el agua.

El yodo es normalmente utilizado en concentraciones de 8 ppm para tratar el agua con un tiempo de contacto de 10 min, la efectividad de esta dosis ha sido probada en numerosos estudios, el agua turbia puede necesitar como máximo el doble de concentración o el doble de tiempo, debajo de los 5 °C el tiempo de contacto debe ser el doble, estas dosis están calculadas para remover todos los patógenos del agua. El agua tratada con yodo puede presentar sabores desagradables que pueden ser removidos por tratamiento con ácido ascórbico.

### Plata

La plata ha sido sugerida por algunos para el tratamiento de aguas y todavía se encuentra disponible fuera de los Estados Unidos de Norteamérica. Su uso está actualmente fuera de servicio debido al establecimiento de la normativa EPA, la cual establece un límite máximo para el consumo humano de 50 ppb. Este límite fue establecido a fines de evitar la argyrosis, manchado de la piel, ojos, y membranas mucosas de color azul grisáceo. Como la enfermedad requiere una acumulación neta de 1 g de plata en el cuerpo, se calculó que se podría consumir agua tratada en 50 ppb por 27 años antes de acumular 1 g. de plata en el organismo. La plata solamente ha demostrado ser efectiva contra quistes de bacterias y de protozoarios, aunque se ha comprobado una cierta efectividad en contra de los virus patógenos.

La plata puede ser empleada en forma de sal, comúnmente nitrato de plata, formando una suspensión coloidal. La electrólisis también puede usarse para añadir plata metálica a una solución. Estudios han sugerido que la plata depositada en filtros del bloque de carbón puede eliminar agentes patógenos sin la necesidad de añadir plata al agua.

### Permanganato de potasio

El permanganato de potasio no es ampliamente utilizado en el mundo desarrollado para la eliminación de patógenos. Es mucho más débil que las otras alternativas citadas, más caro, y deja un objetable color rosado o café. Todavía, algunos países subdesarrollados lo utilizan, especialmente en aplicaciones domesticas. Si debe ser usado, entonces 1 gramo por litro probablemente sería suficiente en contra de bacterias y virus (no existen datos disponibles sobre su efectividad en contra de quistes protozoos).

### ***2.2.3 Otras tecnologías aplicadas a la potabilización del agua.***

#### El ozono

El ozono, es una molécula compuesta de 3 átomos de oxígeno, se forma exponiendo aire u oxígeno a una descarga eléctrica generada por una fuente de alto voltaje. Es mucho más efectivo como desinfectante que el cloro, y no presenta residuos después de su reconversión a oxígeno.

El tratamiento con ozono es usado extensamente en Europa para purificar agua, y en otros países se emplea como medio para evitar la producción de trihalometanos. El empleo de esta tecnología permite la degradación de moléculas orgánicas, siendo de interés aquellas que son contaminantes, algunas veces esto puede ser una desventaja para el tratamiento de aguas, debido a que puede producir niveles más altos de moléculas más pequeñas que provean una fuente de energía para microorganismos. El ozono también cambia la carga superficial de las moléculas orgánicas disueltas y las partículas suspendidas coloidalmente, esto trae como consecuencia la microfloculación de los compuestos orgánicos disueltos y la coagulación de las partículas coloidales.

#### La luz ultravioleta

La luz ultravioleta elimina agentes patógenos, una bombilla de mercurio de presión baja emite la mayor parte de su energía en una longitud de onda de 253,7 nm, en pleno centro de la banda UV. Si el agua está al descubierto para recibir suficiente luz, entonces los agentes patógenos serán eliminados. El problema es que algunos agentes patógenos como los quistes protozoos son centenares de veces menos sensitivos a la luz UV que otros. Varios estudios demuestran que el protozoo Giardia no se destruirá así se utilicen muchas unidades comerciales de tratamiento UV. Afortunadamente,

éstos son los agentes patógenos más fáciles de eliminar con un filtro mecánico. La eficiencia del tratamiento es dependiente de la turbiedad del agua. Mientras más opaco es el agua, menos será la luz transmitida a través de ésta.

Las unidades de tratamiento deben ser puestas en funcionamiento a una velocidad de flujo que garantice una suficiente exposición UV. Otro problema que presenta el tratamiento UV es que el daño hecho a los agentes patógenos puede ser revertido si el agua es expuesta nuevamente a la luz visible a través de un proceso conocido como la fotoreactivación.

El tratamiento UV, el ozono o el filtrado mecánico, no deja componente residual en el agua para garantizar su desinfección. El US EPA estudió la tecnología UV a pequeña escala y encontró como resultado una desventaja respecto al cloro debido a:

- (a) Los costos superiores.
- (b) La menor confiabilidad.
- (c) La falta de un desinfectante residual. [Cheremisinoff, 2002]

#### ***2.2.4 Tecnologías establecidas y en desarrollo para el tratamiento de fenoles.***

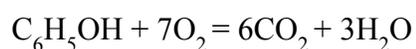
El tratamiento biológico directo en muchas corrientes de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos tóxicos poco biodegradables como el fenol y los compuestos fenol-sustituídos no es factible. En estos casos se hace necesario el uso de técnicas menos convencionales para lograr su oxidación. Sin embargo, estas técnicas pueden ser demasiado costosas cuando se intenta obtener una oxidación completa hasta dióxido de carbono de todos los compuestos orgánicos presentes. Como una alternativa, la oxidación parcial de los compuestos orgánicos se puede

utilizar como un paso preliminar a su eliminación definitiva a través de procesos biológicos naturales.

Entre los métodos mas empleados actualmente para el tratamiento de fenoles y fenoles-sustituídos, se encuentran los siguientes:

Extracción. La extracción de fenoles con solventes es el método más económico y eficaz en la recuperación de los mismos, cuando la concentración es elevada. Sin embargo, las pérdidas de solvente pueden ser significativas, creando así un problema adicional de contaminación. Después de la extracción con solventes y la etapa de agotamiento, los fenoles están todavía presentes en niveles de cientos de mg/l. La oxidación biológica usualmente debe acompañar la operación de agotamiento. Es evidente que el tratamiento del efluente de aguas residuales por este método es complejo y costoso.

Incineración. La incineración es una técnica usada para la destrucción de fenoles y de compuestos aromáticos clorados. El fenol se destruye transformándose en dióxido de carbono y agua:



La EPA exige 1600°C como temperatura de operación para este proceso, pero esto es costoso y además se producen algunos subproductos por la combustión incompleta. El aspecto fundamental en la economía de la incineración de residuos fenólicos es el combustible auxiliar, necesario para mantener la combustión.

Oxidación con agua supercrítica. Por encima de su punto crítico el agua se transforma en un medio único de reacción, donde los hidrocarburos y el oxígeno molecular tienen una solubilidad infinita. Con estas propiedades, el agua en condiciones

supercríticas es atractiva para la oxidación de fenoles, clorofenoles y bifenilos policlorados.

Los principales productos de oxidación son: ácido acético, alcoholes, óxidos de carbón y residuos orgánicos. Para lograr una oxidación completa se han utilizado catalizadores en este sistema. Una ventaja del sistema de oxidación catalítica con agua supercrítica es la ausencia de formación de coque y de envenenamiento del catalizador. Las principales desventajas de este sistema son los requerimientos de altas temperaturas (450-500 °C), altas presiones (240-300 atm) y oxígeno molecular puro, así como también problemas de corrosión. Todos estos hechos hacen que esta tecnología sea costosa. Algunas plantas pilotos con este sistema están operando en Estados Unidos y Alemania.

Oxidación con aire húmedo. Los compuestos orgánicos también pueden ser oxidados por oxígeno del aire a temperaturas y presiones más bajas que la temperatura y presión crítica del agua. Este proceso se conoce como oxidación con aire húmedo. La ventaja comparada con la oxidación con agua supercrítica es el menor costo, pero la oxidación no es completa y debe estar asociada con un proceso de biodegradación.

Tratamiento electroquímico. La electro-oxidación es uno de los procesos que ha sido estudiado a escala de banco para el fenol y algunos fenoles sustituidos. Algunos electrodos modificados con películas de  $PbO_2$  son promisorios en la degradación electroquímica de cloroaromáticos.

Degradación de contaminantes por  $H_2O_2$ /uv. La radiación UV degrada los compuestos aromáticos clorados. Los fenoles son convertidos en presencia de  $H_2O_2$  en quinonas con eliminación de HCL.

Degradación de contaminantes por O<sub>3</sub>/UV. El pentaclorofenol (ampliamente usado como pesticida y preservativo de la madera) y el lindano son eficientemente degradados por O<sub>3</sub>/UV en bajas concentraciones (50-60 µg/l) por irradiación con una lámpara de mercurio durante 1 hora. Un método industrial más promisorio es la combinación de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con irradiación ultravioleta.

Degradación de contaminantes por TiO<sub>2</sub>/UV. En las últimas dos décadas, la aplicación de la fotocatalisis de semiconductores a la degradación de contaminantes orgánicos ha sido ampliamente desarrollada. Los principales inconvenientes del proceso TiO<sub>2</sub>/UV son: el relativo bajo rendimiento cuántico (<0.05); además la recuperación de las micropartículas de TiO<sub>2</sub> del agua tratada no es un proceso fácil, lo cual hace necesario la búsqueda de nuevos métodos para la inmovilización del catalizador.

Degradación de contaminantes por sonoquímica. Por medio de ultrasonido el agua presente en soluciones acuosas se descompone mediante una ruptura homolítica, dando como resultado radicales hidróxilos y átomos hidrógeno. Estas dos especies producen una mezcla reactiva de naturaleza química oxidativa y reductiva. Este método ha sido usado para oxidar solventes clorados como el pentaclorofenol. En la actualidad ya hay reactores a gran escala comercialmente disponibles.

Degradación biológica de contaminantes. Los microorganismos que utilizan diferentes tipos de químicos como fuentes de alimentación, son los mejores candidatos para la limpieza por degradación de contaminantes. Para el tratamiento de fenoles halo-sustituídos existen distintos tipos de enzimas dehalogenizantes, las cuales se pueden clasificar de acuerdo a tres mecanismos diferentes: dehalogenación hidrolítica, reductiva (anaerobia) y oxidativa. Los clorofenoles son metabolizados por

un hongo degradador de lignina phanerochaete chrysosporium por medio de pasos sucesivos de oxidación y reducción.

Se ha observado también la biodegradación de algunos compuestos fenólicos por cultivos de algas; tal es el caso de “ochromonas danica”, la cual creció heterotróficamente en el fenol, catecol y p-cresol entre otros, como únicas fuentes de carbón en concentraciones hasta de 376 mg/L, en condiciones aeróbicas. Durante las transformaciones enzimáticas de los clorofenoles, algunos productos intermedios pueden ser tóxicos a los microorganismos, especialmente en las dehalogenaciones oxidativas. El pentaclorofenol y tetraclorofenol son biotransformados a triclorofenol por reducción, pero este último ya no es reducido ni oxidado por microorganismos en condiciones aerobias ni anaerobias.

Oxidación catalítica. La oxidación de soluciones acuosas diluidas de contaminantes orgánicos usando agentes oxidantes como el oxígeno molecular y el peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador se presenta como una alternativa para purificar aguas residuales.

En este proceso los compuestos orgánicos son oxidados a dióxido de carbono y/o compuestos orgánicos más fácilmente biodegradables a temperaturas y presiones mucho más bajas que los procesos térmicos no catalizados. En la bibliografía se propone un mecanismo de oxidación del fenol con un catalizador de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  siendo el agente oxidante sulfito-oxígeno disuelto ( $\text{SO}_3^{2-} - \text{O}_2$ ), en el cual se obtienen productos de ruptura, acoplamiento y de oxidación total. Los productos de ruptura son los ácidos maléico, acético, fórmico, oxálico, glioxálico, succínico, mucónico, fumárico, y acrílico; en los de acoplamiento se tienen hidroquinonas, catecol, orto y para-benzoquinonas; y de oxidación total son el dióxido de carbono y el agua [Kulkarni y colaboradores, 1991].

En estudios previos [Ioffe y colaboradores, 1997] se ha realizado la oxidación de compuestos orgánicos (entre ellos el fenol) donde el agua líquida oxida los contaminantes a altas temperaturas (150-280°C) por acción de un catalizador conformado por metales nobles (Ni, Pd, Pt, Re y Rh) soportados en  $Al_2O_3$  y en carbon activado.

El punto clave en la efectiva oxidación catalítica heterogénea de compuestos orgánicos en aguas residuales es encontrar un catalizador apropiado, de manera que la temperatura y la presión del proceso sean las más bajas posibles. Otros autores [Levec, 1993] han desarrollado catalizadores de CuO, ZnO y CoO soportados en un cemento poroso tratado por vapor, capaces de promover la oxidación de compuestos orgánicos en soluciones acuosas utilizando oxígeno molecular como agente oxidante y a temperaturas por debajo de 150 °C. Con estos nuevos catalizadores el proceso de oxidación catalítica ofrece un gran potencial para la oxidación parcial o total de compuestos orgánicos tóxicos presentes en aguas residuales.

Se han hecho estudios comparativos entre el método catalítico de oxidación y otras técnicas, en los cuales se mostró que la catálisis heterogénea es más efectiva en términos de requerimientos de tamaño de reactor, tiempos de residencia y costos [Bravo 2000].

### **2.3 Surfactantes para la preparación de materiales adsorbentes**

Un surfactante es un agente de superficie activa que disminuye la tensión superficial de un solvente. Químicamente, los surfactantes se caracterizan por tener una estructura molecular que contiene un grupo que posee poca atracción, o antipatía por el solvente, conocido como grupo liofóbico, junto a otro grupo que tiene fuerte atracción, o apetencia por el solvente, llamado el grupo liofílico [Hartley, G. y colaboradores

[1936]. Si el solvente es el agua, estos grupos se conocen como las porciones hidrofóbicas e hidrofílicas del surfactante. Normalmente, el grupo hidrofóbico es una cadena de carbonos lineal o ramificada, mientras que la porción hidrofílica es un grupo con cierto carácter polar.

### ***2.3.1 Tipos de surfactantes***

El grupo hidrofóbico es generalmente un residuo de hidrocarburos de cadena larga y menos frecuente un hidrocarburo halogenado u oxigenado o cadena siloxane; el grupo hidrofílico es un anión o un grupo muy polar. Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico, los surfactantes son clasificados como:

Aniónicos: la molécula produce una carga negativa, Éstos surfactantes contienen generalmente uno de cuatro grupos polares solubles - carboxilato, sulfonato, sulfato o fosfato - combinado con una cadena hidrocarbonada hidrófoba. Si esa cadena es corta son muy hidrosolubles, y en caso contrario tendrán baja hidrosolubilidad y actuaran en sistemas no acuosos como aceites lubricantes.

Dentro de esta clasificación se puede mencionar:  $\text{RCOO}^-\text{Na}^+$ ,  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$  (sulfato de alquilbenceno), los alquil sulfatos (AS) derivados principalmente del petróleo, y de alta utilización en la industria de jabones y detergentes.

Catiónicos: la superficie activa de la molécula produce una carga positiva, Éstos comúnmente utilizados en detergentes, agentes limpiadores y cosméticos están compuestos por una molécula lipofílica y otra hidrofílica, consistente de uno o varios grupos amonio terciarios o cuaternarios. Las sales de cadenas larga de amonio terciarias, obtenidas por neutralización de las aminas con ácidos orgánicos o inorgánicos, son raramente usadas en detergentes y preparaciones para limpieza. Su principal aplicación esta en el tratamiento de textiles

Las sales de amonio cuaternarias con un solo grupo alquilo (C12-C18), o dos grupos mas cortos (C8-C10) son usados como sustancias activas antimicrobiános. Debido a su capacidad para adsorber sobre fibras o cabello, los inicialmente mencionados sirven como acondicionadores para el cabello.

Ejemplos de este tipo de surfactante lo consttuyen:  $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$  (sal de amonio de cadena larga),  $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$  (cloruro de amonio cuaternario).

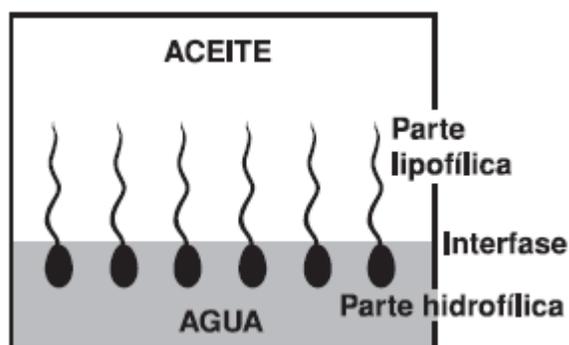
Zwitterionico (anfotericos): pueden estar presentes tanto cargas positivas como negativas al mismo tiempo, esto producto del pH de la solución, ejemplo:  $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  (cadenas largas de aminoácido),  $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$  (sulfobetine).

No iónico: En contraste a sus contrapartes iónicas, los surfactantes no iónicos no se disocian en iones hidratados en medios acuosos. Las propiedades hidrofílicas son provistas por hidratación de grupos amido, amino, eter o hidroxilo. Cuando existe un número suficiente de estos grupos la solubilidad acuosa es comparable con la de los surfactantes iónicos. Las aplicaciones son extensas y dependen de la cantidad de grupos polares presentes, que determinaran la solubilidad tanto en agua como en aceite, por ejemplo:  $\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$  (monoglicerido de cadena larga de ácido graso),  $\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$  (alcohol polioxietilenado)<sup>[Rosen, M, 1994]</sup>.

En soluciones acuosas, los surfactantes iónicos con bajos niveles de concentración se comportan como electrolitos normales, pero a elevadas concentraciones estos se comportan diferentes. Esto se pude explicar en términos de la formación de agregados organizados de largo número de moléculas llamadas micelas<sup>[Rivas, H y Gutierrez, X 1997]</sup>.

Cuando los surfactantes presentes en bajas concentraciones en un sistema, se adsorben en las superficies o interfases, modifican sustancialmente la energía

superficial o interfacial de tales sistemas. Así pues, cuando un surfactante se disuelve en agua, se produce una adsorción de las moléculas de dicho surfactante en la superficie del agua, disminuyendo la tensión superficial de esta, lo cual es una medida de la disminución de la energía libre superficial del sistema. Si se trata de un sistema: aceite/agua/surfactante, el surfactante se adsorbe en la interfase aceite-agua, disminuyendo la energía libre interfacial, como se muestra en la Figura 2.



**Figura 2. Diagrama esquemático de una interfase aceite/agua con moléculas de surfactantes adsorbidas. [Tomado de Acta Científica Venezolana, Vol. 50],**

Existen casos, donde dos fases inmiscibles, tales como el aceite y el agua, están en contacto con un sólido. En este caso la presencia de un surfactante en el sistema, puede modificar las energías interfaciales: líquido-líquido o líquido-sólido. Este fenómeno se manifiesta como un cambio en los ángulos de contacto o en la mojabilidad de un líquido u otro por el sólido.

Como se observa, el término interfase, se refiere a la frontera entre dos fases inmiscibles, mientras que el término superficie, se utiliza para denotar la interfase líquido-gas.

### ***2.3.2 Surfactantes en soluciones acuosas y adsorción de surfactantes en interfase***

La propiedad más importante de un surfactante, es su habilidad para adsorberse en interfases. Las numerosas aplicaciones que en las diferentes áreas del conocimiento poseen los surfactantes, es precisamente debido a su capacidad de adsorción.

Los estudios de adsorción, normalmente pretenden determinar: la velocidad de adsorción del surfactante, la concentración de moléculas adsorbidas, la forma u orientación que las moléculas del surfactante adquieren cuando se adsorben en una interfase, los cambios de energía libre interfacial que ocurren y las características que adquieren las interfases en presencia de un surfactante.

En general, todos los procesos que utilizan surfactantes, basan su eficiencia en el logro de condiciones, bajos las cuales dichos procesos puedan optimizarse, utilizando concentraciones muy bajas de tales aditivos <sup>[Rivas, H y Gutierrez, X 1997]</sup>.

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: 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, ver Figura 3.

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.

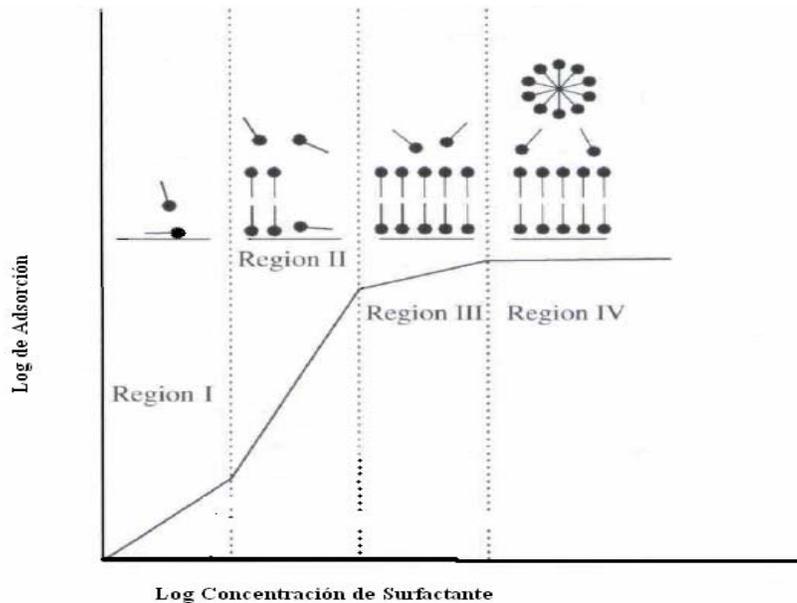


Figura 3. Variación de la tensión superficial vs. la concentración de surfactante. [Tomado de Cuaderno FIRP S201-A.]

### 2.3.3 Concentración Micelar Crítica (CMC)

La micela es un polímero de asociación en el cual el surfactante alcanza una posición favorable. En solución acuosa la fuerza motriz principal que favorece la formación de micelas es el efecto hidrófobo, es decir, la sustracción de la parte apolar del surfactante del contacto con las moléculas del agua y la formación de un contacto más favorable desde el punto de vista energético con las partes apolares de otras moléculas de surfactante

La concentración micelar crítica (abreviada 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.

Se observa en el esquema de la figura 4 que la estructura micelar satisface la doble afinidad de las moléculas de surfactante.

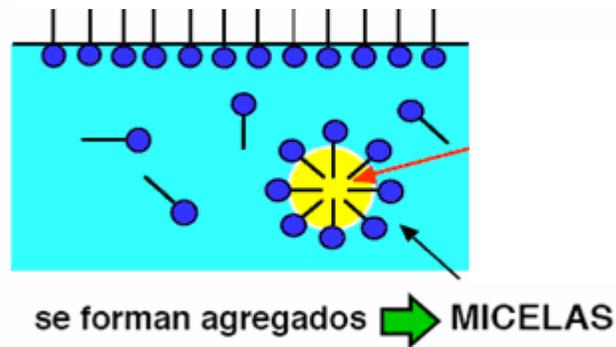


Figura 4. Concentración micelar crítica. . [Tomado de Cuaderno FIRP S201-A.]

La concentración micelar crítica, se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas, 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) y de la conductividad electrolítica de las soluciones (sólo surfactantes iónicos).

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 <sup>[Salager, J,1993]</sup>.

### 2.3.4 Características del surfactante aniónico Dodecil sulfato de sodio (SDS)

El dodecil sulfato de sodio (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) 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.

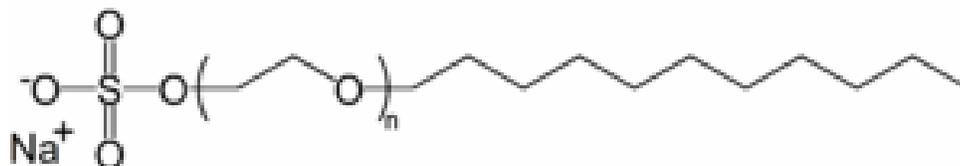


Figura 5. Estructura molecular del dodecil sulfato de sodio.

Las micelas tienen la habilidad de organizar analitos a nivel molecular, 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; este factor contribuye a la movilidad electroforética del analito y contribuye sobre todas las separaciones.

La interacción entre las micelas y los solutos neutros es la que produce la separación. Las micelas son esencialmente esféricas, con los extremos hidrofóbicos orientados hacia el centro para evitar la interacción con el buffer hidrofílico, y los extremos cargados hacia el buffer.

Durante la migración, las micelas pueden interactuar con los solutos a través de interacciones hidrofóbicas y electrostáticas como en cromatografía.

### ***2.3.5 Aplicación de los materiales adsorbentes modificados con surfactantes en la remoción de contaminantes en aguas.***

En la actualidad, una de las aplicaciones más importantes de la *adsorción* esta orientada hacia la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas potables y descargas residuales municipales e industriales. La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente. Desde el 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 material adsorbente de compuestos orgánicos contaminantes en aguas ha sido un área de gran interés por parte de muchos investigadores.

Las arcillas naturales, tales como esméctica, las cuales poseen una elevada capacidad de intercambio catiónico debido a las sustituciones isomórficas de cationes en su estructura. Esta capacidad de intercambio permite que estos minerales puedan ser modificados por surfactantes catiónicos, tales como HDTMA (hexadecil de trimetilamonio), 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 <sup>[Boyd, S y colaboradores, 1988]</sup>.

Por otra parte, las zeolitas son silico- aluminatos hidratados, que poseen estructuras a manera de jaulas, con áreas superficiales internas y externas por encima de centenares de metros cuadrados por gramo y capacidades de intercambio catiónico de varios mili equivalentes por kilogramo. En alguna extensión la química superficial de las zeolitas

es semejante a la de las arcillas esmectíticas <sup>[Gianetto, 2000]</sup>. Sin embargo, 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 a sus características físicas, las zeolitas exhiben características de difusión 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 <sup>[Li, Z y colaboradores, 2000]</sup>.

Se han realizados estudios <sup>[Bowman, R y colaboradores, 2003]</sup> referentes a la obtención de organo-zeolitas, mediante la modificación de zeolitas naturales (Clinoptilolita) con surfactantes del tipo hexadeciltrimetilamonio (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, tales como cromatos, selenatos 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 este tipo de sólidos acondicionados para el intercambio irreversible de cationes, aportan una solución valiosa al tratamiento de aguas residuales.

Ciertos autores <sup>[Li, Z y colaboradores, 1998]</sup> han demostrado que contaminantes no iónicos (NOCs) encontrados comúnmente en aguas de desecho tales como: fenol, benceno y tolueno, pueden ser efectivamente adsorbidos sobre organo-zeolitas preparadas a partir de zeolitas sintéticas del tipo ZSM-5 y zeolitas naturales, porceso que se produce por intercambio con aminas cuaternarias del tipo bromuro de hexadeciltetrametilamonio y bromuro de n-cetilpiridinio.

Las investigaciones desarrolladas [Bowman, R y colaboradores, 2003] referentes a la adsorción de HDTMA sobre zeolitas, señalan que se produce un intercambio de las moléculas de surfactantes con los cationes de compensación de carga sobre la superficie externa de la zeolita (Figura 6). Y dependiendo de la concentración de surfactante utilizado, puede llegarse a la formación de un bicapa de moléculas de este HDTMA, lo que permite invertir la carga sobre la superficie de la zeolita, de negativa a positiva, generando sitios para el intercambio aniónico, lo que permitiría la eliminación de especies como 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 se excede la CMC, las cadenas hidrofóbicas de las moléculas de surfactante se asociarán para formar una bi-capa o agregados hemimicelares. No obstante, la formación de estos agregados sobre la superficie pueden ser considerados como análogos a la micelación en solución. Del mismo modo, los agregados hemimicelares, pudieran tener diferentes capas y tamaños incluyendo bicapas, pequeñas micelas esféricas o multicapas [Sullivan, E y colaboradores, 1998]

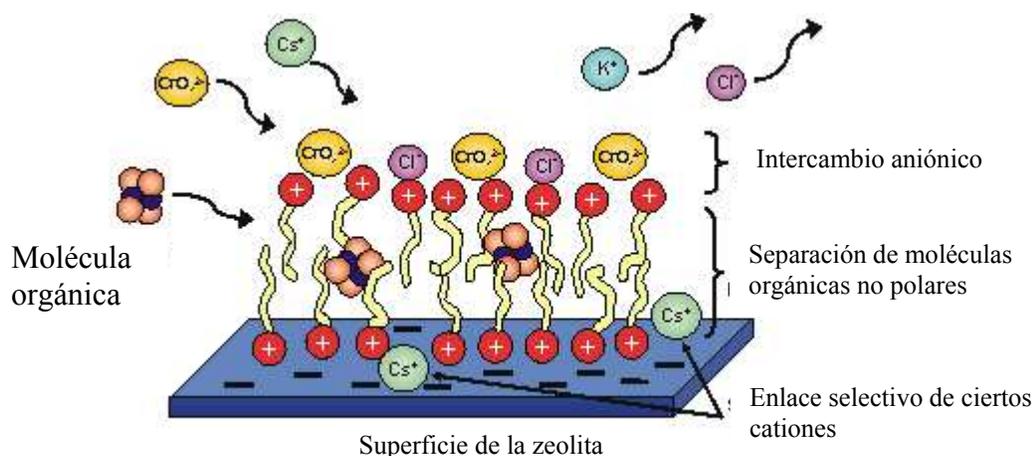


Figura 6. HDTMA adsorbido sobre la superficie de una zeolita [Formado de Bowman, R 2003]

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

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 los 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*.

En la actualidad **la alúmina** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es utilizada como un material adsorbente con potenciales aplicaciones en los sistemas de purificación de ambientes acuáticos. Se 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.

Estos óxidos metálicos pueden presentar altas áreas superficiales, pero con una superficie hidrofílica, con poca afinidad de adsorción hacia compuestos orgánicos que tienen baja solubilidad en agua. Las alúminas pueden ser modificadas con surfactantes para mejorar su capacidad adsorptiva hacia compuestos orgánicos de interés ambiental.

Estudios previos <sup>[Aparna y colaboradores, 2004]</sup>, demostraron la aplicabilidad de estos nuevos materiales adsorbentes, en la remoción de Isoproturon (herbicida) por una alúmina modificada con dodecilsulfato de sodio, correspondiente a un área superficial específica de  $155 \text{ m}^2/\text{g}$ . El aumento de la adsorción en el sólido modificado fue

estudiado demostrándose la sensibilidad que posee el óxido metálico a los cambios de pH.

Las alúminas típicas activadas empleadas en tratamientos de aguas son mezclas de 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  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La alúmina hidroxilada está sujeta a mecanismos de protonación y desprotonación, los cuales permiten la remoción de los compuestos inorgánicos por reacciones de intercambios de ligandos; posteriormente la alúmina activada es regenerada mediante el empleo de soluciones de HCl y NaOH.

En la tecnología de tratamiento de aguas, la alúmina es empleada frecuentemente como un intercambiador de iones. 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 Arsénico As (V), Selenio Se(VI) y fluor ( $\text{F}^-$ ). Se ha determinado que otros iones inorgánicos tales 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 aniones con alta afinidad de adsorción sobre la alúmina.

El problema del arsénico en el agua para consumo humano se viene tratando desde hace varios años. En Estados Unidos más de 350.000 personas consumen agua cuyo contenido de arsénico es mayor de 0,5 mg/L y más de 2,5 millones de personas están siendo abastecidas con aguas con tenores mayores a 0,025 mg/L. En Argentina, Chile y Perú existen problemas a nivel rural. En varias provincias de Argentina los

epidemiólogos han asociado la enfermedad del HACRE (daños a la piel) con la presencia del arsénico en el agua de consumo doméstico.

En este sentido son muchos los estudios que se han desarrollado en función de la remoción de arsénico en aguas de consumo humano. Se ha demostrado que más del 90% del arsénico (v) puede ser removido del agua mediante su adsorción sobre alúmina a pH 7.

La alúmina activada ha sido muy efectiva en la remoción de fluoruros en aguas debido a su alta capacidad de intercambio para este ión, la cual no es fuertemente afectada por los iones  $\text{SO}_4^-$  o  $\text{Cl}^-$  presentes en el agua. La capacidad de adsorción de la alúmina hacia los iones fluoruros es fuertemente dependiente del pH y es más eficiente a pH 5-6. Es importante señalar que sumado a estas propiedades está su bajo costo en comparación con las resinas de intercambio aniónico.

## **2.4 La alúmina modificada con surfactante como material adsorbente para la eliminación de contaminantes en aguas.**

### **2.4.1 Definición**

La alúmina es un material cerámico compuesto de *óxido de aluminio*, sus propiedades la hacen especialmente apta para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico, además de su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos. Junto con la sílice, es el ingrediente más importante en la constitución de las arcillas y los barnices, impartiendo resistencia y aumentando su temperatura de maduración. El *óxido de aluminio* existe en la naturaleza en forma de corindón, y de esmeril. Ciertas piedras preciosas, como el rubí, el zafiro, son formas de alúmina coloreadas por indicios de óxidos de metales pesados. La alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se halla también en forma de óxidos hidratados que son los componentes de la Bauxita y de la laterita

(esta consta principalmente de hidróxidos aluminico y férrico, sílice y proporciones menores de otros óxidos).

El óxido de aluminio fundido y vuelto a cristalizar es idéntico en sus propiedades químicas y físicas al corindón natural. Solo le superan en dureza al diamante y algunas sustancias sintéticas, concretamente el carborundo o carburo de silicio. Tanto el corindón natural impuro (esmeril), como el corindón artificial puro (alundo) se utilizan como abrasivos. A temperatura ordinaria, el óxido de aluminio es insoluble en todos los reactivos químicos comunes.

#### ***2.4.2 Tipos de alúminas***

##### Alúmina activada o adsorbente

La alúmina activada es una forma porosa y adsorbente que se produce calentando los hidratos a temperatura superficie para expulsar la mayor parte del agua combinada. Es necesario regular el calentamiento, pues si la temperatura es demasiado alta no se obtiene la extensión máxima de superficie. La sustancia comercial viene en granos gruesos, en terrones, bolas y tabletas de diversos tamaños.

Una de las aplicaciones más importantes que tienen estas sustancias es la desencadenación de gases y líquidos. La alúmina activada tiene la propiedad de secar el aire hasta dejarle muy poca humedad.

La alúmina activada es un material con buenas propiedades de adsorción de fluoruros del agua y constituyen el material adsorbente mas usado para este fin.

Los tipos muy adsorbentes o alúminas activadas se expenden en forma granular y de tabletas de tamaño apropiado para lechos catalizadores fijos. La magnitud de su superficie depende del método de preparación y del grado de activación. Las formas

comerciales tienen entre 100 y 300m<sup>2</sup> de área por gramo. La mayoría de los tipos contienen carbonato sódico como impureza, pero en algunas variedades solo llega al 0,1% o menos.

Algunas alúminas activadas tienen resistencia excepcional al calor y conservan su área a 800°C. Se emplean las alúminas activadas en reacciones de deshidratación, como la conversión de alcohol etílico en etileno, y en otras reacciones en que el agua es el reactante o el producto.

Esta clase de alúmina tiene actividad para muchas otras reacciones; por ejemplo: la descomposición pirogenada (cracking), isomerización, deshidrogenación, desfluoración y desulfuración. Son tan estrictos los requisitos de un catalizador eficaz, que rara vez se ajusta a ellos un solo compuesto, y muchos catalizadores comerciales son mezclas de 2 o más sustancias; la alúmina activada es una sustancia útil que entra en muchas de esas composiciones. Se suele emplear para conseguir gran área, más estabilidad, forma física más conveniente y bajo costo.

#### Alfa Alúmina ( $\alpha$ , corindón)

La alfa alúmina se usa principalmente para la obtención de aluminio metálico, para lo cual debe ajustarse a ciertas normas de pureza, con propiedades físicas adecuadas para la reducción electrolítica. A causa de la gran proporción de alúmina que contiene la bauxita, y de que se puede refinar económicamente, esta es la principal sustancia comercial de que se obtiene esta alúmina.

Esta variedad de alúmina tiene multitud de aplicaciones en la industria y se producen diversas calidades conforme la necesidad. Uno de los caracteres notables de la  $\alpha$ -alúmina es su dureza, por consiguiente, puede servir bien como abrasivo.

Entre otras aplicaciones de la  $\alpha$ -Alúmina son de mencionar su empleo para lechos en el tratamiento de aceros especiales de aleación, como fundente en la fusión de aceros especiales, componente de vidrios de poca dilatación térmica y de vidriados para porcelana y como materia prima para la fabricación de porcelanas dentales. Con poca proporción de carbonato sódico se usa como material refractario para aisladores eléctricos, en los que conviene que no halla carbonato.

### Alúmina tubular

La alúmina tubular es una variedad porosa de poca área, que conserva su porosidad a temperaturas comprendidas en el intervalo de fusión de la alúmina. En vista de su gran estabilidad, se recomienda como portador de agentes activos en reacciones en que no es necesaria gran superficie. Las reacciones de oxidación son de esta índole; por ejemplo: se puede convertir naftaleno en anhídrido ftálico sobre alúmina o algún catalizador con soporte de alúmina. La alúmina tubular se obtiene en variedades con menos de 0,05% de carbonato sódico. La gran pureza y estabilidad de esta clase de alúmina la hace adecuada como material inerte para intercambio de calor o reserva de calor a reservas catalizadas.

Tiene mucha aplicación en la fabricación de ladrillos de alta calidad y formas para hornos de fusión de metales, tanques de vidrio, boquillas de quemadores y usos similares en rudas condiciones de servicio. La alúmina tubular es un material excelente para cuerpos de aisladores eléctricos para la industria del radio y para cuerpos de aisladores de bujías de encendido para aeroplanos y automóviles.

Se usan también como portador de catalizadores cuando es indispensable la estabilidad a altas temperaturas.

### Gamma Alúmina ( $\gamma$ )

Cuando se calienta a temperatura suficientemente alta los trihidratos de alúmina o el alfa monohidrato, pierden agua y se forma una nueva variedad cristalina de alúmina llamada gamma Alúmina. Calentando la alúmina a más de 1000°C., se convierte en  $\alpha$ - Alúmina. En consecuencia la  $\gamma$ - Alúmina es una forma cristalina intermedia del óxido.

### Alúminas hidratadas

Los precipitados que se forman cuando se tratan soluciones de sales de aluminio con iones hidróxilos contienen proporción variable de agua y se pueden representar con la fórmula  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ . Esta sustancia se conoce también en la literatura con el nombre de hidróxidos de aluminio. En este caso se suele asignar al trihidrato, la fórmula  $Al(OH)_3$ ; el monohidrato se denomina también hidróxido con la fórmula  $AlO(OH)$ . En la industria, se dan al trihidrato de alúmina las denominaciones "Hidrato de Aluminio" y "Trijidrato de Aluminio" que no son correctas.

El monohidrato de alfa alúmina es un componente de muchas bauxitas, de las que son representaciones típicas las bauxitas francesas. Se forma rápidamente calentando el alfa trihidrato en solución acuosa diluida de álcali a temperatura de unos 200°C. El monohidrato preparado de esta manera tiene de ordinario cristales sumamente finos, da al tacto sensación parecida a la del talco y embadurna el vidrio. Su densidad aparente es muy baja, hasta de 80 gramos /dm<sup>3</sup>.

La conversión de alfa trihidrato en alfa monohidrato se efectúa lentamente calentando y dejando envejecer suspensiones de los trihidratos en álcali diluida a temperaturas algo menores a los 100°C. Por lo general, se forma algo de monohidrato cuando se expulsa el agua combinada del trihidrato por calentamiento en aire a temperaturas de 300 a 400°C. Cuando se calienta el alfa monohidrato a unos 450°C pierde

rápidamente el agua combinada y por lo común se observa una detención térmica a esa temperatura en la curva de calentamiento. El monohidrato se disuelve con menos facilidad en ácido y álcali que el trihidrato.

En términos de actividad catalítica, las alúminas de altas de temperaturas son menos activas que las de bajas temperaturas. Las alúminas de bajas temperaturas (fase metaestable de baja cristalinidad pero alta área superficial y porosidad abierta) son de gran interés para posibles usos tales como: catalizadores y adsorbentes en tecnologías de tratamientos de agua.

Según Haber (1925), las alúminas pueden ser clasificadas de la manera siguiente ver Tabla 1:

**Tabla 1. Clasificación de las alúminas según Haber**

	$\alpha$ -grupo	$\gamma$ -grupo
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	No existe	Gibsita
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Diáspora	Bohemita (bauxita)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Corindon	Oxido gamma

El trihidroxido de aluminio – bayerita, el cual no es conocido sino hasta 1925, y que no esta ubicado dentro de la clasificación de Haber, podría ser considerado perteneciente al grupo de las  $\gamma$ -alúminas, próximos a la gibsita.

La clasificación anteriormente mencionada es usada por los autores europeos. En USA la clasificación empleada es como sigue ver Tabla 2:

**Tabla 2. Clasificación americana de las alúminas.**

	$\alpha$ -grupo	$\beta$ -grupo	$\gamma$ -grupo
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	gibsita	bayerita	norstrandita
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	bohemita	diáspora	-

En 1950, Stumpf y colaboradores presentan que aparte de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( corindon), otras 6 estructuras cristalinas pueden existir:  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $x$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La secuencia de formación de un tipo particular de alúmina bajo un proceso térmico se describe de la manera siguiente:

Gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )  $\Rightarrow$  250°C  $\Rightarrow$   $x$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\Rightarrow$  900°C  $\Rightarrow$   $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\Rightarrow$  1200°C  $\Rightarrow$   $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Bayerite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )  $\Rightarrow$  230°C  $\Rightarrow$   $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\Rightarrow$  850°C  $\Rightarrow$   $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\Rightarrow$  1200°C  $\Rightarrow$   $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Bohemite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )  $\Rightarrow$  450°C  $\Rightarrow$   $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\Rightarrow$  600°C  $\Rightarrow$   $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\Rightarrow$  1050°C  $\Rightarrow$   $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 $\Rightarrow$  1200°C  $\Rightarrow$   $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Diaspore 450°C  $\Rightarrow$   $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Munster (1957) propone otra clasificación, la cual fue subsecuentemente modificada por Lippens (1961). La temperatura de la formación del hidróxido de aluminio es la base de este sistema de clasificación. Los dos grupos de alúmina son: alúminas de baja temperatura  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 6$ ), obtenidas por deshidratación a bajas temperaturas, que no exceden los 600°C ( $\gamma$ - grupo). A este grupo pertenecen  $\eta$ ,  $\rho$ ,  $x$  y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Las alúminas de altas temperaturas: el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anhidro es obtenido a temperaturas cercanas entre 900 y 1000°C ( $\delta$ - grupo). A este grupo pertenecen  $\kappa$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , todas estas estructuras están basadas en redes de empaquetamientos estrechos 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 empaquetamiento estrechas de formas cúbicas, no obstante las alúminas de altas temperaturas consisten más bien en redes de empaquetamientos hexagonales.

En términos de actividad catalítica se conoce que las alúminas de altas temperaturas son menos selectivas que las de bajas temperaturas. No solamente presentan una baja área superficial, difieren también en la cantidad de sitios activos presentes en la superficie.

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

La alúmina activada se forma dependiendo del método de síntesis, es contaminada con pequeñas concentraciones de óxidos alcalinos, óxidos de hierro y sulfato. Los parámetros que frecuentemente determinan las propiedades catalíticas de la alúmina son la acidez y la basicidad. La acidez- basicidad Brönsted es definida como la habilidad para abstraer o aceptar un protón. La acidez- basicidad Lewis es la habilidad para abstraer o aceptar electrones. 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<sup>-</sup> vecinos en la superficie de la alúmina causan la formación de un puente de oxígeno cargado y sitios ácidos activos de tipo Lewis.

Ambos sitios ácidos Brönsted y Lewis son los centros catalíticos de la alúmina



liberados como agua. Sin embargo, incluso entre 800-1000 °C y aisladamente, algunos porcentajes de agua aun están retenidos en la alúmina.

Los dos parámetros principales que determinan las propiedades catalíticas de la alúmina son la acidez y la basicidad. La acidez-basicidad de Brønsted, son definidos como la habilidad de extracción-aceptación del protón. Mientras que, la acidez-basicidad de Lewis es la habilidad de aceptación-extracción del electrón. La quimisorción del agua sobre la superficie de la alúmina es considerada como la reacción entre ellos. El ión de aluminio ( $Al^{+3}$ ), se comporta como aceptor de un par de electrones (ácido de Lewis), y el ión hidróxido, es un donador (base de Lewis). Los grupos hidróxidos constituidos en la superficie de la alúmina funcionan como sitios ácidos de Brønsted. Sin embargo, la deshidratación de dos iones de  $OH^-$  cercanos a la superficie de la alúmina causan la formación de puentes de oxígeno, activando los sitios ácidos Lewis.

Tanto los sitios ácidos de Brønsted y Lewis son considerados los centros catalíticos de la alúmina.

#### Interfase acuosa de la alúmina

Los mecanismos por los cuales la superficie cargada es estabilizada, involucran un proceso de dos pasos: la hidratación de la superficie seguida por la disociación del grupo hidróxido. La etapa de hidratación puede ser vista como un intento del átomo de aluminio para completar su coordinación con los átomos cercanos. Los cationes de aluminio expuestos logran este efecto por el arrastre de un ión  $OH^-$  o moléculas de agua, mientras que los iones de oxígeno arrastran un protón de la fase acuosa. En cada caso, se generan grupos hidróxidos en la superficie, lo cual, en circunstancias apropiadas, pueden ionizarse como ácidos o bases de Brønsted. Los grupos

hidróxidos de la superficie de la alúmina acuosa tienen por lo tanto un carácter anfotérico.

Las propiedades de la superficie de la alúmina dependen fuertemente del pH. En un medio ácido, bajo  $pH_{pzc}$  (PZC, punto de carga cero, el valor de pH en el cual la carga neta de la superficie es cero), la superficie es cargada positivamente. En un medio básico ( $pH > pH_{pzc}$ ) la superficie es cargada negativamente.

La formación de la carga de la superficie y la fuerte dependencia de las propiedades de la alúmina sobre el valor del pH de la solución son de importancia crucial cuando se discuten las aplicaciones de la alúmina como un catalizador o un adsorbente en tecnologías de tratamiento de agua.

#### ***2.4.4 Adsorción sobre alúmina***

En general, la adsorción es un proceso donde la sustancia dispersa en solución se acumula en la interfase de la superficie adsorbente. Un modelo generalmente aceptado de cinética de adsorción, es el originalmente propuesto por Baret, el cual consta principalmente de dos pasos: el primer paso es el transporte de partículas desde el volumen de la solución cercana al adsorbente, la cual puede tener lugar debido a los procesos de convección y/o difusión. En la segunda etapa (paso adjunto), ocurre la formación de enlaces entre el adsorbente y el adsorbato.

El proceso de desorción también involucra dos etapas de reacción: la separación y transporte. La etapa de transporte y las etapas de unión-desprendimiento ocurren simultáneamente. Dependiendo de la velocidad del proceso, dos casos limitantes deben ser tomados en consideración: si la etapa de transporte es mucho más lenta que la etapa de unión- desprendimiento el proceso de adsorción es controlado por el transporte. Si la etapa de unión- desprendimiento es mucho más lenta que la etapa de

transporte, el proceso de adsorción es controlada por el paso unión- desprendimiento. Si las velocidades de ambas etapas son similares, el proceso de adsorción es controlado por ambos mecanismos. El equilibrio de adsorción de iones es frecuentemente formulado por las ecuaciones de la isoterma de Langmuir y Freundlich.

*La isoterma de Langmuir* describe la dependencia de la concentración de la superficie en equilibrio de una molécula adsorbida sobre su concentración en fase gas-líquido a temperatura constante. La isoterma de Langmuir esta basada en las siguientes suposiciones:

- (a) La superficie sólida es hecha sobre un arreglo uniforme de sitios de adsorción energéticamente idénticos.
- (b) Un máximo de una monocapa puede ser adsorbida.
- (c) No existen interacciones entre las moléculas adsorbidas.

La isoterma de Langmuir puede ser expresada por la ecuación siguiente:

$$X = \frac{X_m \cdot b \cdot C}{(1 + b \cdot C)}$$

Donde:

$X$  : La cantidad de adsorbato absorbido sobre 1 g de alúmina (mol).

$X_m$  : La cantidad necesaria para cubrir la superficie entera con una monocapa de adsorbato (mol).

$C$  : Concentración del compuesto en equilibrio en solución (mol/m<sup>3</sup>).

$b$  : Constante de energía de adsorción (m<sup>3</sup>/mol).

La isoterma de Freundlich asume que el calor de adsorción decrece exponencialmente con la cobertura de la superficie (X) y puede ser expresada de la manera siguiente:

$$X = K \cdot C^{1/n}$$

Donde:

$K, n$  : Constantes.

La aplicación de las dos isotermas mencionadas, las cuales asumen cubrimiento de monocapa, es generalmente restringida para el fenómeno de quimisorción. La isoterma puede ser aplicada para fisisorción, si la cantidad físicamente adsorbida no excede la cobertura de la monocapa.

Normalmente la adsorción física va más allá de la cobertura de la monocapa y la isoterma comúnmente utilizada es la isoterma BET.

#### ***2.4.5 Interacción con moléculas orgánicas***

Los compuestos orgánicos difieren en peso molecular y naturaleza de los grupos funcionales. Por lo tanto, sus mecanismos de adsorción son diversos. Los compuestos orgánicos con ácidos, bases o propiedades anfotéricas están presentes en soluciones como aniones o cationes sobre cierto rango de pH. Su adsorción será, por lo tanto, afectada por la superficie cargada. Los compuestos orgánicos, los cuales forman complejos muy estables con cationes metálicos, podrían resultar en la dilución química de adsorbentes.

Las moléculas orgánicas de peso molecular menor de 200 no se adsorben en las superficies del óxido a menos que estas tengan grupos funcionales tales como

carboxílico, fenólico-OH o grupos amino, los cuales, sustituyen el grupo hidróxilo de la superficie, logrando formar complejos con los iones de metal estructural de la superficie del óxido.

Los químicos no iónicos, orgánicos e hidrofóbicos tales como: alquibencenos, clorobencenos e hidrocarburos aromáticos policíclicos interactúan débilmente y no específicamente con las superficies del mineral. La adsorción de estos compuestos sobre la alúmina en soluciones acuosas es compleja.

#### ***2.4.6 Interacción con moléculas inorgánicas***

La adsorción de varios compuestos inorgánicos aniónicos tales como: arsenito, arseniato, molibdeno, sulfatos, fosfato, bromato, yodato y cloratos sobre alúmina, y especialmente la adsorción interactiva está siendo estudiada por Widely (2002). En general, los efectos de interacción entre iones pueden ser indiferentes, competitivos o promovidos. Los efectos indiferentes y competitivos son observados comúnmente en estudios de adsorción de multi-anión como oposición a un efecto promotor entre aniones, el cual ha sido reportado raras veces.

Los aniones pueden adsorberse en la interfase óxido-agua en el interior o exterior de modo esférico. Esta diferencia es muy importante para determinar su comportamiento químico en la interfase. Los complejos superficiales dentro de la esfera son creados como el resultado de la formación de los enlaces químicos directos entre aniones adsorbiéndose (base Lewis) y el ión metálico de la superficie (ácido Lewis). Algunos complejos de superficie esférica son formados como resultado de la atracción electrostática de cargas opuestas. Los grupos hidróxilos y moléculas de agua, son conocidos por separar los iones adsorbidos y actuar como donador de protones en arreglos de puentes de hidrógeno.

La amplitud de los efectos de interacción entre los aniones por adsorción, depende de varios factores tales como: las concentraciones relativas, las afinidades de adsorción intrínsecas de los aniones y el pH. Los aniones  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{SeO}_4^{2-}$  son caracterizados por su baja o moderada afinidad por la adsorción sobre el metal. Estos son sensibles a la competencia de los aniones de alta afinidad tales como  $\text{PO}_4^{3-}$ , oxalato y citratos y las concentraciones de sales. Además, ellos también pueden competir por los sitios de adsorción. Como resultado los iones de alta sensibilidad o moderada afinidad, son conocidos por formar un complejo de superficie esférica exterior sobre la superficie de del metal.

La adsorción de cationes de metales en la interfase sólido-solución juega un rol relevante determinando su destino en el medio ambiente, siendo un factor importante en el control de su movilidad en medios acuáticos. La interacción de varios cationes inorgánicos, especialmente de metales tóxicos tales como: Pb, Cr, Zn, Cd, Sr, Co, sobre óxidos de metal han sido discutidos tanto en estudios teóricos como experimentales [Hohl, W y colaboradores 1976].

#### ***2.4.7 Aplicación de la alúmina en el tratamiento de aguas.***

Las aplicaciones de compuestos de aluminio en el tratamiento de agua son variadas. El sulfato de aluminio y el aluminato de sodio son usualmente empleados como coagulantes. La alúmina es utilizada principalmente como adsorbente de compuestos iónicos.

En la tecnología de tratamiento de aguas, la alúmina es usada como intercambiador de iones. Debido a su área superficial relativamente alta y su alta afinidad hacia algunos aniones inorgánicos, la alúmina activada es recomendada para la remoción de algunos compuestos inorgánicos del agua. La alúmina activada ha sido el método más efectivo de tratamiento (una eficiencia hasta 100 %) para la remoción de As (V), Se

(VI) y  $F^-$  en aguas. Los otros compuestos orgánicos tales como bario, cadmio, cromo, plata, mercurio, nitrato, plomo y radio han sido adsorbidos sobre la alúmina en menor grado.

La mayor eficiencia de adsorción de Se (VI) sobre alúmina tiene lugar a pH 5,0-6,0. La alúmina activada es muy efectiva para la remoción de fluor en aguas debido a la alta capacidad de intercambio entre sus iones, los cuales no son afectados fuertemente por el  $SO_4^{2-}$  o  $Cl^-$  presentes. La capacidad de adsorción de la alúmina hacia el fluoruro depende fuertemente de pH y es más eficiente a pH comprendido entre 5,0-6,0 [Kasprzyk, B, 2004].

## 2.5 Soportes estructurados.

### 2.5.1 Definición

Las espumas cerámicas son materiales preformados con estructura porosa similar a una esponja poseen cavidades esféricas conectadas entre si con altas porosidades. Son elaboradas por mojado con material apropiado y calcinando la base orgánica o polimérica. En la Figura 7, se presentan las diferentes formas de los monolitos cerámicos.

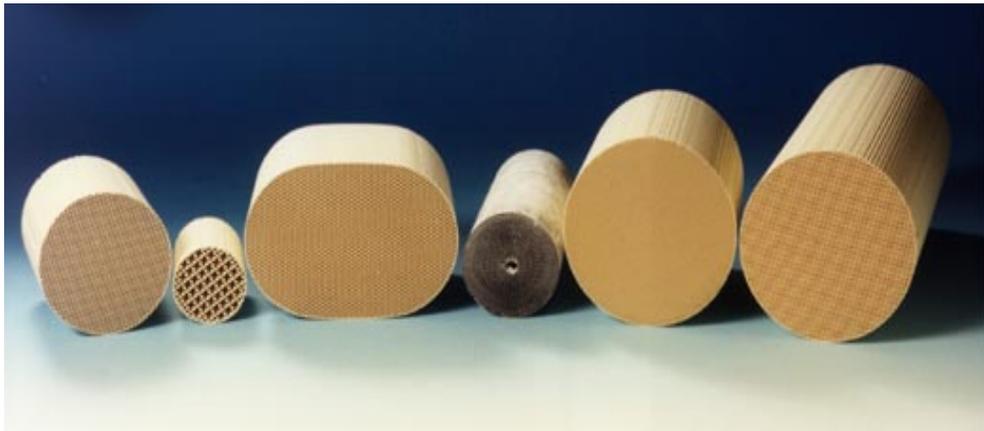


Figura 7. Monolitos cerámicos

### ***2.5.2 Las características de las espumas cerámicas son las siguientes:***

Debido a las conexiones entre sus cavidades:

- (a) el flujo es turbulento.
- (b) favorece la mezcla de reaccionantes.
- (c) mejora la transferencia de masas y
- (d) aumenta de la conductividad radial de temperatura

El sistema catalítico más extensamente usado en aplicaciones medioambientales es el reactor monolítico. Los monolitos son también llamados panel porque el primer monolito tuvo una sección de cruce parecida a una estructura de panal de abejas. Ofrecen grandes ventajas sobre las pastillas catalíticas, siendo una de las más importantes la baja caída de presión asociada con la alta tasa de flujo que es común en las aplicaciones medioambientales.

El primer éxito de la catálisis monolítica fue en el tratamiento de las emisiones de escape de los automóviles. Las siguientes aplicaciones medioambientales están siendo evaluadas, tres maneras catalíticas: catálisis de diesel para la disminución de líquido particulado ( fracción de orgánico soluble) y CO gaseoso e hidrocarburos; reducción y selectividad de NO<sub>x</sub>, destrucción de compuestos orgánicos volátiles (VOC) de plantas químicas, origen domestico y restaurantes; combustión catalítica.

Como aplicación emergente: generación de hidrógeno para celdas combustibles, reformación con vapor de hidrocarburos, catalizadores de cambio de gas de agua, oxidación preferencial de CO a bajas temperaturas (COPROX).

### Monolitos cerámicos por extrusión

El desarrollo histórico de este tipo de sistema ha sido descrito en algunas revisiones en los últimos años. Aunque generalmente se han basado en el desarrollo de catalizadores para automóviles, otras posibles aplicaciones también han sido evaluadas, tales como: catalizadores o filtros en otros procesos de protección medioambiental. Entre estos, debemos seleccionar la contribución de algunos estudios [Irandoust y colaboradores, 1998], en el análisis de diferentes procesos catalíticos donde el uso de catalizadores monolíticos conduce a ventajas aplicables con respecto a los catalizadores de lecho fijo convencional (pastillas), o el trabajo de Voecks, en aplicaciones no convencionales de este tipo de catalizadores. Recientemente, Lucas y Claus propusieron la novedosa aplicación de monolitos cerámicos usando sus celdas como micro-reactores en sistemas catalíticos.

Una descripción detallada de las características y propiedades físicas fue publicada por Lucas y Campbell y más recientemente por Cibulsky y Moulijn, presentando una excelente comparación entre las propiedades de los monolitos relacionados con la caída de presión, fenómenos de transferencia de masa y de calor y aquellos catalizadores de partícula convencional.

Con respecto a la preparación de este tipo de estructura, la primera descripción de manufactura de monolitos cerámicos, fue originalmente para aquellas aplicaciones de intercambio de calor o para conducción y distribución de flujo de gases calientes. Sin embargo, el desarrollo de este sistema fue sin duda acelerado por la implementación comercial de la TWC en USA y Japón durante 1970 [De Luca y colaboradores, 1977].

En resumen, puede decirse que inicialmente los monolitos cerámicos fueron preparados por corrugación en un intento por seguir la metodología usada para

monolitos metálicos. Para su preparación, el polvo de material cerámico fue depositado con un aglomerante sobre un soporte flexible. Posteriormente, fueron usadas alternamente placas onduladas y planas para producir una estructura monolítica corrugada. Después obtenido el cuerpo abierto de la figura deseada, el monolito cerámico fue activado para sintetizar las partículas cerámicas y con esto producir una estructura unitaria.

Aunque originalmente las técnicas de moldeo fueron empleadas para la producción de monolitos cerámicos, la extrusión es indudablemente la más usada para la preparación de este tipo de estructura.

Para los métodos de extrusión, el desarrollo de moldes diseñados para producir estas estructuras ha sido una de las claves de su éxito manufacturero a escala industrial. La progresiva perfección de moldes permitió la preparación de monolitos con densidades por encima de 1600 cpsi. En paralelo, incrementar el conocimiento sobre la influencia de diferentes variables que afectan el proceso de extrusión ha permitido la optimización de las propiedades dinámicas del fluido del monolito no solo desde el punta de vista de la caída de presión sino también del diseño con diferentes formas que conducen a mejorar el funcionamiento de los catalizadores con respecto a los fenómenos de transferencia de masa y calor.

Considerando tanto la distribución de componentes como el método de preparación, son dos tipos básicos de catálisis monolítica: cubrir e incorporar.

La catálisis “tipo cubrimiento” se basó en un sustrato de cerámica inerte de baja área superficial, los cuales cubren con una delgada película de material poroso que permite la dispersión de la correspondiente fase activa o con catalizador preparado.

Otro tipo de catalizadores poseen su fase activa distribuida no solo en el exterior de las paredes del monolito sino también dentro de ellos. Entre estos: dos tipos de catalizadores pueden ser distinguidos, dependiendo del método de incorporación de la fase activa: (a) catalizadores donde la fase activa es depositada por impregnación de un monolito cerámico de una alta área superficial que actúa como un soporte de la sal precursora y (b) catalizadores “integrales” o “extruidos”, en los cuales la fase activa o su precursor son mezclados con otros componentes que constituyen el catalizador, luego este es extruido en la forma monolítica.

De acuerdo con esta consideración, tres tipos de monolitos cerámicos pueden ser distinguidos: (1) portador monolítico de baja área superficial, (2) soportes monolíticos con alta área superficial y (3) catálisis monolítica integral.

#### Monolitos como portador catalítico: monolitos de baja área superficial.

Para ser usada como portador, los monolitos deben tener las siguientes características:

- (a) Muy bajo coeficiente de expansión térmica (TEC) ( $\leq 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) principalmente para resistir altas descargas térmicas y mantener estable el recubrimiento lavable.
- (b) Alto punto de fusión, estabilidad térmica y adecuadas propiedades mecánicas para soportar las condiciones de operación a las que serán sometidos.
- (c) Una adecuada plasticidad para permitir su extrusión y con formación inmediata en estructuras rígidas con forma monolítica.
- (d) Cierta aspereza con porosidad apropiada para una efectiva aplicación del recubrimiento lavable.

El material más usado para la manufactura de sustratos o portadores monolíticos extruidos para el control de emisiones de gases de escape de automóviles es la cordierita, la cual posee bajo TEC, buena fuerza mecánica y una apropiada porosidad.

#### Monolitos como soportes catalíticos: monolitos de alta área superficial.

Las excelentes propiedades de la catálisis monolítica demostrada en sistemas para la descontaminación de gases de escape de automóviles han conducido a intentos para aplicar este tipo de catalizador para otros procesos tales como hidrotratamiento, metanación, celdas de combustibles y reacciones bioquímicas <sup>[Irandoust y colaboradores, 1998]</sup>, esto para satisfacer el control de emisiones de origen. En este tipo de proceso, la resistencia a las descargas térmicas o estabilidad térmica es menos importante pero la alta área superficial y altas cantidades de material soportado por unidad de volumen del monolito son necesarias.

El creciente número de aplicaciones en las que este sistema de estructuras llamados monolitos pueden aportar importantes ventajas, depende de los componentes principales, los cuales son materiales que han sido usados en la fabricación de soportes catalíticos: alúmina, silicio, titanio, zeolitas y más recientemente el carbón activado. De ese modo, dependiendo de las necesidades particulares, pueden ser producidos monolitos con composición a la medida y con estructuras porosas.

Estos materiales con altos valores de área superficial,  $200-400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , son factibles, pero la fuerza mecánica es significativamente más baja que los monolitos de baja área superficial. Generalmente, es necesario asumir una solución de acuerdo con la temperatura de tratamiento de calor para alcanzar una estabilidad mecánica elevada sin pérdidas de área superficial específica. Para obtener esto, es necesario usualmente agregar aglomerados en la composición, tales como material de silicio para monolitos

de zeolitas o titanio, o alúminas de transición o soluciones coloidales de alúmina para monolitos de  $\gamma$ -alúmina.

Entre estos, probablemente unos de los más extensamente usados en la industria son aquellos basados en titanio, los cuales son extensivamente empleados en el proceso SCR para remoción de NO<sub>x</sub> en 1970 y más recientemente en procesos fotocatalíticos para la mineralización de compuestos orgánicos volátiles

Uno de los pasos más importantes en el proceso de preparación de este tipo de monolitos es el secado, donde la fase líquida es eliminada y la disminución del material extruido y grietas de mayor o menor importancia pueden ser fácilmente formadas las cuales pueden conducir a la ruptura del monolito.

En este tipo de material, la principal desventaja es su baja fuerza mecánica. Generalmente, el manejo de calor a altas temperaturas es ventajoso para un considerable incremento en esta propiedad, aunque esto es normalmente acompañado por una significativa reducción en la porosidad.

#### Catalizadores monolíticos extruidos: monolitos integrales.

Un método alternativo para introducir la fase activa en el monolito es incluir el componente o precursor correspondiente en la composición de la pasta a ser extruida. De este modo, la fase activa es distribuida completamente en el monolito y también reduce significativamente el número de pasos necesarios para la preparación. Sin embargo, esto también conduce a una complicación especial, no solo durante la extrusión, teniendo en cuenta que la presencia de sal adicional podría alterar significativamente las propiedades reológicas de la pasta, también es necesario el

control del manejo térmico de secado y la activación, durante estos pasos los procesos siguientes deben ser llevados a cabo:

- (a) Eliminación del solvente (generalmente agua)
- (b) Descomposición de los aditivos orgánicos, los cuales podrían causar un aumento en la temperatura local y transformaciones significantes en la estructura del poro del sólido.
- (c) Posibles transformaciones en el material usado como soporte, especialmente relacionados con cambios en la fase cristalina y la estructura porosa.
- (d) Transformación de los precursores en la fase catalítica activa, lo cual normalmente implica la descomposición de su sal con la posterior formación de gases (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, etc), cuyo efecto podría ser muy diferente si se llevara sobre un soporte establecido, como en el caso de la catálisis de impregnación o llevada mientras el soporte esta formando su estructura.

En resumen, puede decirse que aunque la preparación de este tipo de catalizador involucra menos etapas es necesario mayor control de las variables del proceso para evitar transformaciones no deseadas de los elementos activos y el soporte.

A pesar de las dificultades antes mencionadas, este tipo de monolitos es empleado para importantes aplicaciones tales como los procesos SCR. En este sistema, muchos catalizadores diferentes están siendo desarrollados para que operen en condiciones diferentes, dependiendo de las configuraciones posibles (polvo alto, polvo bajo o gas de cola).

### ***2.5.3 Efectos de las propiedades de las suspensiones de alúmina (lodo)***

Las propiedades de las suspensiones de alúmina (lodo) son gobernadas por tres variables principales:

- (a) Propiedades de las partículas sólidas.
- (b) Propiedades del solvente.
- (c) Porcentaje de sólidos en la suspensión.

Otras variables como pH, viscosidad, potencial Zeta, son consideradas para derivar estas variables.

#### Propiedades de las partículas sólidas.

Tanto las propiedades químicas como de textura son relevantes en este análisis. Se ha demostrado por resultados obtenidos en diferentes laboratorios, que la adhesión de la capa depende principalmente del tamaño de partícula de los polvos depositados. Las fuertes condiciones de operación en aplicaciones medioambientales pueden conducir al desprendimiento de la capa del recubrimiento lavable.

Agrafiotis y colaboradores <sup>[Agrafiotis, 2000]</sup>, estudió el efecto de las características del polvo y procesando parámetros sobre las propiedades del recubrimiento lavable de alúmina, zirconio y titanio depositado sobre el panel cerámico.

Partículas relativamente grandes para ser recubrimientos están presentes en el lodo junto con partículas aglomeradas, típicamente dos órdenes de magnitud más pequeñas en tamaño. Como los líquidos se evaporan durante el proceso de secado, las partículas

pequeñas son estiradas por fuerzas capilares en la posición donde ellos son más efectivos, los puntos donde las partículas grandes se tocan. La acumulación preferencial de las partículas aglomeradas en estos puntos incrementa la superficie de contacto, favoreciendo el proceso de anclaje.

### Propiedades del solvente

El solvente usado más extensamente para la preparación de la suspensión es el agua. Las propiedades fundamentales de la suspensión, como viscosidad y la dispersión de las partículas, pueden ser modificados usando diferentes solventes. La viscosidad del solvente y la tensión superficial afectan el caudal producido cuando el exceso de suspensión es eliminado por los canales durante la etapa de soplado. Sin embargo, hasta donde se sabe, en la literatura, esto es un estudio no sistemático sobre los efectos del uso de diferentes solventes. La única forma investigada para cambiar las propiedades del solvente es la adición de un agente surfactante.

Una propiedad fundamental de los solventes acuosos es el pH. La acidez de la suspensión es directamente afectada por la viscosidad y la estabilidad de la dispersión de partículas.

Algunos autores <sup>[Agrafiotis y colaboradores 2000]</sup>, estudiaron el efecto de los parámetros de procesamiento sobre las propiedades del recubrimiento lavable  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositado en el panel cerámico. En este trabajo, los resultados reportados acerca de la estabilidad del suspensión estudiada con la contribución de la medición del potencial zeta. Desde el pH natural del lodo de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> situado en el rango de pH 0-9,2, y en este pH los lodos fueron inestables y se asentaron rápidamente, ellos combinaron el efecto de un defloculante y el pH para incrementar la estabilidad del lodo. Ellos midieron el defloculante y concentraciones de HCl sobre la estabilidad y el potencial

zeta. Encontraron que en ausencia de desfloculante altos potenciales zeta y por lo tanto buenas dispersiones son alcanzadas a valores de pH mas bajo de 5 o mayores a 9, el punto isoeléctrico existe alrededor de 7,7. Con la adición de 1% de desfloculante toda la curva de pH- potencial zeta es desplazada hacia la región de pH bajo, y el punto isoeléctrico del lodo es 5,5. Los autores concluyeron que, como un medio fuertemente ácido requiere una buena dispersión (el caso de HCl) pueden causar problemas de corrosión, el uso de un desfloculante es aconsejable para tener condiciones mucho más leves. Además, los mismos autores reportan que la adición de desfloculante tiene un efecto beneficioso en la reducción de la viscosidad del lodo.

#### Porcentajes de sólidos en el lodo

La regulación de la carga del material depositado sobre los monolitos es uno de los aspectos de preparación más importantes. Las principales dimensiones características del cubrimiento son dos: el mínimo espesor y el máximo espesor de las esquinas. La cantidad de material cargado durante el proceso de recubrimiento lavable y las dimensiones características dependen fuertemente de la concentración del polvo en el lodo y el número de inmersiones. Variando estas condiciones, la carga de recubrimiento lavable deseado y el espesor pueden ser ajustados.

Una propiedad fundamental del polvo del lodo es su viscosidad ( $\eta$ ), la cual puede ser relacionada simplemente con la concentración de sólidos a través de la ecuación siguiente:

$$\frac{\eta(\gamma)}{\eta^0} = \frac{1}{(1-\gamma)^{2.5}}$$

Donde:

$\gamma$  : Fracción en volumen de los sólidos

$\eta^0$  : Viscosidad del agua pura.

La fracción en volumen de los sólidos puede ser calculada fácilmente por la densidad de las partículas y la concentración del lodo. La ecuación anterior indica que las características del recubrimiento lavable son relacionadas fuertemente con sus propiedades.

La combinación de altos contenidos de sólidos y partículas finas puede conducir a lodos con muy alta viscosidad. En estudios previos [Agrafiotis,2000], se obtuvieron condiciones de carga óptima para recubrimientos lavables de  $\gamma$ -alúmina sobre paneles cerámicos donde la viscosidad del lodo se encuentra entre 50 y 150 mPa·s. Por lo tanto, para un alto contenido de sólidos y bajo tamaño de partículas ellos ajustan la viscosidad con el uso de cualquiera de estos dos compuestos HCl o polimetacrilato, un polielectrolito orgánico.

Otra propiedad importante de la preparación del recubrimiento lavable es la geometría. Es interesante indicar que aunque se pueda obtener una muy buena distribución homogénea de cubrimiento, una falta de homogeneidad local en cada canal puede continuar existiendo en el monolito. Este efecto es inevitable cuando es usado el método de inmersión y es un factor negativo puesto que este es usado bajo condiciones de reacción, las limitaciones en la transferencia de masa serán críticas en los canales de las esquinas [Ávila, B y colaboradores, 2005].

## **2.6 Microondas**

### ***2.6.1 Definición***

Con el término microondas se identifica a las ondas electromagnéticas en el espectro de frecuencias comprendido entre 300 MHz y 300 GHz. El periodo de una señal de microondas corresponde a longitud de onda en el rango de 1 m a 1 mm. Algunos

autores proponen que el espectro electromagnético que comprenden es de 1 GHz a 30 GHz, es decir, a longitudes de onda entre 30 cm a 1 cm.

Un horno microondas usa un magnetrón para producir microondas a una frecuencia de aproximadamente 2,45 GHz para cocción. Las microondas hacen vibrar o rotar las moléculas de agua, esta vibración crea calor, el cual calienta los alimentos.

### ***2.6.2 Fundamentos del calentamiento de microondas***

En general, existen tres maneras cualitativas en la que un material se puede categorizar con respecto a su interacción con el campo de microonda: transparente (materiales de pérdida dieléctrica baja) las microondas pasan a través con poco o ninguna atenuación; opacos (conductores) las microondas son reflejadas y no penetran y los absorbentes (materiales de pérdida dieléctrica alta), absorben la energía de microondas para un cierto grado basado en el valor del factor de pérdida dieléctrica.

### ***2.6.3 Mecanismos de calentamiento***

Como toda radiación electromagnética la radiación del microondas, puede ser dividida en un componente del campo eléctrico y un componente del campo magnético.

Las interacciones del componente del campo eléctrico actúan por dos mecanismos el de polarización dipolar y el de conductividad.

### Mecanismo de polarización dipolar

Para que una sustancia genere calor cuando es irradiada con microondas, esta debe poseer un momento dipolar eléctrico, como lo tiene la molécula de agua. El dipolo es sensible a campos eléctricos externos y tendrá la tendencia a alinearse con este campo por rotación.

El campo aplicado suministra la energía necesaria para ésta rotación de unos átomos respecto a otro. Desde el punto de vista molecular, este campo ocasiona una reorganización de las moléculas, donde el calentamiento es provocado por el movimiento promedio con las moléculas más cercanas aumentando la energía cinética de rotación de las moléculas.

### Mecanismo de conductividad

El mecanismo de conductividad tiene más interacciones que el mecanismo dipolar, en cuanto a la capacidad de generar calor, una solución que contiene iones o incluso un solo ión aislado, bajo la influencia de un campo eléctrico implicará el gasto de energía debido a un aumento en las colisiones convirtiendo la energía cinética en calor <sup>[Lidström, 2001]</sup>.

#### ***2.6.4 Ventajas y desventajas del empleo de las microondas***

##### Ventajas:

- (a) Corto tiempo y expansión del rango de reacción para síntesis orgánicas, incrementando la demanda de la industria.
- (b) Mejor obtención de las síntesis debido al calentamiento uniforme de la técnica.

- (c) Ahorro de energía eléctrica, dado que las microondas pasan a través de las paredes del recipiente calentando solo la muestra.

Desventajas:

- (a) Las microondas solo permiten calentar materia con momento dipolar diferente de cero.
- (b) No se puede emplear para modificar las temperaturas de gases.
- (c) En la actualidad es difícil el control de la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción.

## **2.7 Técnicas de análisis y caracterización.**

La caracterización de los soportes estructurados, es gran importancia, ya que permite asegurar que se está en presencia del material deseado.

Entre las técnicas básicas más utilizadas para la caracterización de estas estructuras se tienen:

- (a) Área superficial específica, por el método BET.

El método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller para la determinación de superficies, se basa en la adsorción de un gas inerte a baja temperatura sobre una superficie sólida. En el caso de muestras con una superficie específica expuesta igual o superior a  $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ , el gas analítico que se utiliza es el nitrógeno.

El método implica la determinación de la cantidad de gas inerte, requerido para formar una capa con un espesor monomolecular sobre la superficie a la temperatura

del nitrógeno líquido y permite evaluar la porosidad total de la muestra y la distribución del tamaño de los poros.

(b) Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Es una técnica de visualización y análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, adaptado al estudio de la morfología de las superficies. Su análisis proporciona datos como textura, tamaño y forma.

La microscopía electrónica de barrido, consiste en barrer la superficie de la muestra, repetidas veces con un haz de electrones muy estrecho. Ligeras variaciones en la topografía de la superficie producen grandes variaciones en la intensidad del haz de electrones secundarios que salen de la superficie del material.

Gracias a su elevada resolución y gran profundidad de campo, se obtiene una visualización tridimensional de la muestra analizada. Las señales generadas se recolectan, amplifican y captan en un tubo de rayos catódicos.

Lo importante de la imagen proporcionada por este microscopio es que aparece una imagen visual de la pieza a gran escala, la que permite describir visualmente características como la uniformidad de la superficie de un material o la presencia de poros y aglomerados.

(c) Espectrofotometría

La espectrofotometría es el método de análisis óptico. El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia.

La absorción de las radiaciones ultravioleta, visibles e infrarrojas depende de la estructura de las moléculas, y es característica para cada sustancia química. Cuando la luz atraviesa una sustancia, parte de la energía es absorbida; la energía radiante no puede producir ningún efecto sin ser absorbida. El color de las sustancias se debe a que éstas absorben ciertas longitudes de onda de la luz blanca que incide sobre ellas y solo dejan pasar a nuestros ojos aquellas longitudes de onda no absorbida.

(d) Cristalografía de rayos X

La difracción de rayos X o cristalografía de rayos X es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable.

La difracción de rayos X puede ser utilizada para la determinación de la presencia de alúmina en una muestra y para identificar la fase de la alúmina presente.

### CAPITULO III

#### MARCO METODOLÓGICO

En esta sección se presentan de forma detallada los pasos a seguir para el cumplimiento de los objetivos planteados en el trabajo especial de grado.

El primer paso es el corte del material polimérico con la finalidad de obtener esponjas cilíndricas, para seguidamente impregnar las estructuras.

#### **3.1 Preparación del lodo para impregnar las estructuras esponjas poliméricas.**

Se preparó un lodo con alúmina de acuerdo al siguiente procedimiento:

Para la alúmina comercial:

- (a) Se pulverizó la  $\gamma$ -alúmina con un área superficial de 240 m<sup>2</sup>/g.
- (b) Se mezcló la alúmina pulverizada con un 10 % en masa de HCl y 40% en masa de agua desionizada.
- (c) Se agitó la mezcla por 18 h alrededor de 80-112 rpm, con la finalidad de obtener la homogeneidad deseada.

Para el lodo con una mezcla de alúmina comercial y bohemita:

- (a) Se mezcló la alúmina pulverizada con un 16% en masa de bohemita, 10 % en masa de HCl y 40% en masa de agua desionizada.
- (b) Se agitó la mezcla por 18 h alrededor de 80-112 rpm, con la finalidad de obtener la homogeneidad deseada.

Para el lodo en medio dulce con alúmina comercial:

- (a) Se mezcló la alúmina pulverizada con un 25 % en masa de fructosa y 40% en masa de agua desionizada.
- (b) Se agitó la mezcla por 18 h alrededor de 80-112 rpm, con la finalidad de obtener la homogeneidad deseada.

### 3.2 Impregnación de las esponjas poliméricas

- (a) Una vez obtenido el lodo con la consistencia deseada las esponjas fueron sumergidas en un beaker por 30 s.
- (b) Se hizo pasar aire a través de ellas para remover el lodo en exceso.
- (c) Se colocaron las esponjas en un vidrio reloj para llevarlas a la estufa.
- (d) Se secaron en la estufa a 100 °C por 40 min o en microondas a una potencia de 50% por 1 minutos.
- (e) El procedimiento antes descrito desde el paso “a” hasta el “d” se repitió produciendo varias capas de recubrimiento. Se prepararon sólidos de distinta cantidad de capas para evaluar el efecto sobre sus propiedades.
- (f) Finalmente se calcinaron a 600 °C por 6 h obteniendo el sólido con las características deseadas.

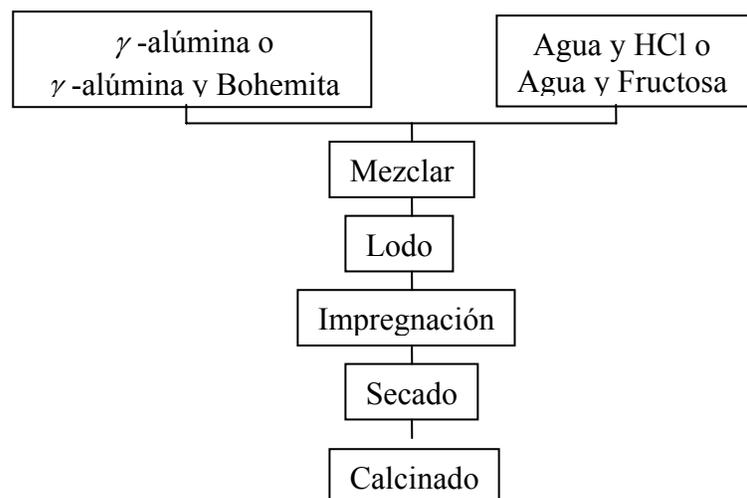


Figura 8. Diagrama de Bloques de la preparación de las esponjas cerámicas

### 3.3 Caracterización de las esponjas de alúmina.

Una vez preparadas las esponjas de alúmina, se procedió a realizar la caracterización de las mismas:

#### 3.3.1 *Área superficial específica BET*

Se determinó el área superficial específica a los soportes a base de esponja de alúmina. Esta evaluación se efectuó a las esponjas cerámicas y a las alúminas de partida en el Instituto de Superficie y Catálisis (INSUC) de la Facultad de Ingeniería en la Universidad del Zulia, empleando un Micrometrics ASAP 2010.



Figura 9. Micrometrics ASAP 2010 (Fuente: <http://www.eng.uwo.ca>)

### 3.3.2 *Microscopía electrónica de barrido (MEB)*

Esta técnica se aplicó a las esponjas de alúmina. La evaluación se realizaron en un equipo Scanning Electron Microscope, modelo s-2400, marca HITACHI, el cual se encuentra en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Escuela de Metalurgia, Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela.



**Figura 10. Scanning Electron Microscope**

### 3.3.3 *Microscopía óptica*

Esta técnica se aplicó a las esponjas poliméricas. Las pruebas se realizaron en un microscopio óptico, modelo NIKON SMZ-U, integrado con cámara CCD, el cual se encuentra en el Laboratorio de separaciones mecánicas en la Escuela de Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela.



**Figura 11. NIKON SMZ-U**

### ***3.3.4 Difracción de Rayos X***

Esta técnica se usó para evaluar a las esponjas cerámicas y a las alúminas de partidas. Las pruebas se realizaron empleando un difractómetro Siemens D-5005 con radiación  $\text{CuK}\alpha$  en el rango  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $70^\circ$ , el cual se encuentra en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

### ***3.3.5 Espectroscopía de infrarrojo (IR)***

Mediante la técnica de IR, se evaluó a las alúminas de partida, al surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS) y a las alúminas modificadas con SDS, esto con la finalidad de verificar la adsorción del surfactante a la superficie de los sólidos. Esta

caracterización se realizó empleando un equipo PERKIN ELMER SPECTRUM ONE FT-IR, el cual se encuentra en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).



**Figura 12. PERKIN ELMER SPECTRUM ONE FT-IR (Fuente: [http:// saif.iitm.ac.in](http://saif.iitm.ac.in))**

### ***3.3.6 Medición de la caída de presión de las estructuras cerámicas***

Las esponjas cerámicas se caracterizan por poseer una baja caída de presión a través de su estructura, por lo cual es necesario evidenciar esta condición en el soporte seleccionado, determinando la caída de presión en las esponjas de  $\gamma$  alúmina.

Para ello se determinan las caídas de presión a tres sólidos a base de esponja de alúmina con dimensiones similares.

Las mediciones se realizaron utilizando un manómetro de Bourdon, empleando como fluido manométrico agua, cuando el flujo que se haga pasar por las estructuras sea aire y mercurio para un flujo de agua.

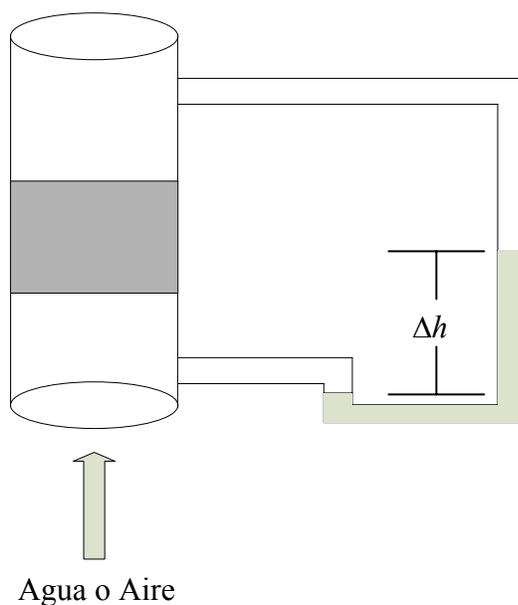


Figura 13. Esquema del equipo a usar para determinar la caída de presión

Se tomaron muestras del fluido a la salida del sistema y se determina si hay desprendimiento de alúmina por el paso del agua.

### ***3.3.7 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 esponja 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 este.

### ***3.3.8 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.



**Figura 14. Medición del volumen vacío de las estructuras.**

### ***3.3.9 Densidad de la estructura cerámica***

- (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:

$\rho_i$  : 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.

### 3.4 Modificación de la alúmina

Se determinó la cantidad de surfactante adsorbido sobre la alúmina, a través de la diferencia entre la masa inicial de surfactante en el medio y la masa determinada a través del método del azul de metileno una vez transcurrido el tiempo de contacto alúmina-surfactante.

Igualmente, se de determinó la Isoterma de Adsorción del Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) sobre la superficie de la alúmina comercial, para ello se operó de la siguiente manera:

- (a) Se estudió la variación en la adsorción a diferentes concentraciones de surfactante, partiendo de  $1,17 \times 10^{-5}$  mol/L de SDS hasta  $1,80 \times 10^{-1}$  mol/L fijando una masa de adsorbente de 1,5 g,  $4,27 \times 10^{-2}$  mol/L de NaCl y un tiempo de agitación de 48 h.

### Efecto de la variación de pH

- (b) A velocidad, concentración de surfactante, cantidad de adsorbente y tiempo óptimos se utiliza una variación de pH de 2 a 10, ello con la finalidad de determinar cual es el pH más adecuado para que se produzca la máxima adsorción del surfactante sobre la alúmina.

### Modificación de la alúmina comercial en extrudado, polvo y esponjas cerámicas:

- (c) Sobre una estructura de alúmina se adsorbió SDS con los parámetros óptimos a fin de obtener una esponja cerámica capaz de adsorber contaminante.
- (d) Se repitió el paso c para alúmina en polvo y en forma de extrudado.

### Isoterma de Adsorción del Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) sobre la superficie de la alúmina sintetizada:

- (a) Se prepararon en beakers diferentes soluciones con un rango de concentraciones de  $1,00 \times 10^{-3}$  mol/L de SDS hasta  $2,57 \times 10^{-1}$  mol/L, fijando una masa de adsorbente 1 g,  $4,27 \times 10^{-2}$  mol/L de NaCl y un tiempo de agitación de 48 h.

### Efecto de la variación de pH

- (b) A velocidad, concentración de surfactante, cantidad de adsorbente y tiempo óptimos se utiliza una variación de pH de 2 a 10, ello con la finalidad de determinar cual es el pH más adecuado para que se produzca la máxima adsorción del surfactante sobre la alúmina.

Modificación de la alúmina sintetizada en polvo:

- (c) Sobre un sistema de alúmina en polvo se adsorbió SDS con los parámetros óptimos a fin de obtener un sistema capaz de adsorber contaminante.

Medición de la concentración del surfactante en la solución por el método de azul de metileno:

- (a) Se toma 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 semi-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.

Determinación de la presencia de surfactante en los sólidos modificados:

A través de la técnica de infrarrojo se determinó la presencia de surfactante en la superficie de la alúmina, para ello se identificaron las bandas correspondientes a las señales del espectro infrarrojo del surfactante y se determinaron sus intensidades en los espectros de las alúminas modificadas midiendo las áreas de los picos y relacionándolas con un área base.

### **3.5 Capacidad de remoción de contaminantes**

#### Remoción del contaminante

- (a) Una vez obtenida la estructura con las condiciones deseadas, se hizo pasar a través de ella agua con contaminante orgánico (fenol) a un flujo constante, determinado con las pruebas de resistencia mecánica y caída de presión, las condiciones adecuadas para que no colapse la estructura o desprenda material.
- (b) En las mismas condiciones que para la estructura sin modificada se realizó el proceso para una estructura cerámica modificada, con la finalidad de comparar ambos sistemas.
- (c) Sobre la alúmina en polvo modificada y sin modificar se hizo pasar agua a las mismas condiciones que para las esponjas cerámicas a fin de determinar su capacidad adsorptiva de los contaminantes considerados.

### **3.6 Determinación de las concentraciones de fenol en las muestras mediante una técnica espectrofotométrica.**

La determinación del contenido de fenoles en muestras acuosas, puede efectuarse empleando un método espectrofotométrico, el fenol a condiciones alcalinas reacciona con ferricianuro de potasio para formar un compuesto rojo coloreado, que adsorbe a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 460 nm, absorbancia que es proporcional a la concentración de fenol, tal y como establece la ley Lambert- Beer.



Figura 15. Espectrofotómetro marca GENESYS. (Fuente: <http://www.cienytec.com>)

### ***3.7 Determinación de la capacidad de adsorción los sólidos preparados.***

- (a) Se midieron las concentraciones de los contaminantes antes y después de pasar por los sistemas de adsorción previamente mencionados.
- (b) A partir de las diferencias de concentración del contaminante presente en las soluciones tratadas y la solución inicial, es posible determinar la capacidad adsorptiva de los sólidos utilizados.

## **CAPITULO IV.**

### **PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.**

Esta sección tiene por objeto describir y discutir los resultados obtenidos de la caracterización de las alúminas empleadas para la preparación de las esponjas cerámicas y los estudios de funcionalización con el surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS).

#### **4.1 Caracterización de las alúminas utilizadas en el trabajo especial de grado.**

Las alúminas utilizadas durante la realización del trabajo especial de grado fueron las siguientes:  $\gamma$ -alúmina comercial de la casa francesa PECHINEY utilizada como soporte de catalizadores de reformación y  $\gamma$ -alúmina sintetizada por la profesora Ángela Sifontes (la cual se denominará en lo sucesivo como alúmina sintetizada).

En este sentido se emplearon las técnicas de difracción de rayos X para la identificación de los sólidos, y adsorción-desorción de nitrógeno con la finalidad de determinar su área superficial específica, volumen y radio de poro.

##### **4.1.1 *Estudio de la difracción de rayos X de las alúminas.***

Inicialmente se presentan los difractogramas correspondientes a las alúminas utilizadas en la preparación de los sólidos, los difractogramas obtenidos muestran los picos que permiten establecer cualitativamente la fase de la alúmina.

Debido a que el equipo empleado para la obtención de los DRX de los sólidos no permite realizar evaluaciones a bajos ángulos de reflexión ( $<5^\circ$ ), donde se muestran

señales características de los sólidos mesoporosos, no se puede verificar a través de esta caracterización la presencia de mesoporos en las muestras.

A continuación se presenta el difractograma de rayos x de la alúmina comercial.

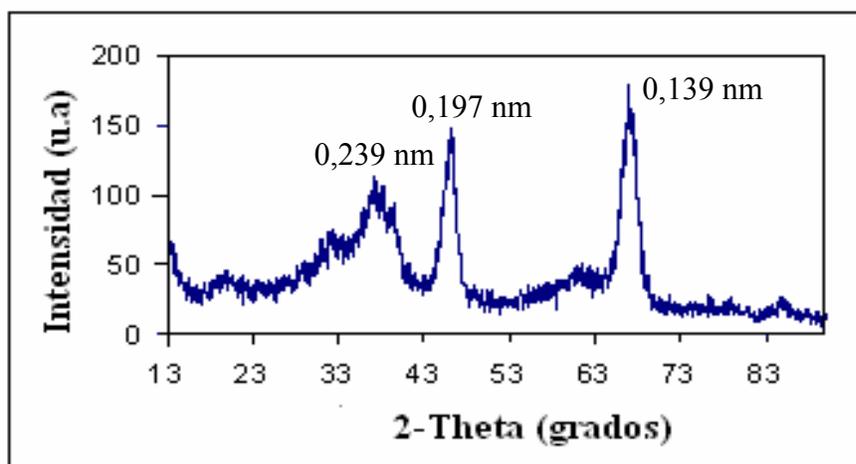


Figura 16. Difractograma de rayos x de la alúmina comercial, fuente CuK $\alpha$ .

En la Figura 16 se observan las señales características correspondientes a los óxidos de aluminio presentándose tres picos principales en 37, 45 y 68°, los cuales corresponden a los planos de reflexión  $d_{311}$ ,  $d_{400}$ ,  $d_{440}$  de la fase gamma <sup>[Sturzenegger, 1972]</sup>.

Seguidamente se presenta el difractograma de la alúmina sintetizada empleada en el presente estudio con la finalidad de identificarla y compararla con la alúmina comercial.

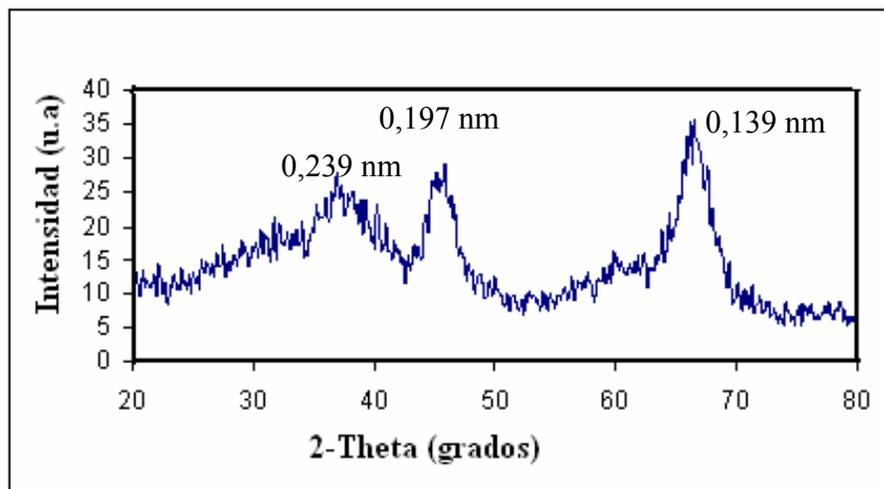


Figura 17. Diffractograma de rayos x de la alúmina sintetizada, fuente CuKα.

Como puede apreciarse en la Figura 17, se observan las reflexiones características a los planos  $d_{311}$ ,  $d_{400}$  y  $d_{440}$ , lo que implica que se está en presencia de alúmina en la fase gamma.

Al comparar los DRX de las alúminas de partida, se ha podido observar la fase correspondiente a la  $\gamma$ -alúmina en ambos casos, pero las intensidades de los picos detectados son mayores en la alúmina comercial con respecto a la alúmina sintetizada. Este hecho podría atribuirse a que si el área superficial es grande la cohesión entre las partículas de alúmina es menor y por lo tanto los picos obtenidos en los difractogramas de rayos X son más pequeños y amorfos, si por el contrario el área superficial es menor, la cohesión entre las partículas de alúmina es más grande y los picos obtenidos en el DRX son mas grandes y cristalinos, esto de acuerdo a lo reportado en la bibliografía <sup>[Rodríguez, 2003]</sup>. Según lo antes descrito se puede inferir que la alúmina sintetizada debería poseer un área superficial mayor, hecho que se corrobora con el estudio de fisisorción de nitrógeno.

#### 4.1.2 Caracterización textural de las alúminas a través del estudio de la adsorción-desorción de nitrógeno.

Continuando con la caracterización de las dos muestras de alúmina utilizadas en este trabajo especial de grado, se realizó la determinación del área superficial específica empleando el método desarrollado por Brunauer Emmet y Teller (BET). Adicionalmente se determinó el volumen de poro, el radio de poro y el volumen de microporo empleando el método t-plot.

En la Figura 18, se muestra la evolución del volumen de  $N_2$  adsorbido sobre la superficie del sólido comercial en función de la presión relativa ( $P/P_0$ ) de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ . (ANEXO N° 10).

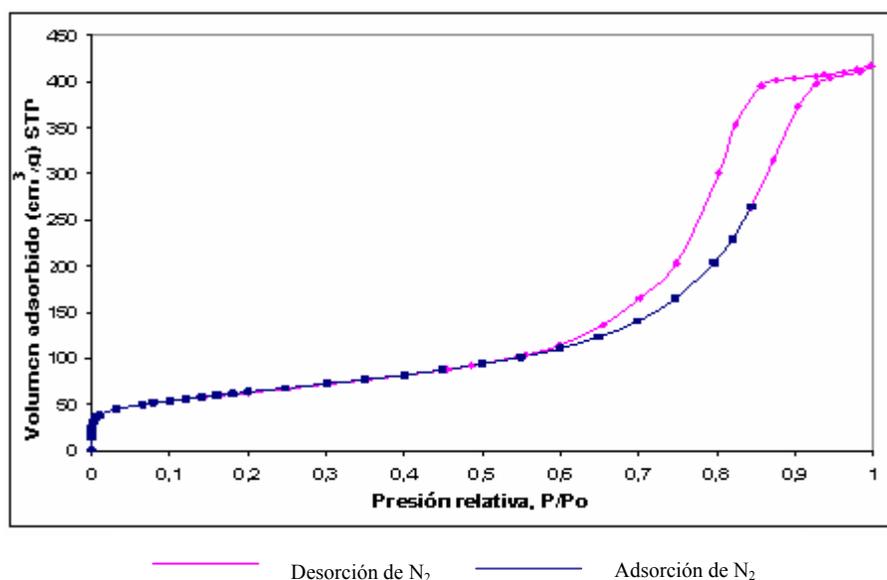
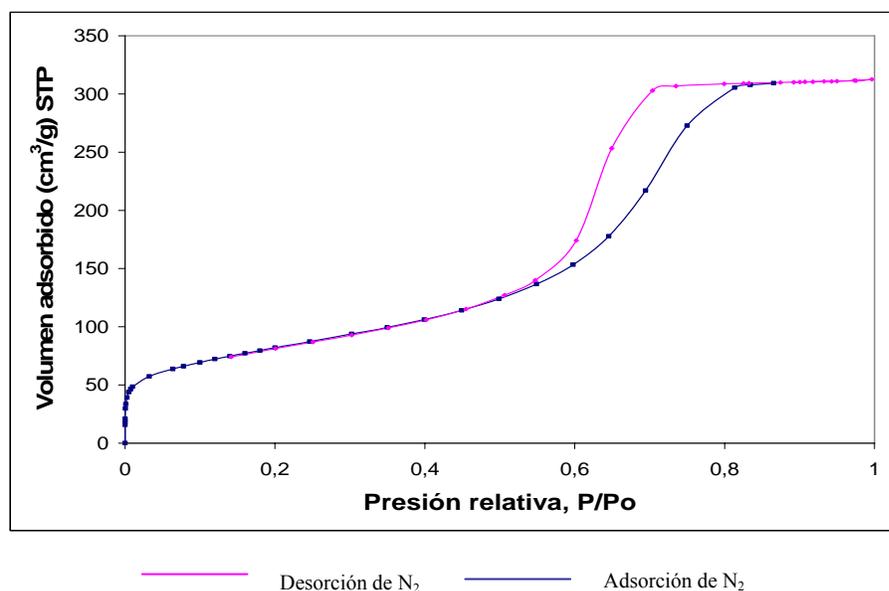


Figura 18. Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  sobre la alúmina comercial a  $T = (-196^\circ\text{C})$ .

La isoterma de adsorción-desorción para la alúmina comercial, presenta un comportamiento similar a las isotermas tipo IV con histéresis H2 según la clasificación IUPAC ó tipo E de acuerdo a la clasificación original de Böer, lo que

indicaría la presencia de poros interconectados con una angosta distribución de tamaño de poro. Un aspecto importante de estas isothermas es el incremento del volumen adsorbido en la región de altas presiones relativas ( $P/P_0$ ) normalmente causadas por la adsorción en los mesoporos.

Una vez analizada la muestra comercial, se procede a realizar la isoterma adsorción-desorción de  $N_2$  para la alúmina sintetizada (Figura 19).



**Figura 19. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  sobre la alúmina sintetizada a  $T = (-196^\circ\text{C})$**

Como se puede apreciar en la Figura 19, la evolución del volumen de  $N_2$  adsorbido a medida que aumenta la presión relativa ( $P/P_0$ ) del gas  $N_2$ , es muy similar al de la muestra comercial, tanto así que presenta una isoterma tipo IV, con la presencia de histéresis H2 de acuerdo a las normas IUPAC. La isoterma obtenida es característica de sólidos mesoporosos, indicando la presencia de adsorción en múltiples capas hasta que se inicia la condensación capilar, se observa que los ramales en la sección de la histéresis no son completamente verticales. Este tipo de abertura de histéresis es

característica de una estructura de poros interconectados con partes más estrechas, tal y como ha sido reportado en estudios previos <sup>[Masel, 1996]</sup>.

El área superficial específica es un parámetro importante cuando se quieren evaluar las propiedades adsorptivas de cualquier material. En la siguiente tabla se muestra el área superficial específica de la alúmina comercial y la alúmina sintetizada, parámetro que fue determinado empleando la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno.

**Tabla 3. Valores de área superficial para la alúmina comercial y la alúmina sintetizada.**

Alúmina	Área t-plot (m <sup>2</sup> /g)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)
Sintetizada	389	383
Comercial	210	222

En la Tabla 3, se muestra el área superficial determinada por los métodos BET y t-plot, como se puede observar ambos métodos indican que la alúmina comercial posee un área superficial específica comprendida entre 210 y 222 m<sup>2</sup>/g, mientras que para la alúmina sintetizada, el área superficial es mayor que la determinada para la alúmina comercial, oscilando entre 383 y 389 m<sup>2</sup>/g.

La diferencia de las áreas superficiales puede deberse a que para la alúmina sintetizada se utilizó como agente templante glucosa <sup>[Xiao, 2006]</sup>, esto corrobora lo reportado por Rodríguez y colaboradores quienes indican que cuando la alúmina presenta mayor área superficial la cohesión interparticular es menor y como se mencionó anteriormente el DRX presenta picos de menor intensidad y más anchos.

Los valores obtenidos para cada una de las alúminas estudiadas, presentan diferencias inferiores al 7 % entre los métodos empleados. Adicionalmente, estos métodos de

determinación de áreas superficiales poseen un error asociado inferior al 10%, por lo que puede decirse que estos son valores que se aproximan bastante bien al valor real del área [Gregg, 1982].

La dimensión de los poros se puede describir a través del volumen de microporo, volumen de poro y el radio de los mismos, estos valores son obtenidos empleando el método t-plot; a continuación se presenta una tabla contentiva de esta información para las alúminas de partida.

**Tabla 4. Valores de volúmenes de poro y radio de poro para las alúminas comercial y sintetizada.**

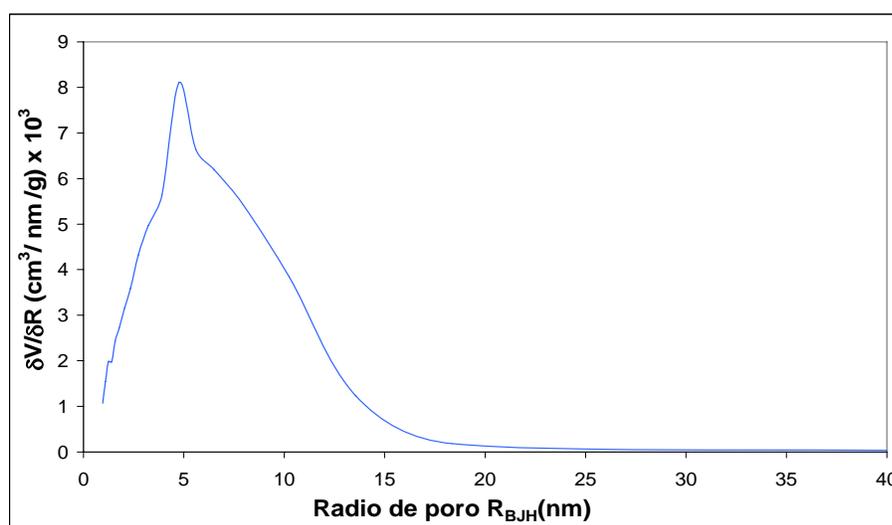
Alúmina	Volumen de microporo ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) $\times 10^4$	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) $\times 10^2$	Radio de poro ( $\text{Å}$ )
Sintetizada	330,0	48	33
Comercial	69,8	65	58

Como se observa en la Tabla 4, el volumen de microporos de la alúmina sintetizada es mayor al compararlo con el obtenido para la alúmina comercial, lo cual corrobora una vez más la mayor área superficial obtenida para la alúmina sintetizada.

El volumen de microporos cumple un rol muy relevante en la adsorción, según estudios previos [Rodrigo Silva 2005], mientras mayor sea este valor mejor será la capacidad de adsorción. Con respecto al volumen de poro este es mayor en la alúmina comercial. Este comportamiento puede deberse a que para la preparación de alúmina sintetizada se empleó como agente templante glucosa, lo que trae como consecuencia diferencias en sus estructuras internas.

De acuerdo al radio de poro obtenido se puede indicar que ambas alúminas se ubican dentro de la clasificación de los sólidos mesoporosos, de acuerdo a las normas IUPAC [Masel, 1996].

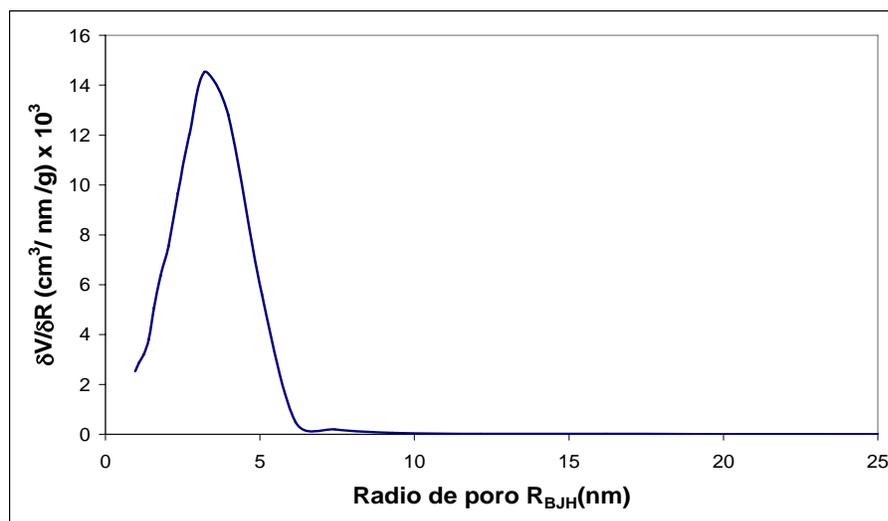
Para los sólidos estudiados se determinó la distribución de tamaños de poros mediante el método t-plot, los resultados se muestran en las figuras 20 y 21.



**Figura 20. Distribución de tamaño de poro de la alúmina comercial**

En la Figura 20, se observa que los poros de la alúmina comercial tienen una distribución con su punto máximo en un radio de poro de 5 nm, y se puede detallar que esta alúmina presenta una distribución de radios de poro comprendida entre 2 y 20 nm, lo cual indica que la alúmina comercial tiene sus poros en el rango de los mesoporos, corroborando lo encontrado en la isoterma de adsorción-desorción en la cual se observó la presencia de histéresis H2; también se puede observar que la curva se corresponde a una distribución normal sesgada, como era de esperarse según lo reportado en la bibliografía. [Gregg, 1982].

Para la alúmina sintetizada de partida la distribución de tamaño de poro y es mostrada en la Figura 21.



**Figura 21.** Distribución de tamaño de poro de la alúmina sintetizada de alta área superficial.

Se puede detallar en la Figura 21 que la tendencia de la distribución de tamaño de poro presenta una forma unimodal, uniforme y mucha más estrecha que la encontrada para la alúmina comercial; observándose que los radios de poro para esta alúmina se encuentran principalmente entre 2 nm y 6 nm, se visualiza igualmente un máximo que está centrado en 4 nm, estos valores también se encuentran en el rango de los mesoporos, y su distribución se asemeja a una distribución normal, de acuerdo a estas características, se puede inferir la presencia de un sólido con una porosidad uniforme.

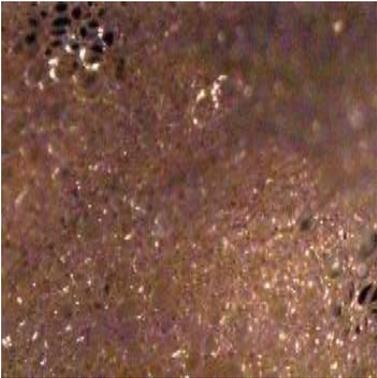
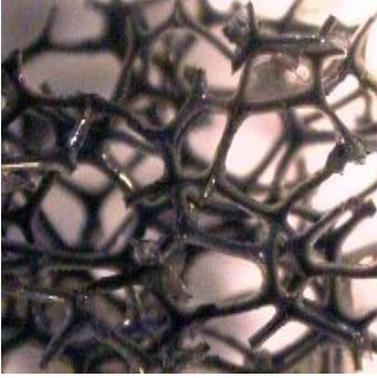
Al comparar las distribuciones presentadas, se puede detallar que la amplitud y el valor máximo alcanzado, indican que la alúmina sintetizada posee una mayor uniformidad en su estructura porosa, que puede deberse al tratamiento de radiación de microondas al cual fue sometida en su preparación y también al agente templante empleado.

#### **4.2 Caracterización estructural de las esponjas poliméricas utilizadas para la preparación de las estructuras cerámicas.**

En el presente estudio, se caracterizaron las esponjas poliméricas utilizadas, para la preparación de las estructuras cerámicas, ello permitirá interpretar su comportamiento y posible efecto en la preparación de la esponja de alúmina. Para esto se definieron sus características morfológicas, su comportamiento con la temperatura y finalmente se analizaron químicamente.

La morfología de las esponjas se puede apreciar a través de la cantidad de poros presentes por una cierta unidad de área, en este sentido, se evaluó para cada una de las esponjas utilizadas (amarillas, rosadas y negras) el número de poros por pulgadas cuadradas (ppi), resultados que se presentan en la tabla 5.

**Tabla 5: Morfología de las esponjas poliméricas**

<b>Color observado</b>	<b>Poros por pulgada cuadrada (ppi)</b>	<b>Imagen obtenida mediante microscópica óptica</b>
Amarillo	122	
Rosado	26	
Negro	5	

Como se puede apreciar en la Tabla 5, las esponjas presentan el siguiente orden en el número de celdas por pulgada cuadrada (ppi): amarilla> rosada> negra. Esta morfología puede tener efectos en las propiedades de la resistencia mecánica y las características estructurales de los materiales que se van a preparar, tomando en cuenta que el cubrimiento se lleva a cabo en los poros abiertos de las esponjas.

En la tabla también se observa que la esponja amarilla presenta una estructura más compacta y que los poros forman canales, esta morfología no se observa en la esponja rosada que posee poros cerrados semejantes a burbujas, por su parte, la esponja negra presenta una forma de malla con canales más abiertos que las otras esponjas estudiadas.

Para determinar la composición del material polimérico empleado en la preparación de las estructuras cerámicas, se realizó una espectroscopía infrarrojo a cada una de las esponjas antes descritas, ello permitirá determinar de manera cualitativa los grupos funcionales presentes en esos materiales. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

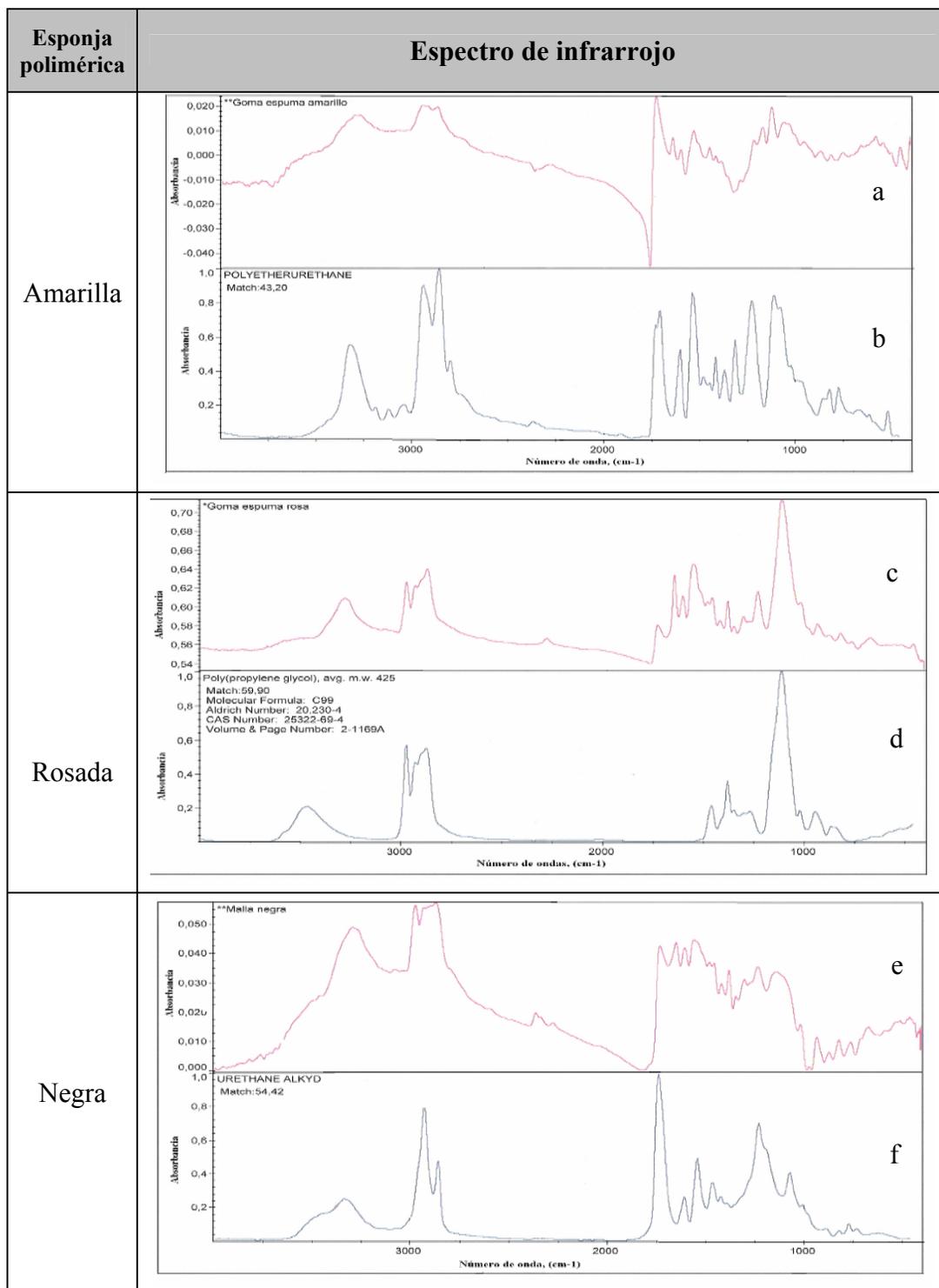


Figura 22. Espectro de infrarrojo del material polimérico empleado para la preparación de las esponjas cerámicas.

Como se puede observar en la Figura 22, las esponjas empleadas en este estudio presentan señales características de grupos funcionales presentes en polímeros conocidos. La esponja amarilla (IR a) esta constituida por polieteruretano de acuerdo a la referencia mostrada (IR b), esto se verifica al comparar las bandas características que se presentan en ciertas regiones, al analizar la esponja rosada (IR c) se puede determinar que esta constituida por polipropileno (IR d) y por ultimo la esponja negra (IR e), presenta un espectro similar al del alquil uretano (IR f).

Es importante mencionar que existen desplazamientos de las señales características y variación de las intensidades de los espectros de infrarrojo de los materiales poliméricos respecto a las referencias, esto se debe a que en la preparación industrial de las esponjas intervienen una serie de aditivos que pueden alterar la química del material, como por ejemplo los colorantes y retardantes de la combustión.

Se considera pertinente y adecuado conocer el comportamiento de estos materiales a medida que se aumenta la temperatura. En este sentido, se realizó un estudio termogravimétrico (TGA) sobre cada una de las esponjas utilizadas, el mismo, permite visualizar de que manera se descompone cada una de ellas a medida que aumenta la temperatura. En las figuras 23, 24 y 25 se observan las variaciones de pérdida de masa a medida que aumenta la temperatura para las esponjas amarilla, rosada y negra respectivamente.

Las condiciones bajo las cuales fueron tratadas las diferentes muestras se mantuvieron constantes, estas fueron: velocidad de calentamiento de 10°C/min y un flujo de aire de 100 mL/min.

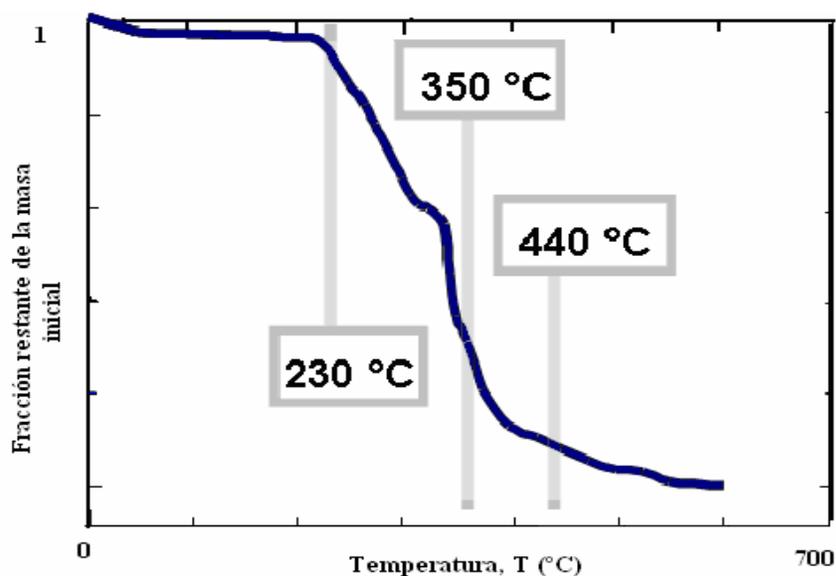
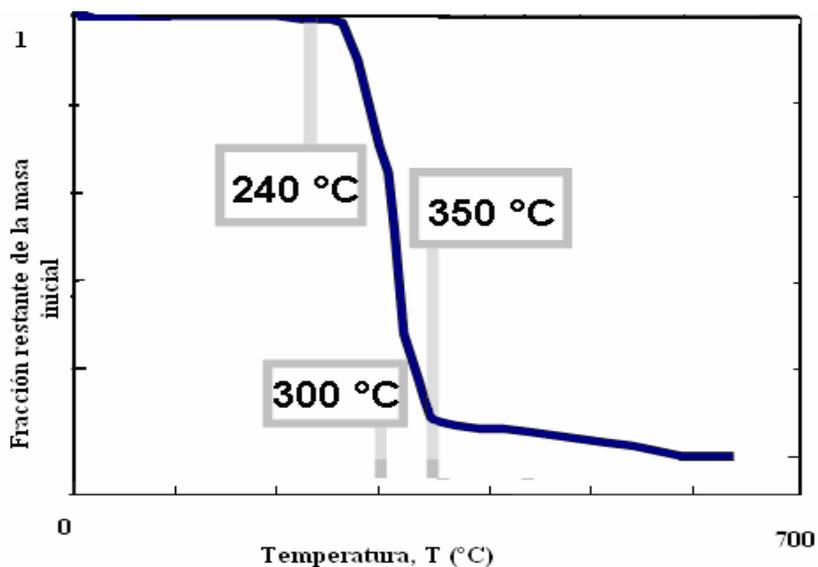


Figura 23. Estudio termogravimétrico de la esponja amarilla.

Se puede apreciar en la Figura 23 que el material constituyente de la esponja amarilla es bastante estable hasta aproximadamente 230 °C, temperatura a partir de la cual se produce una pérdida de masa prácticamente lineal con el aumento de la temperatura hasta alcanzar los 400 °C, a esta temperatura el material ha perdido aproximadamente 85% de la masa total. Igualmente se observa que a partir de 400 °C, el proceso de descomposición se efectúa lentamente, alcanzándose la pérdida total del material a 600 °C.

A continuación se presenta el estudio termogravimétrico de la esponja rosada, bajo las condiciones antes descritas.



**Figura 24. Estudio termogravimétrico de la esponja rosada**

Se puede apreciar en la Figura 24 que el material polimérico que constituye la esponja rosada es estable hasta aproximadamente 240 °C, a partir de esta temperatura se produce una disminución de la masa que es prácticamente lineal con el aumento de la temperatura hasta alcanzar los 350 °C, a esta temperatura el material ha perdido aproximadamente 90% de la masa total. Igualmente se observa que luego de alcanzar la temperatura de 350 °C, el proceso de descomposición se efectúa lentamente, alcanzándose la pérdida total del material a 650 °C

En la figura que se presenta a continuación se observará el estudio termogravimétrico realizado a la esponja negra, aplicando las mismas condiciones de las esponjas antes mencionadas.

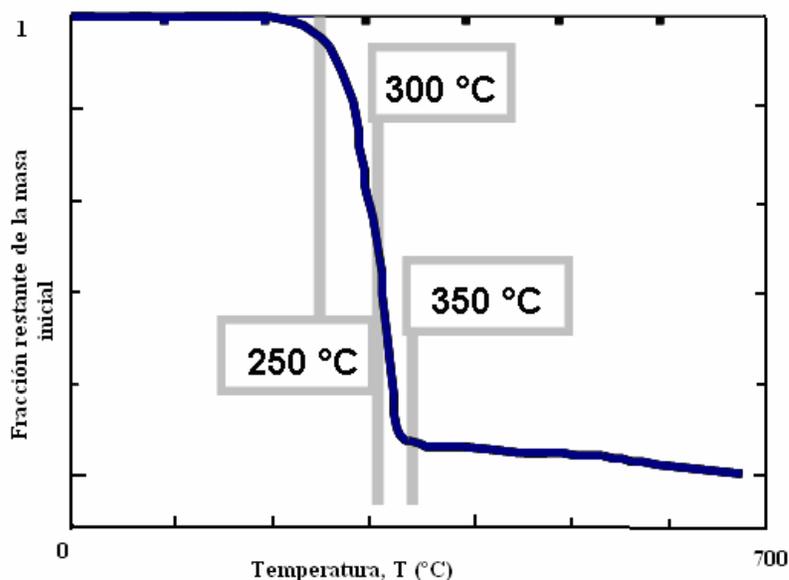


Figura 25. Estudio termogravimétrico de la esponja negra.

Se puede apreciar en la Figura 25 que el material polimérico que constituye la esponja negra comienza a desprender su masa aproximadamente a 220 °C, a partir de esta temperatura se produce una disminución de la masa que es prácticamente lineal con el aumento de la temperatura hasta alcanzar los 250 °C, a esta temperatura el material ha perdido aproximadamente 90% de la masa total. Luego de alcanzar una temperatura de 350 °C temperatura la descomposición se efectúa lentamente, alcanzándose la pérdida total del material a 700 °C

Al comparar los TGA de las distintas esponjas se puede observar que los comportamientos de las esponjas rosada y negra son muy similares, presentándose una descomposición severamente rápida lo que pudiera ocasionar problemas al momento de preparar las estructuras de alúmina, el rango donde estas esponjas desprenden la mayor cantidad de masa es aproximadamente de 100°C, mientras el rango de la esponja amarilla es de 200°C, también se puede destacar como diferencia que esta última presenta desprendimiento de masa inclusive a bajas temperaturas, este

hecho puede deberse a ciertos aditivos comúnmente añadidos en la preparación de estos materiales.

La velocidad de descomposición de la esponja polimérica es importante al momento de preparar las estructuras cerámicas por impregnación, se debe tomar en cuenta que en la etapa de calcinación una velocidad lenta será favorable para evitar el colapso de las estructuras, debido a que el desprendimiento de material de forma menos brusca no ocasionara efectos considerables sobre las estructuras internas.

#### **4.3 Caracterización del lodo utilizado para impregnar las esponjas poliméricas.**

Para la impregnación de las esponjas poliméricas se utilizó un lodo de gamma alúmina, preparado con la alúmina comercial y la sintetizada..

El lodo para la impregnación de las esponjas poliméricas preparado fue caracterizado y en la siguiente tabla se muestran la densidad, viscosidad y pH de las suspensiones empleadas.

**Tabla 6 Propiedades de los lodos de gamma alúmina empleada.**

<b>Suspensión de alúmina</b>	<b>Densidad (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Viscosidad dinámica (Pa·s) x 10<sup>3</sup></b>	<b>pH</b>
En medio ácido.	1303	6,4	3,5
Con fructosa.	1335	20,0	8,2
En medio ácido con adición de bohemia.	1328	12,2	3,5

Se puede apreciar en Tabla 6, que la adición de bohemia y fructosa a la suspensión incrementa la viscosidad, este parámetro juega un rol relevante en el colapso de las estructuras, se puede indicar que los valores obtenidos se encuentran en los rangos óptimos de acuerdo a lo reportado en la bibliografía [Vasso, 1992].

Las densidades de las suspensiones son similares, presentándose diferencias entre ellas menores al 3%, de tal forma que se puede indicar que esta propiedad no tendrá un efecto significativo sobre las características de las estructuras producidas.

Los valores de pH obtenidos se ajustan a los reportados en la bibliografía, para el caso de las suspensiones ácidas [Vasso, 1992], el pH óptimo se encuentra entre 3,5 y 3,8, en este rango de pH se puede obtener una dispersión con alto contenido de sólidos y baja viscosidad.

El pH del lodo en presencia de fructosa y sin la adición de ácidos o bases, de acuerdo a lo reportado en estudios anteriores [Jong, 1999], debe ser 8,9, a este valor de pH las partículas de alúmina presentan fuerzas de repulsión electrostáticas débiles, la suspensión preparada para la impregnación del material polimérico presentó una disminución de 8% del valor de pH indicado en la bibliografía.

El espesor de la capa de cubrimiento sobre las esponjas cerámicas depende de la viscosidad de la suspensión, de tal forma que si esta propiedad es mayor, la capa tendrá un grosor superior.

Una capa de mayor espesor es desfavorable, debido a que el agua del lodo en la etapa de secado, realizará un recorrido mas largo produciendo mayores fracturas.

#### 4.4 Caracterización de las esponjas cerámicas preparadas.

##### 4.4.1 Estudios previos para la obtención de las estructuras cerámicas.

Inicialmente se realizaron una serie de análisis cualitativos a fin de obtener las estructuras cerámicas a emplear en la remoción de fenol, esta experiencia se basó en observar la resistencia mecánica y la porosidad de las estructuras. En la siguiente tabla se presentan las características de cada una de las estructuras preparadas.

**Tabla 7. Características de las estructuras cerámicas para el lodo ácido**

Tratamiento de secado	Tiempo de secado y ciclos	Capas	Esponja	Resistencia mecánica	Porosidad	Observaciones
ESTUFA 100°C	40 min	5	Amarilla	Buena	Buena	
			Rosada	regular	Regular	La estructura se observa obstruida
			Negra	Deficiente	Regular	No se mantiene firme
MICROONDAS POTENCIA: 100%	30 s x1 ciclo	3	Amarilla	Deficiente	Deficiente	
			Rosada	Deficiente	Buena	La estructura interna no se mantiene firme
			Negra	Deficiente	Buena	no se mantuvo firme
MICROONDAS POTENCIA: 50%	30 s x2 ciclos	5	Amarilla	Buena	Buena	
			Rosada	regular	Buena	la estructura interna no se mantiene firme
			Negra	Buena	Buena	
MICROONDAS POTENCIA: 100%	30 s x1 ciclo	3	Amarilla	Deficiente	Regular	muy buena porosidad
			Rosada	Deficiente	Deficiente	se observa que la estructura interna no se mantiene firme
			Negra	Regular	Deficiente	
SECADOR DE CABELLO + MICROONDAS POTENCIA:50%	30 s x2 ciclo	3	Amarilla	Deficiente	Buena	se formó una capa externa y el interior fue poco firme
			Rosada	Buena	Regular	La estructura interna no se mantiene firme
			Negra	Deficiente	Regular	La estructura se observa obstruida

En la Tabla 7 se observa que las esponjas cerámicas que ofrecieron las mejores ventajas desde el punto de vista de resistencia mecánica y porosidad fueron las siguientes: las preparadas a partir de la esponja amarilla con calentamiento convencional a 100°C y con irradiación de microondas a potencia de 50% con 2 ciclos de 30 s cada uno. Las demás estructuras no se mantuvieron firmes o se observaron obstruidas con muy poca porosidad.

Al igual que en el caso anterior, se realizaron pruebas donde se cambió el medio de la suspensión para la impregnación, aquí se empleó fructosa para aumentar la estabilidad de la suspensión, los resultados de estas estructuras se presentan a continuación:

**Tabla 8. Características de las estructuras cerámicas para el lodo con fructosa.**

Tratamiento de secado	Tiempo de secado y ciclos	Capas	Esponja	Resistencia mecánica	Porosidad	Observaciones
MICROONDAS POTENCIA: 100%	30 s x1 ciclo	3	Amarilla	Deficiente	Buena	no se mantuvo firme
			Rosada	Deficiente	Deficiente	
			Negra	Deficiente	Deficiente	
ESTUFA 100°C	40 min	5	Amarilla	buena	Buena	
			Rosada	Regular	Buena	La estructura interna no se mantiene firme
			Negra	Deficiente	Deficiente	
MICROONDAS POTENCIA: 50%	30 s x2 ciclo	5	Amarilla	Buena	Buena	
			Rosada	Deficiente	Deficiente	
			Negra	Deficiente	Deficiente	

Los resultados presentados en la Tabla 8 indican que las mejores propiedades se obtienen empleando las esponjas amarillas con tratamiento de secado en estufa y

tratamiento de secado en microondas a 50% de la potencia máxima, las demás estructuras realizadas no se mantienen firmes después de la calcinación.

El comportamiento de las estructuras cerámicas depende de los siguientes factores: la velocidad de descomposición del material polimérico que se empleó como base para la preparación de las estructuras, el método de secado empleado, las propiedades de las suspensiones de impregnación y el número de capas de cubrimiento. Al comparar las estructuras con diferente cantidad de capas de cubrimiento se observó que las que poseían menos de cinco capas colapsaban.

Estas pruebas permiten descartar las estructuras que no cumplen con las condiciones de resistencia y porosidad que se requieren para el uso en el tratamiento de aguas contaminadas.

#### ***4.4.2 Caracterización estructural.***

En la Tabla 9 se presenta la resistencia mecánica que posee cada una de las esponjas cerámicas preparadas, también se presenta el método de calentamiento a la cual fue sometida cada una de las estructuras, este se llevó a cabo por dos medios: calentamiento convencional en una estufa a una temperatura de 100 °C y por irradiación de microondas a una potencia de 50%.

**Tabla 9 Resistencia mecánica de las estructuras cerámicas**

<b>Lodo de impregnación</b>	<b>Alúmina inicial</b>	<b>Medio de calentamiento</b>	<b>Resistencia mecánica (kPa)</b>
Con fructosa	$\gamma$ -alúmina	Estufa	21,62
Con fructosa y bohemita	$\gamma$ -alúmina	Microondas 50%	33,70
Ácida	$\gamma$ -alúmina	Microondas 50%	52,61
Ácida	$\gamma$ -alúmina	Estufa	103,22
Con fructosa y bohemita	$\gamma$ -alúmina	Estufa	113,52
Ácida con bohemita	$\gamma$ -alúmina	Estufa	224,30

Como se puede notar en la Tabla 9, el efecto del tratamiento de secado así como la composición del lodo de impregnación tienen mucha relación con la resistencia mecánica de las estructuras cerámicas, las esponjas secadas en microondas poseen una resistencia mecánica menor que las tratadas convencionalmente.

En el caso específico de la estructura impregnada con un lodo ácido la resistencia mecánica en las esponjas cerámicas con tratamiento convencional es 49% mayor en comparación con la tratada en microondas.

La diferencia en la resistencia mecánica al comparar los métodos de secado, se debe a que el calentamiento en estufa es más lento lo cual le permite a las moléculas que constituyen el lodo de impregnación reordenarse de una manera más uniforme a medida que ocurre el desprendimiento del agua, esto no ocurre con la irradiación en microondas donde la etapa de secado es violenta y ocasiona rompimiento en las estructuras internas.

También se observa que la resistencia mecánica es mayor en la estructura preparada con la adición de 16% de bohemita en la suspensión inicial de alúmina, presentándose un incremento del 54% con respecto a la estructura ácida con calentamiento en estufa, esto puede deberse a la obstrucción de los poros, que trae como consecuencia la producción una estructura mas compacta pero con inconvenientes en cuanto a su porosidad y resistencia al flujo.

Un comportamiento similar se presenta en las esponjas cerámicas preparadas en un lodo con fructosa, es decir aquel donde se sustituye el ácido clorhídrico por fructosa en la suspensión de alúmina, aquí la estructura cerámica que posee bohemita es secada en estufa y en microondas y se nota un incremento en la resistencia mecánica del 70%, de igual forma, al comparar las esponjas preparadas con presencia de bohemita y en ausencia de la misma se observa un aumento en la resistencia mecánica del 80%.

En la calcinación de las esponjas impregnadas con la suspensión con fructosa se presenta la descomposición de la fructosa, lo que tiene como consecuencia el aumento de las fracturas en el material y la disminución de la resistencia mecánica.

Estos valores de resistencia mecánica no son particularmente altos al compararlos con los reportados por Yong y colaboradores [2002], quienes obtuvieron materiales cerámicos con una resistencia de 1,3 MPa y un área superficial de 3,6 m<sup>2</sup>/g, sin embargo, se debe tener en cuenta que las esponjas cerámicas preparadas en este trabajo especial de grado son calcinadas a bajas temperaturas, con el fin de conservar la fase gamma de la alúmina, para su empleo en la filtración de corrientes líquidas a bajas presiones, por lo tanto, se puede considerar que las resistencias mecánicas mostradas pueden ser apropiadas para esta función.

De acuerdo con la Tabla 9, las estructuras cerámicas que cumplen con los requerimientos de resistencia mecánica y porosidad para el uso previsto son:

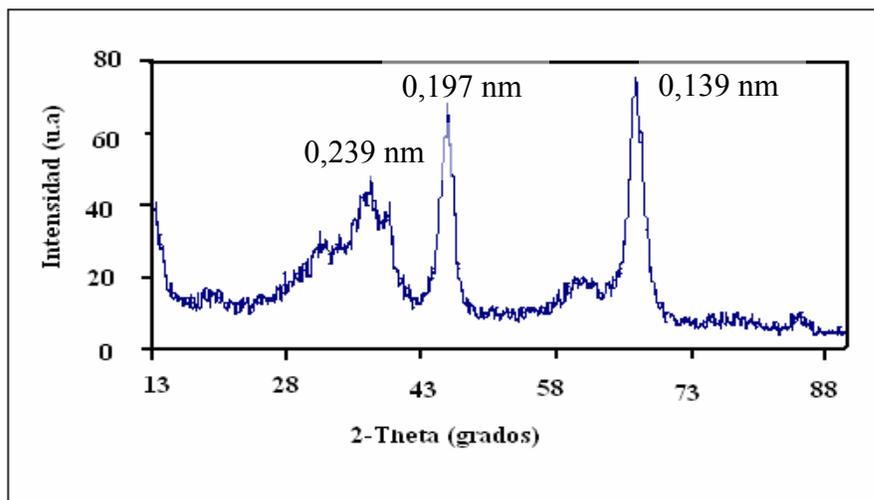
- La preparada en medio ácido con calentamiento en microondas.
- En medio ácido con calentamiento en estufa.
- En medio ácido con adición de bohemia y secado en estufa.
- Esponja cerámica preparada en medio con fructosa y secado en estufa.

Todas estas estructuras fueron obtenidas empleando la esponja polimérica amarilla.

#### ***4.4.3 Caracterización morfológica y textural.***

La aplicación de las esponjas cerámicas preparadas depende de su morfología y sus propiedades texturales, a través del estudio de difracción se puede determinar si poseen la misma estructura cristalina del material de partida.

Se presenta a continuación el difractograma de rayos X (Figura 26) de la estructura cerámica preparada a partir de una esponja amarilla en una suspensión ácida de alúmina comercial con secado en microondas.

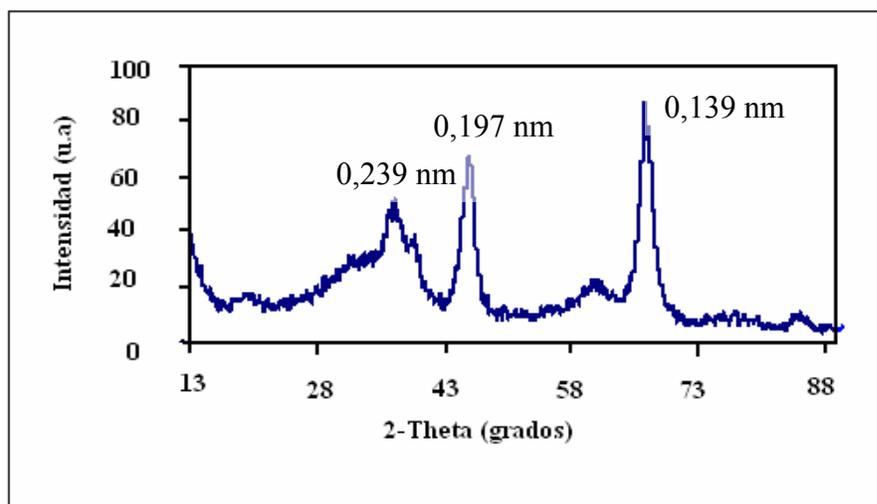


**Figura 26.** Difractograma de la esponja cerámica preparada con una suspensión de  $\gamma$ -alúmina comercial en medio ácido con calentamiento en microondas, fuente  $\text{CuK}\alpha$ .

Como se puede observar en la figura anterior la irradiación de microondas realizada para el secado de la esponja cerámica no altera la fase de la alúmina que se empleó como base, en el difractograma se evidencia la presencia de los tres picos principales característicos de la gamma alúmina de partida. Estas señales se presentan a 38, 45 y 67°.

Se puede observar en la Figura 26, que las señales son menos intensas que las encontradas en el DRX de la alúmina de partida, esto puede deberse a la temperatura a la cual fue calcinada la esponja, ya que los tratamientos térmicos pueden afectar significativamente la cristalinidad de los sólidos y por ende las señales de los difractogramas de rayos X.

A continuación, se presenta el difractograma de rayos X realizado a una esponja cerámica preparada por impregnación de una esponja de 122 ppi. en una suspensión ácida de gamma alúmina comercial empleando un tratamiento de secado en estufa.

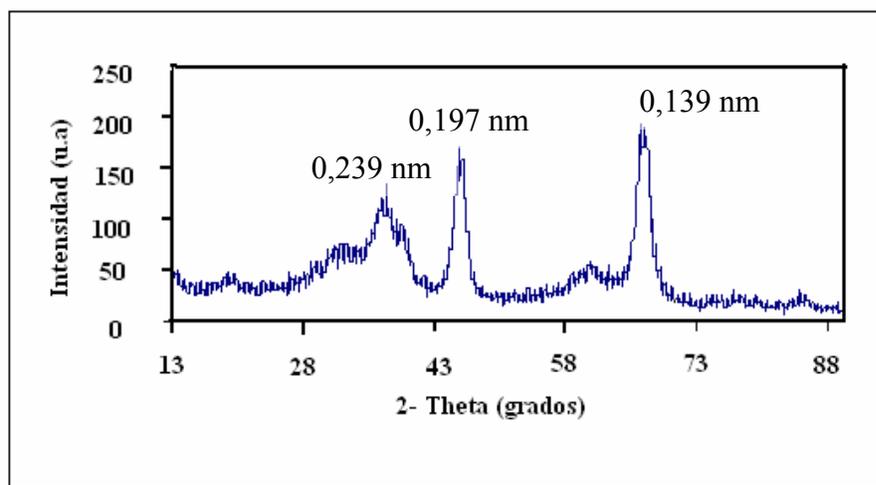


**Figura 27. Difractograma de la esponja cerámica preparada con una suspensión de  $\gamma$ -alúmina comercial en medio ácido con calentamiento en estufa, fuente  $\text{CuK}\alpha$ .**

Al igual que en el caso anterior (Figura 26), el difractograma de la esponja de alúmina secada en estufa preparada con un lodo de medio ácido, muestra los picos característicos de la alúmina inicial ( $\gamma$ -alúmina), esta figura indica que independientemente del tratamiento de calentamiento que se emplee la alúmina se mantiene en la fase gamma.

En cuanto a la intensidad de los picos se puede indicar que son menores que los presentados por la alúmina de partida, sin embargo, en este difractograma se observan señales más intensas que las obtenidas en el DRX de las esponjas cerámicas preparadas en medio ácido y secadas en microondas, este hecho se puede deber al control de la temperatura de la mufla al momento de la calcinación de las estructuras, ya que pequeñas variaciones en la temperatura de calcinado tienen consecuencias en la cristalinidad y por ende en la intensidad de los picos.

Seguidamente, se muestra el difractograma de la esponja cerámica preparada por impregnación de una esponja amarilla en una suspensión ácida de gamma alúmina comercial y bohemita al 16 % empleando secado en estufa y calcinación a 600°C.



**Figura 28.** Difractograma de la esponja cerámica preparada con una suspensión de  $\gamma$ -alúmina comercial en medio ácido, adición de bohemita y secado en estufa, fuente  $\text{CuK}\alpha$ .

La esponja preparada por impregnación con la suspensión que posee bohemita muestra un difractograma similar al de la alúmina comercial presentado previamente, esto indica que la adición de bohemita no altera la fase de la alúmina, dando como resultado una esponja cerámica que contiene  $\gamma$ -alúmina como se verifica en la Figura 28.

La intensidad de las señales presentes en la Figura 28 es mayor que las presentadas en las figuras anteriores, esto se puede atribuir a que la bohemita a  $600^\circ\text{C}$  (temperatura de calcinación) se transforma en alúmina en fase gamma, y por lo tanto no se ve afectada por los tratamientos empleados, por el contrario le confiere mayor intensidad a los picos característicos de la fase gamma.

En la Figura 29 se presenta el difractograma de la estructura cerámica preparada por impregnación de una esponja de 122 ppi. en una suspensión con fructosa y gamma alúmina empleando secado en estufa y calcinación a  $600^\circ\text{C}$ .

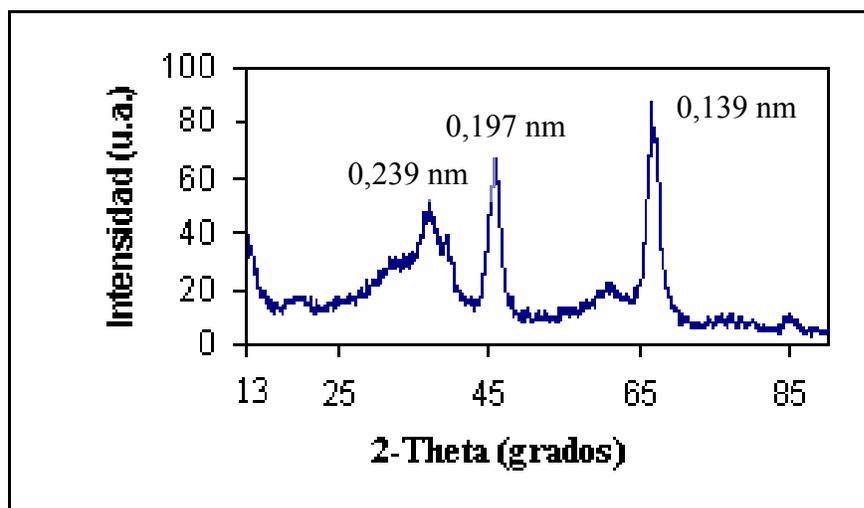


Figura 29. Difractograma de la esponja cerámica preparada con una suspensión de  $\gamma$ -alúmina comercial en medio con fructosa y secado en estufa, fuente  $\text{CuK}\alpha$ .

Al igual que en las figuras anteriores la estructura cerámica impregnada con un lodo con fructosa muestra la presencia de la alúmina en la fase gamma. Las señales características se presentan a 37, 46 y 68 °, estos valores corresponden a los picos registrados en la alúmina de partida como se indicó anteriormente, por lo cual se puede concluir que se mantiene la fase de la alúmina comercial.

También se observa en la Figura 29 que las señales principales tienen un comportamiento similar al de las esponjas cerámicas preparadas en un medio ácido y con calentamiento en estufa, lo cual permite concluir que el medio ácido y el medio con fructosa no alteran la fase cristalina de la alúmina, siendo el factor que más afecta la intensidad de los picos la temperatura de calcinación y la posible presencia de compuestos amorfos en las muestras.

Una vez verificado que las esponjas cerámicas preparadas están constituida por alúmina en la fase gamma, es necesario realizar una caracterización de las propiedades superficiales de las mismas.

La información que se muestra en la tabla siguiente presenta los datos correspondientes al área superficial, el volumen de poro obtenido por la isoterma de fisisorción de N<sub>2</sub> a una presión relativa de 0,99 y una temperatura de 77,35 K, el volumen de microporo y el radio medio de poro.

**Tabla 10. Caracterización de las esponjas cerámicas preparadas con alúmina comercial a través de la adsorción-desorción de nitrógeno.**

Lodo	MS	CC	A (m <sup>2</sup> /g) t-plot	A (m <sup>2</sup> /g) BET	Vmp (cm <sup>3</sup> /g) t-plot x10 <sup>4</sup>	Vp (cm <sup>3</sup> /g) SP	R (Å)
*_	-	-	210	222	69,8	0,65	58
Ácido	SE	5	218	234	55,39	0,71	61
Ácido + bohemita	SE	5	180	182	19,34	0,71	61
Ácido	MW	5	196	195	11,39	0,54	55
Fructosa	SE	5	182	190	18,87	0,56	59

Donde:

MS: Método de secado.  
SE: Secado en estufa.

CC: Capas de cubrimiento.  
MW: Secado en microondas.

\*: Alúmina comercial

La Tabla 10 recopila los resultados de la caracterización textural y estructural de los sólidos preparados. Se observa que los sólidos preparados poseen altas áreas con una pérdida menor al 14% con respecto a la alúmina empleada en el lodo de impregnación.

La esponja cerámica preparada en medio ácido y secada en estufa no presenta diferencia significativa en cuanto a su área y su volumen de microporo, esto indica que los tratamientos aplicados no generaron cambios en la superficie de las esponjas con respecto a la alúmina de partida.

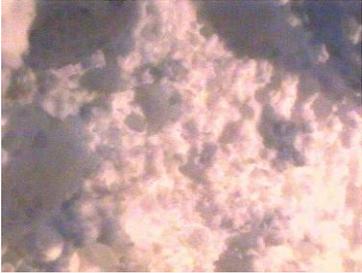
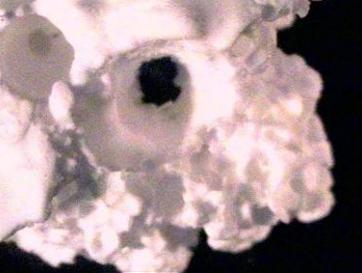
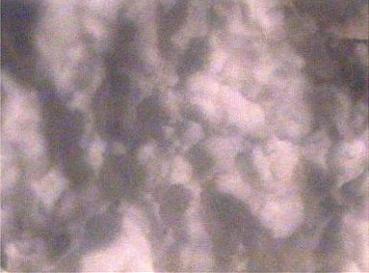
Las esponjas cerámicas preparadas con la alúmina comercial sometida a radiación en el microondas, sufrieron una disminución del volumen de microporos, esto se puede deber a la irradiación por parte de las microondas, que generan una evaporación súbita del agua contenida, produciendo como consecuencia que las estructuras se fracturen disminuyendo su volumen microporoso.

Para el caso de la adición de fructosa y de bohemita tiene como consecuencia la disminución del volumen de microporo y del área superficial, este hecho puede atribuirse a que los aditivos antes mencionados, ocupan parte de los microporos disminuyendo su volumen.

Estos sólidos se caracterizan por tener un volumen de microporo bajo y las proporciones de radio medio de poro los ubican en materiales mesoporosos, de acuerdo a las normas IUPAC [Masel, 1996].

Una vez realizada la caracterización textural de las estructuras, es importante estudiar la morfología de las estructuras cerámicas, para ello se realizaron microscopías ópticas, la Tabla 11 presenta las microscopías ópticas de las esponjas cerámicas preparadas en el presente estudio.

**Tabla 11: Microscopías ópticas de las esponjas cerámicas preparadas.**

MUESTRA	RESOLUCIÓN	RESOLUCIÓN
<p><b>ESPONJA AMARILLA, LODO ÁCIDO, SECADA EN MICROONDAS 50%</b></p>	<p>3x</p> 	<p>8x</p> 
<p><b>ESPONJA AMARILLA, LODO ÁCIDO, SECADA EN ESTUFA</b></p>	<p>4x</p> 	<p>6x</p> 
<p><b>ESPONJA AMARILLA, LODO CON FRUCTOSA, SECADA EN ESTUFA</b></p>	<p>4x</p> 	<p>8x</p> 
<p><b>ESPONJA AMARILLA, LODO ÁCIDO + BOHEMITA, SECADA EN ESTUFA</b></p>	<p>4x</p> 	<p>4x</p> 

Se puede detallar que la estructura cerámica preparada a partir de una esponja amarilla impregnada en un lodo ácido y secada en microondas, presenta una superficie con poros claramente abiertos que forman canales interconectados, lo que le aporta beneficios en cuanto a la resistencia al flujo y a un mejor contacto con la superficie, también se observa el rompimiento de ciertos poros debido a la irradiación.

La esponja de alúmina preparada a partir de la esponja polimérica amarilla con calentamiento en estufa posee una superficie porosa con presencia de poros cerrados, al observar las esponjas cerámicas por ambos métodos de secado se puede detallar que las dos estructuras presentan regularidad en su superficie.

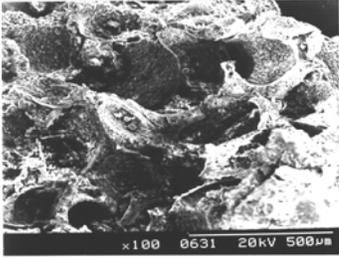
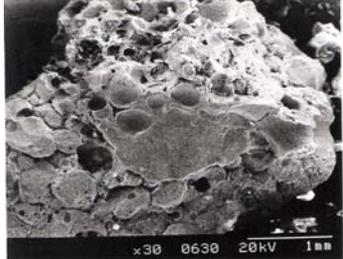
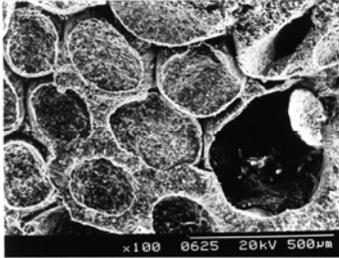
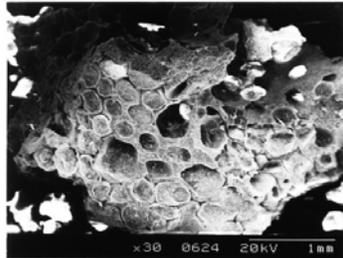
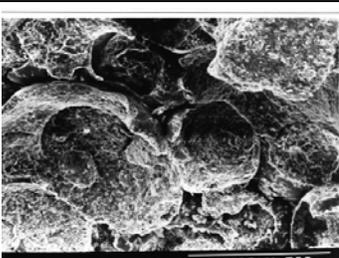
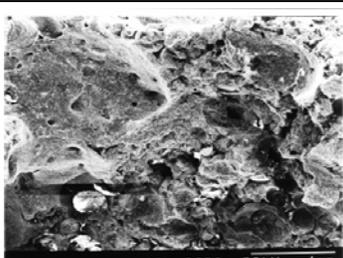
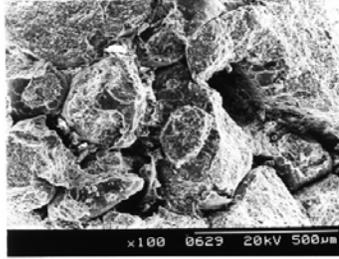
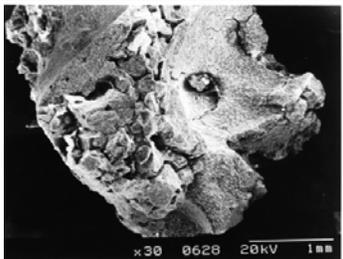
En las microscopías de la esponja cerámica preparada a partir de una suspensión preparada con fructosa y gamma alúmina con secado en estufa, se observa que presenta sectores de la superficie con poros regulares y muestra otros sectores con paredes lisas, por otra parte, se evidencia la presencia de canales que permiten el flujo a través de ella.

La adición de bohemita ofrece como resultado la obstrucción de los poros de la esponja y la mayor irregularidad de la superficie de la misma, esta obstrucción se puede confirmar por la mayor resistencia mecánica obtenida, que como se mencionó anteriormente se debía a una estructura más compacta, también se verifica por su menor volumen de microporo. Esto trae como consecuencia inconvenientes al momento de buscar el contacto óptimo entre la esponja de alúmina y un fluido.

Se debe acotar la presencia de un canal en las microscopías de la estructura secada en estufa, esto es causado por lo irregular de los poros de la esponja amarilla y se debe tener en cuenta que en la mayoría de las esponjas cerámicas preparadas se mostraban canales de este tipo.

Una vez realizada las microscopías ópticas, para observar las estructuras con un mayor detalle se presentan a continuación las microscopías electrónicas de barrido (SEM) realizadas a las esponjas cerámicas obtenidas.

**Tabla 12. Micrografías electrónicas de barrido de las estructuras cerámicas.**

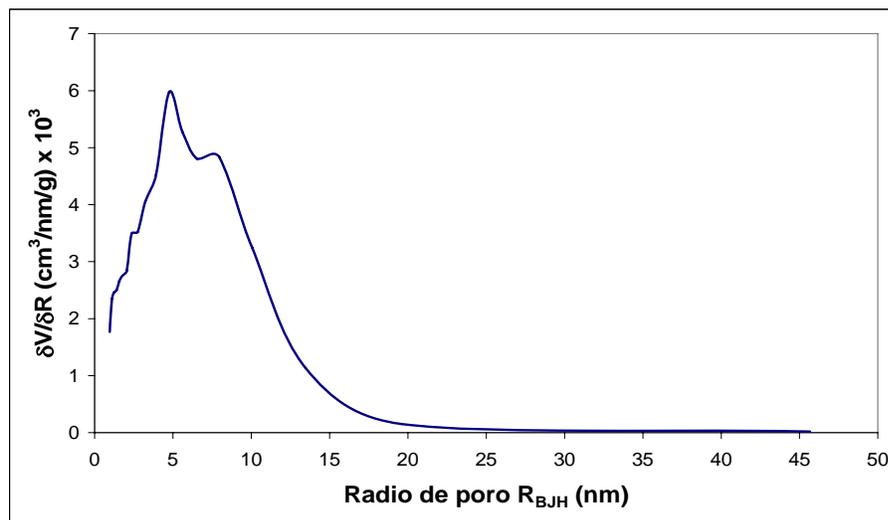
Muestra	Reg X 100	Resolución X 30
<p><b>ESPONJA AMARILLA, LODO ÁCIDO, SECADA EN MICROONDAS 50% 3 CAPAS</b></p>		
<p><b>ESPONJA AMARILLA, LODO CON FRUCTOSA, SECADA EN ESTUFA 5 CAPAS</b></p>		
<p><b>ESPONJA AMARILLA, LODO ÁCIDO, SECADA EN ESTUFA 5 CAPAS</b></p>		
<p><b>ESPONJA AMARILLA, LODO ÁCIDO + BOHEMITA, SECADA EN ESTUFA 5 CAPAS</b></p>		

La Tabla 12 presenta las micrografías SEM correspondientes a las estructuras cerámicas preparadas empleando una esponja polimérica con un tamaño de poro de 122 ppi y diferentes métodos de secado. Se observan diferencias claras dependiendo del tratamiento térmico empleado para el secado. Las estructuras secadas en microondas muestran rompimiento en los poros de la esponja cerámica y se puede apreciar una textura irregular, por su parte, los materiales secados en el horno convencional muestran una morfología más regular. Esto puede deberse a que la energía aportada por la radiación de microondas es más severa y su mecanismo de secado tiene un efecto sobre las estructuras internas de los materiales cerámicos.

En la esponja de alúmina preparada a partir de un lodo con fructosa se pueden observar poros abiertos y definidos que indican posibles ventajas en su utilización. También se puede observar que las esponjas cerámicas que poseen bohemita muestra una estructura de aglomerados y amorfos, esto se debe a la presencia de sólidos con diferentes características estructurales.

#### ***4.4.4 Distribución de tamaño de poro de las estructuras.***

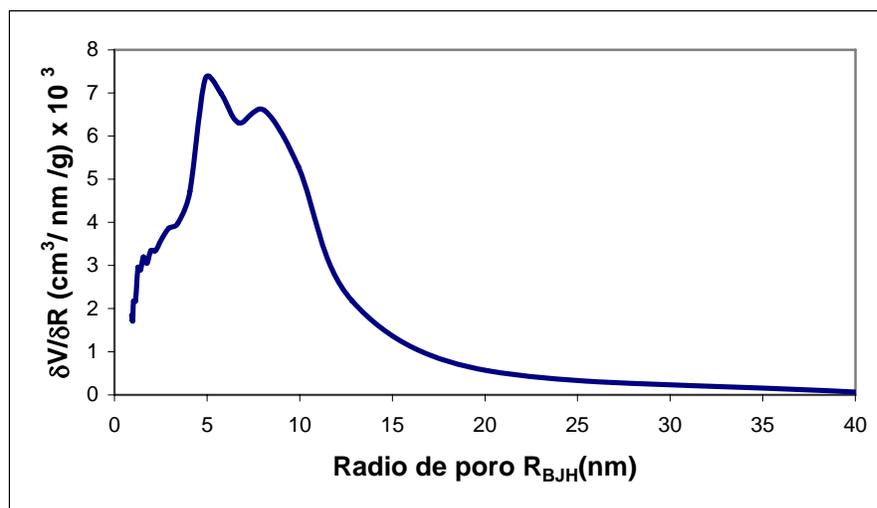
La distribución de tamaño de poro indica la uniformidad de los poros presentes en la superficie de las esponjas de alúmina estudiadas, a continuación se presenta la figura correspondiente a la estructura cerámica preparada por impregnación de una esponja de 122 ppi. en una suspensión ácida con secado en microondas.



**Figura 30. Distribución de tamaño de poro de la esponja cerámica preparada con un lodo de alúmina comercial ácido con calentamiento en microondas**

En la Figura 30, se observa que la distribución de tamaño de poro de la estructura cerámica muestra su punto máximo en 5 nm y tiene la mayoría de sus poros con radios entre 2 y 20 nm, sin embargo se puede detallar que se presenta un punto relevante alrededor de 8 nm que puede atribuirse a los tratamientos empleados durante la preparación de la estructura.

A continuación se presenta la figura correspondiente a la esponja cerámica preparada por impregnación de una esponja de 122 ppi. en una suspensión ácida con secado en estufa.

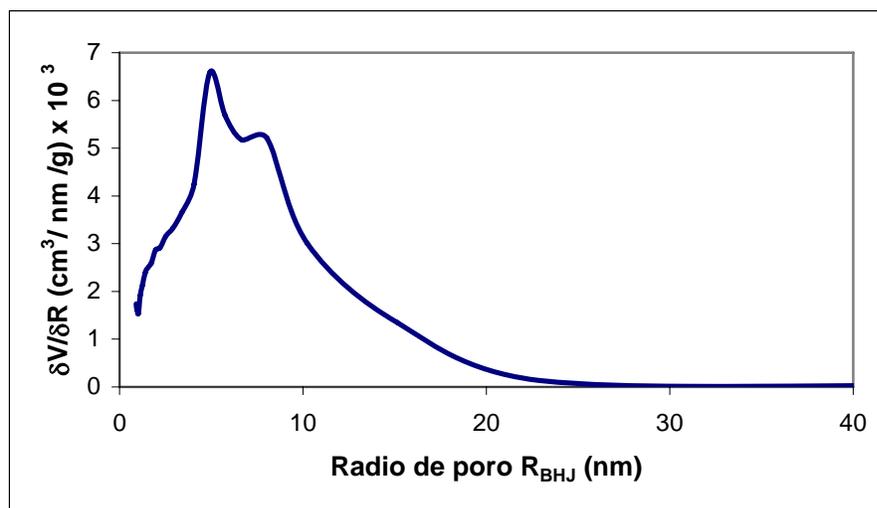


**Figura 31: Distribución de tamaño de poro de la esponja cerámica preparada con un lodo de alúmina comercial ácido con calentamiento en estufa.**

Igual que en el caso del calentamiento por microondas se puede detallar que la esponja cerámica posee una distribución con un máximo que está centrado en 5 nm igual que en la alúmina de partida, sin embargo se presenta un pico en 8 nm, como el mostrado en la estructura preparada con secado en microondas, y se observa que el rango donde se presenta la mayor cantidad de poros se amplía hasta 30 nm.

Las diferencias entre las distribuciones de las estructuras preparadas con distintos tratamientos de secado pueden deberse a los efectos que tiene sobre la porosidad la irradiación con microondas como se había evidenciado en las microscopías y en los resultados ofrecidos por el método t-plot.

En la Figura 32 se muestran los resultados correspondientes al estudio de distribución de tamaño de poro de una esponja cerámica preparada por impregnación de una esponja de 122 ppi. en una suspensión con fructosa de gamma alúmina con secado en estufa.

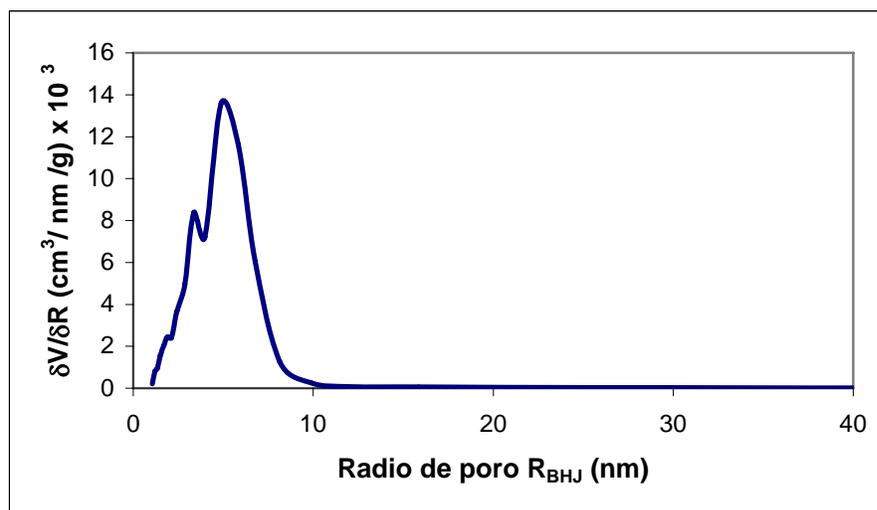


**Figura 32:** Distribución de tamaño de poro de la esponja cerámica preparada con un lodo de alúmina comercial con fructosa y secado en estufa.

Se observa que la distribución de tamaño de poro de la esponja tiene un punto máximo en 5 nm, también se presenta un pico alrededor de 8 nm y el rango donde se presenta la mayor cantidad de poros, se amplía con respecto al de la alúmina comercial hasta alcanzar 25 nm. La diferencia en este rango con respecto a la alúmina de partida puede atribuirse al secado en estufa, tomando en cuenta el comportamiento observado.

De acuerdo a lo mostrado en las distribuciones anteriores, se puede indicar que la presencia del pico centrado en 8 nm se puede atribuir a la etapa de calcinado de la esponja polimérica, donde el desprendimiento de la masa del polímero causa alteraciones en la estructura interna de los materiales cerámicos.

Seguidamente se presenta la distribución de tamaño de poro de la esponja cerámica preparada por impregnación de una esponja de 122 ppi. en una suspensión ácida de gamma alúmina y bohemita con secado en estufa.



**Figura 33:** Distribución de tamaño de poro de la esponja cerámica preparada en medio ácido, con adición de bohemita y secado en estufa.

En la Figura 33, se observa el efecto sobre el tamaño de poro de la adición de bohemita en el lodo de impregnación, como se muestra en esta figura los poros disminuyen de tamaño presentando un máximo en 6 nm y teniendo la mayoría de sus poros en radios menores a 10 nm.

Se puede indicar que la adición de bohemita afecta al tamaño de poro disminuyéndolo significativamente, esto puede deberse, como se observa en las microscopías, a que la bohemita adicionada obstruye los poros de la alúmina comercial empleada.

A partir de los resultados obtenidos se concluyó, que las estructuras preparadas con la adición de bohemita no cumplían con las condiciones necesarias para la aplicación prevista, debido a que estas presentan obstrucciones como se mencionó anteriormente, cuando se presentaron los resultados de microscopía óptica y electrónica de barrido.

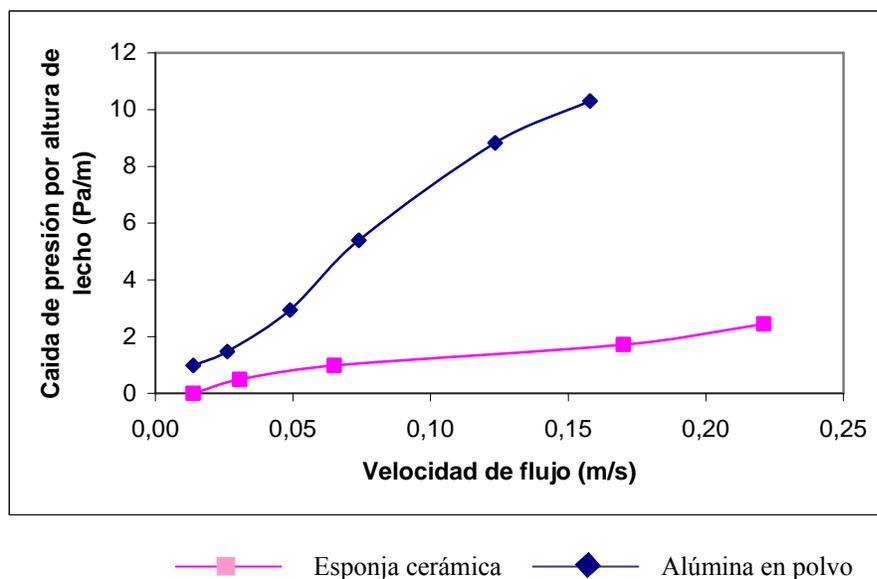
Empleando la ecuación 15 reportada por Yong y colaboradores (ANEXO N°1), se determinó el volumen vacío de las estructuras cerámicas, por presentar valores aproximadamente iguales se calculó el promedio de esta propiedad resultando en 66%, al comparar este valor con estudios previos orientados hacia la obtención de esponjas cerámicas de alta porosidad [Yong 2002] se observa que el resultado obtenido es 20 % menor, sin embargo se debe indicar que el sólido reportado en dichos estudios esta compuesto por alfa alúmina y posee un área de 3,6 m<sup>2</sup>/g. La densidad promedio de las esponjas cerámicas preparadas, fue de (450 ± 20) g/L, indicando que las estructuras obtenidas son menos densas que el agua.

Las estructuras que ofrecen las mejores cualidades para la aplicación prevista son las preparadas a partir de una esponja amarilla en un medio de impregnación ácido con secado en estufa, por ofrecer: una resistencia mecánica apropiada, estar constituidas por gamma alúmina, poseer la mayor área superficial, el mayor volumen de microporos, y presentar poros abiertos interconectados entre si. Por lo tanto los siguientes estudios se realizaron a una estructura con las características mencionadas.

#### ***4.4.5 Estudio de la caída de presión de las esponjas de alúmina.***

Una de las principales razones de estructurar la alúmina es buscar reducir la resistencia al flujo a través de ella, debido a que esto genera importantes reducciones en los costos de operación, por esta razón se realizó un estudio comparativo de la caída de presión entre una esponja cerámica y el polvo de alúmina.

Se presenta en la Figura 34, la caída de presión por altura de empaque para una esponja cerámica y un lecho fijo de polvo de alúmina a diferentes velocidades de flujo de aire.

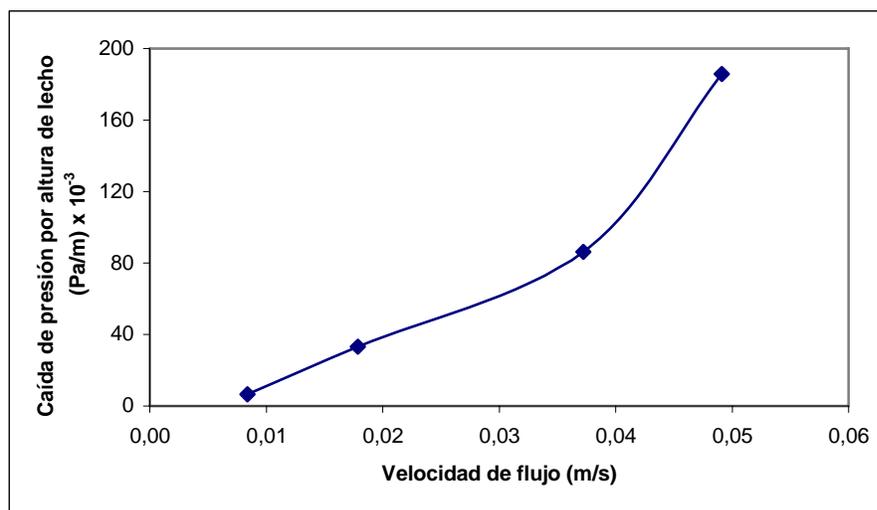


**Figura 34: Caída de presión por altura de empaque versus velocidad de flujo de aire.**

En la Figura 34 puede observarse 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 esponja cerámica ofrece una menor resistencia al flujo para el rango de caudales utilizados y su caída de presión presenta una tendencia menos pronunciada, lo que representa una ventaja al momento de evaluar los costos de operación de los sistemas.

Las diferencias son atribuibles a que las partículas de la alúmina en polvo se mantienen compactas permitiendo el paso del fluido sin separarse una de otras y por lo tanto la fracción de vacío es menor que la presentada en la esponja cerámica. Por otra parte, la estructura cerámica posee canales abiertos interconectados entre si que permiten el paso del fluido generando menores pérdidas en el sistema.

También se realizó un estudio haciendo pasar aguas por las estructuras. Los resultados obtenidos se muestran en la figura siguiente.



**Figura 35: Caída de presión por altura de empaque para la esponja de alúmina versus velocidad de flujo de agua.**

En la Figura 35, se observa la caída de presión por altura de lecho ofrecida por una estructura cerámica en un sistema por donde fluye agua, a medida que aumenta el flujo se presenta un incremento de las pérdidas en el sistema, alcanzando valores de  $2 \times 10^5$  Pa/m de empaque.

En cuanto a las pérdidas ofrecidas por el sistema de lecho en polvo no se determinaron debido a que sobrepasaron el límite del manómetro diseñado para la experimentación (a pesar de utilizar mercurio como fluido manométrico), tomando como referencia el valor reportado por la bibliografía <sup>[Avila 2005]</sup>, se puede decir que las pérdidas ofrecidas por el sistema de esponja cerámica son mas bajas, representando menos del 1 % de las ofrecidas por un lecho en polvo.

#### 4.5 Adsorción del SDS sobre la alúmina y preparación de la Alúmina modificada con surfactante (AMS)

Para la remoción de contaminantes con alúminas modificadas con surfactantes, es importante identificar que se encuentre adsorbida la bicapa de surfactante [Adak 2005]. En esta sección se presentan las isotermas de adsorción de SDS sobre las alúminas empleadas en el estudio, así como los espectros infrarrojos.

##### 4.5.1 Estudios de Equilibrio para la adsorción de surfactante sobre la alúmina comercial.

A continuación se presenta el estudio de adsorción SDS-alúmina comercial en polvo. La isoterma de adsorción fue efectuada con el objetivo de identificar las regiones en las cuales se distribuye el SDS sobre la superficie del sólido.

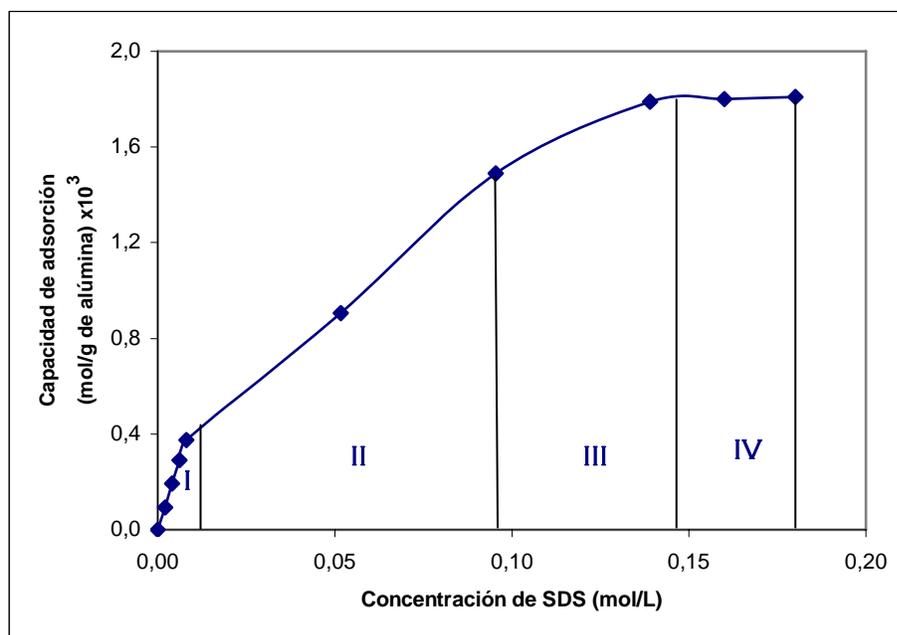


Figura 36. Isoterma de adsorción de SDS sobre la alúmina comercial

La isoterma de adsorción indica el punto donde las estructuras de monocapa y bicapa de moléculas de SDS se forman sobre la superficie de la alúmina. Como se puede observar en la Figura 36, la isoterma de adsorción del SDS sobre la alúmina se divide en 4 regiones, que se identificaron a través de los cambios de pendiente en la isoterma de adsorción de acuerdo a lo reportado en estudios previos <sup>[Adak 2005]</sup>.

La región I ocurre a bajas concentraciones de equilibrio (desde 0 a  $6,08 \times 10^{-3}$  mol/L de SDS), en esta región se adsorbe en mayor proporción el surfactante del medio y la adsorción se lleva a cabo en puntos aislados sobre la superficie, la transición a la región II identificada por un brusco cambio de pendiente indica el inicio de la formación de la monocapa.

La transición entre la región II y III fue encontrada a concentraciones de equilibrio entre  $6,08 \times 10^{-3}$  y  $1,01 \times 10^{-1}$  mol/L de SDS, en esta región las moléculas de SDS cubren la totalidad de la superficie de la alúmina constituyendo la monocapa.

La transición de la región III a la región IV se lleva a cabo a concentraciones de SDS entre  $1,01 \times 10^{-1}$  y  $1,48 \times 10^{-1}$  mol/L, es aquí donde se obtiene la mayor capacidad de adsorción sobre la superficie de la alúmina, debido a que se forma la estructura de bicapa. En la región IV la capacidad de adsorción se estabiliza y comienzan a aparecer las micelas en el líquido <sup>[Geir, 1996]</sup>.

Seguidamente se presenta el estudio de variación de pH con respecto al equilibrio de adsorción del SDS sobre la alúmina, esta experiencia se llevó a cabo a una concentración de surfactante de  $9,54 \times 10^{-2}$  mol/L y con un tiempo de contacto de 40 h.

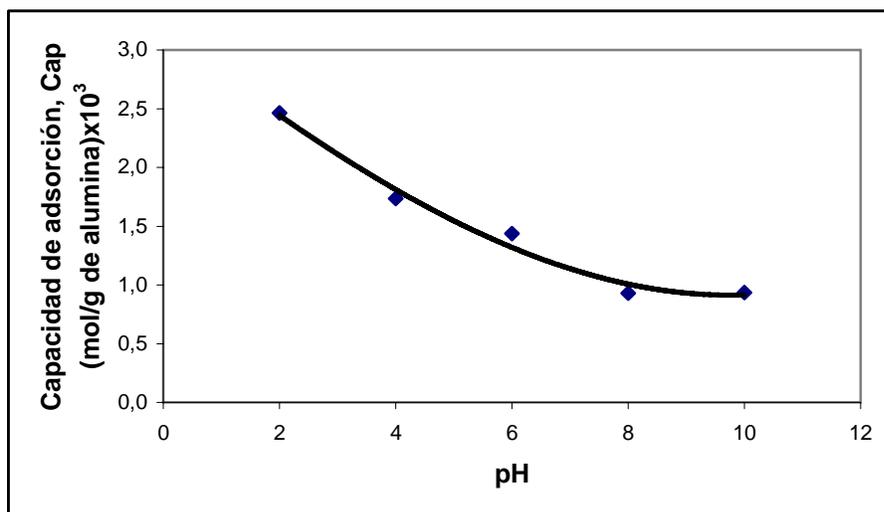


Figura 37. Efecto del pH en la capacidad de adsorción del SDS sobre la alúmina comercial.

En la Figura 37 se observa la fuerte dependencia de la capacidad de adsorción de la alúmina con respecto al pH del medio, las cargas negativas del surfactante aniónico son adsorbidas a valores de pH relativamente bajos, esto puede deberse al incremento de las interacciones entre la alúmina y el SDS, a bajas concentraciones de surfactante las interacciones coulómbicas son las fuerzas responsables de la adsorción [Aparna 2004].

A medida que aumenta el pH de la solución, la capacidad de adsorción de la alúmina disminuye debido a que el pH de la solución se acerca e incluso sobrepasa el punto isoeléctrico de la alúmina (el cual está alrededor de 8), y cuando esto ocurre cambia la carga de la superficie de catiónica a aniónica disminuyendo de esta manera su capacidad de adsorción. Al observar los datos obtenidos se comprueba lo reportado en estudios anteriores [Adak, 2005] los cuales indican que la mayor capacidad de adsorción se lleva a cabo a pH menor a 4.

#### 4.5.2 Estudios de Equilibrio para la adsorción de surfactante sobre la alúmina sintetizada.

Con la finalidad de identificar las consecuencias que implica utilizar un material adsorbente de mayor área superficial y de diferente tamaño de poro, se efectuaron estudios de equilibrio para la adsorción del surfactante SDS sobre una alúmina sintetizada, a continuación se presentan los resultados obtenidos.

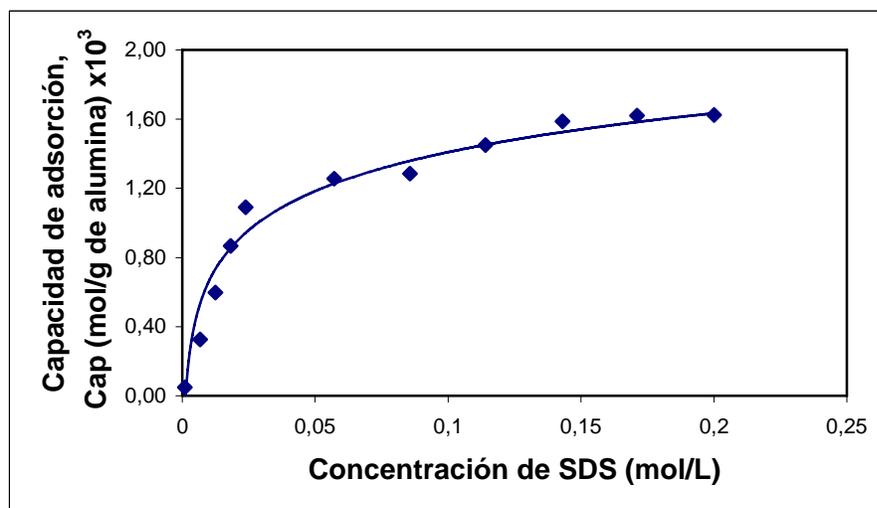
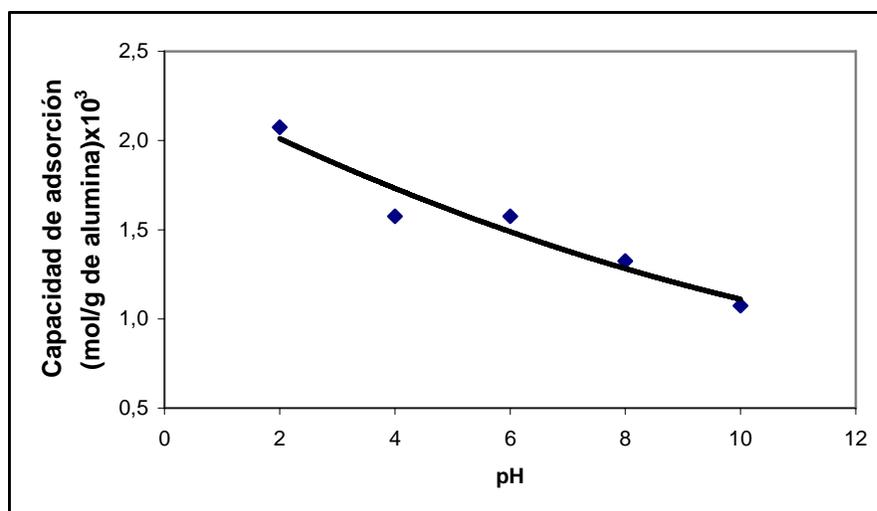


Figura 38. Isotherma de adsorción de SDS sobre alúmina sintetizada

La adsorción a bajas concentraciones de SDS se lleva a cabo de manera eficiente alcanzado una remoción mayor al 90% del surfactante presente en la solución. Alrededor de 0,03 mol/L se observa un cambio brusco de pendiente, a concentraciones mayores la cantidad adsorbida no aumenta considerablemente, lo que indica la saturación de la superficie de la alúmina por la formación de la bicapa de surfactante y la formación de las micelas en el líquido sobrenadante.

Se realizó un estudio de variación de pH sobre la alúmina sintetizada para optimizar la adsorción, a continuación se presenta la variación de la cantidad de surfactante adsorbido con respecto al pH.



**Figura 39.** Efecto del pH en la capacidad de adsorción del SDS sobre la alúmina sintetizada.

En la Figura 39 se puede observar una tendencia similar al perfil obtenido para la  $\gamma$ -alúmina comercial, dicha tendencia refleja que a valores bajos de pH la capacidad de adsorción de la alúmina sintetizada es alta, a medida que el pH aumenta esta capacidad de adsorción se hace menor. Anteriormente se indicó que a valores de pH elevados, la carga de la superficie de la alúmina cambia trayendo como consecuencia una disminución en la capacidad de adsorción.

También se puede detallar que a bajo pH ( $\sim 2$ ), el sólido comercial adsorbe un poco más que el sólido sintetizado, esto puede deberse a las características superficiales como por ejemplo el radio de poro, el cual es mayor para la alúmina comercial lo que le permite una mejor adsorción de las moléculas de SDS.

#### 4.5.3 Estudio comparativo de los comportamientos de la alúmina comercial y la sintetizada en la adsorción del surfactante SDS.

Una vez obtenidos los equilibrios de adsorción de SDS es importante hacer una comparación de las isotermas de adsorción de las alúminas estudiadas, con la finalidad de establecer cual presenta un mejor comportamiento respecto a la aplicación prevista, dicha comparación se presenta en la siguiente figura.

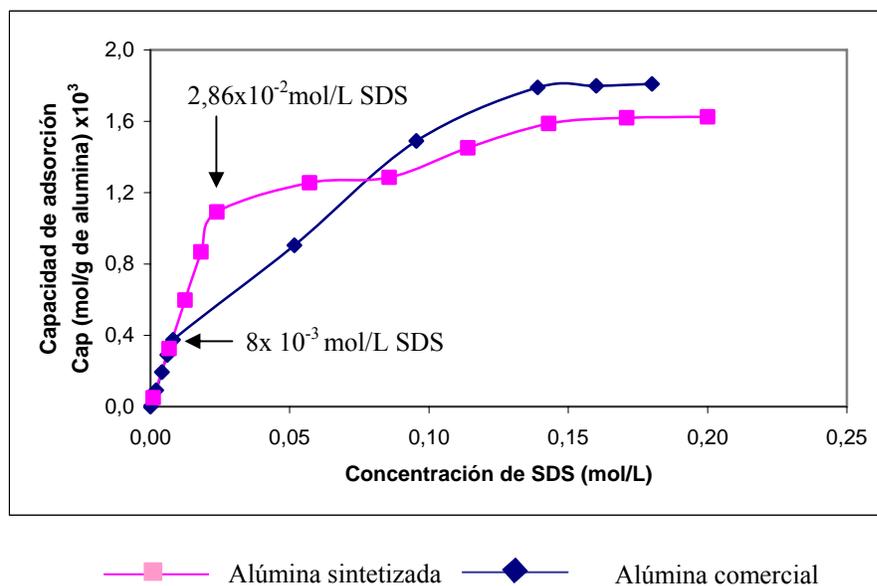


Figura 40. Isoterma de adsorción de SDS sobre alúmina sintetizada y alúmina convencional.

En la Figura 40, se puede observar que a concentraciones menores a  $8 \times 10^{-3}$  mol/L de SDS, ambas series presentan el mismo comportamiento adsorbiendo prácticamente la totalidad del surfactante de la solución empleada.

Al aumentar la concentración de SDS, la alúmina sintetizada mantiene el mismo comportamiento lineal hasta  $2,86 \times 10^{-2}$  mol/L de SDS, mientras la alúmina comercial adsorbe una cantidad menor de surfactante. En concentraciones mayores de SDS la

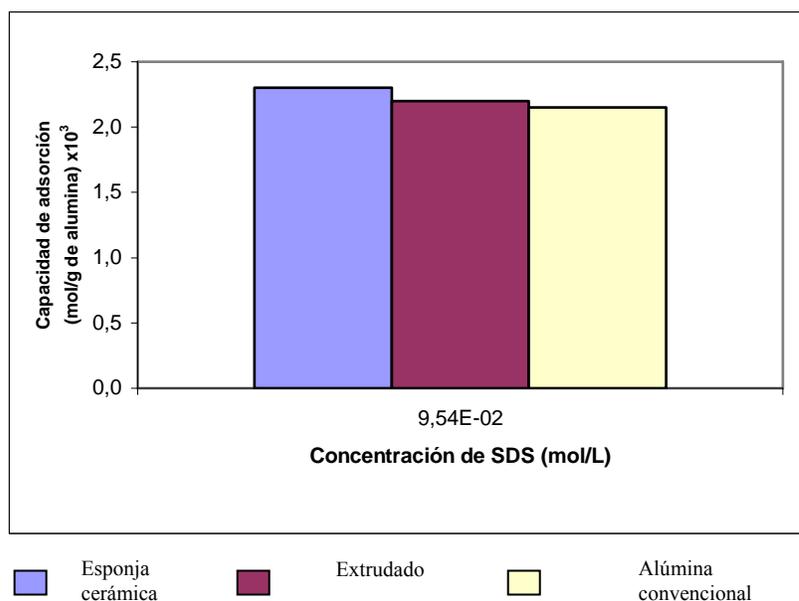
adsorción de la alúmina sintetizada tiende a mantenerse en un rango constante con un ligero incremento, mientras que la convencional sigue en aumento hasta que las curvas se encuentran aproximadamente en  $8,5 \times 10^{-2}$  mol/L, luego de ese punto mantienen una tendencia similar hacia la saturación donde la alúmina convencional presenta una mayor adsorción.

Se determinó la intersección de un ajuste lineal con el eje de capacidad de adsorción (ANEXO N° 5), y se obtuvo que el valor determinado para la alúmina comercial fue de  $3,259 \times 10^{-1}$  mol de SDS/g de alúmina, y la alúmina sintetizada presentó  $9,931 \times 10^{-1}$  mol de SDS/g de alúmina, esto nos indica que la alúmina sintetizada presenta un mayor potencial de adsorción. Sin embargo, esta última se satura más rápidamente.

El comportamiento descrito por los sistemas se debe a las diferencias entre sus características, como la superficie específica y el radio de poro, se puede detallar que presentan puntos de saturación similares pero la fuerza de atracción utilizada para la adsorción parece ser mayor en la alúmina sintetizada lo que le proporciona un comportamiento más eficiente a bajas concentraciones de SDS, sin embargo a concentraciones altas de surfactante la alúmina sintetizada se satura más rápido que la alúmina comercial, debido a que esta presenta un radio de poro menor que puede presentar inconvenientes al momento de adsorber la molécula de dodecil sulfato de sodio .

#### 4.5.4 Capacidad de adsorción de SDS de los sistemas empleados para la remoción de contaminantes en aguas

Realizado el estudio de equilibrio de adsorción y variación de pH, se obtienen las condiciones óptimas de trabajo, se modificaron en condiciones similares tres sistemas: alúmina en polvo, alúmina en extrudados, y una esponja cerámica a base de gamma alúmina, con una concentración de surfactante de  $9,54 \times 10^{-2}$  mol/L y un pH de 3, en la Figura 41 se presentan los resultados obtenidos.



**Figura 41. Capacidad de adsorción de SDS de los sistemas empleados para la remoción de contaminantes en aguas.**

En esta figura se muestra la capacidad de adsorción de SDS de los sistemas que se emplearon para la remoción de contaminantes en aguas, la esponja cerámica adsorbió 46% de la concentración inicial, seguida por el extrudado y la alúmina en polvo que adsorbieron 45% cada una, estos valores porcentuales no difieren significativamente y la capacidad de adsorción de estos sistemas se encuentra alrededor de  $2,15 \times 10^{-3}$  mol/g de alúmina, es importante mencionar que estos tres sistemas fueron

evaluados en condiciones similares por tener como origen la misma fuente de alúmina (alúmina comercial), es por esto, que los valores de capacidad de adsorción obtenidos sean similares entre sí.

Así como se realizó la modificación de los sistemas de gamma alúmina se modificó el polvo de alúmina sintetizada para posteriormente comparar la capacidad de remoción de fenol de los sólidos empleados.

La alúmina sintetizada adsorbe  $2,3 \times 10^{-3}$  mol de SDS/g de alúmina, que representa el 48% de la concentración inicial de SDS del medio, esto se debe a que esta alúmina presenta mayor cantidad de sitios activos permitiendo que exista mayor fuerza de interacción entre el surfactante y la alúmina.

Es importante mencionar que estos valores de capacidad de adsorción difieren de los reportados en las isotermas de adsorción, ya que como se mencionó anteriormente estos estudios se realizaron para las condiciones de pH óptimo igual a 3.

#### ***4.5.5 Espectroscopías de infrarrojo del surfactante SDS, de la alúmina comercial y las alúminas modificadas.***

A continuación se presenta la espectroscopía infrarroja del surfactante, de la alúmina comercial modificada y la alúmina sintetizada modificada, el principal uso de esta técnica ha sido en la identificación de compuestos orgánicos debido a que no existen, teóricamente, dos compuestos que absorban exactamente en las mismas frecuencias, este estudio se realizó con la finalidad de confirmar que se adhirieron las moléculas de SDS sobre la superficie de los sólidos.

#### 4.5.6 Espectroscopía infrarroja del surfactante SDS.

Para identificar las señales correspondientes a los principales grupos funcionales del dodecil sulfato de sodio se presenta a continuación su espectro infrarrojo.

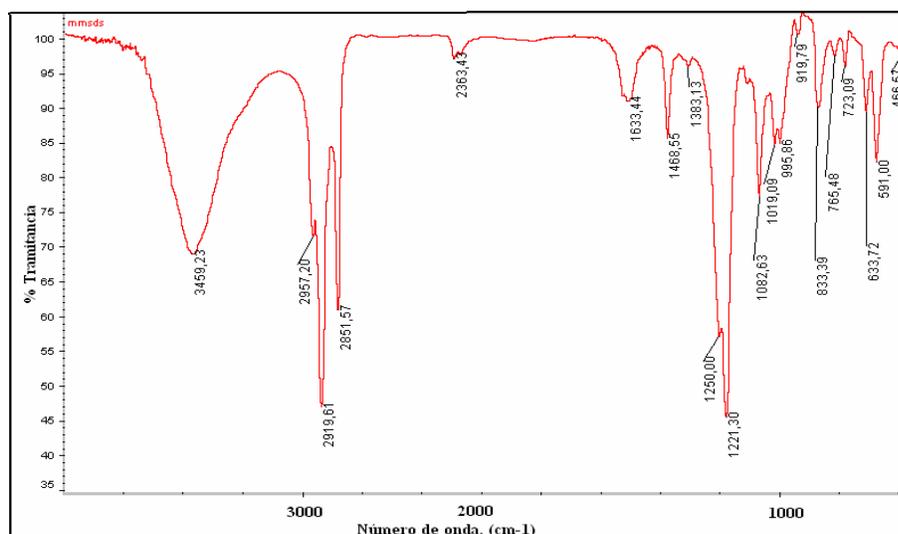


Figura 42. Espectroscopía de infrarrojo del surfactante Dodecil Sulfato de Sodio.

En la Figura 42 se observan diferentes picos, los cuales representan los grupos funcionales que forman la molécula de SDS, usando como herramienta valores reportados en la bibliografía [Silverstein y colaboradores, 1974] se localizaron los grupos constituyentes de la molécula y se analizó la región de la huella dactilar (frecuencias  $<1200\text{ cm}^{-1}$ ) donde se encuentran las bandas características de cada compuesto. En esta zona, pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los picos de absorción.

Se pueden observar las vibraciones características de la interacción C-H en la región ubicada entre  $3000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , en esta región se presentan vibraciones del tipo “stretching” o de alargamiento ( $\nu$ ) y “bending” o de deformación ( $\delta$ ), estas a su vez

se subdividen en simétricas o asimétricas, el grupo  $\text{CH}_3$  presenta vibraciones stretching en el rango comprendido entre  $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ , observándose un pico característico en  $2957\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones stretching asimétricos ( $\nu_{as}$ ), de acuerdo a la bibliografía los grupos metilos con vibraciones de tipo stretching se encuentran en un rango de  $2800\text{ a }2962\text{ cm}^{-1}$ , en la figura se presentan a  $2919,61$  y  $2851,57\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a vibraciones simétricas y asimétricas respectivamente, en cuanto a las vibraciones bending estas se observan en  $\delta_s$   $1468,55\text{ cm}^{-1}$ , con respecto a los grupos sulfatos de la molécula de SDS, este grupo se ubica en dos regiones, la primera es de  $1415\text{ a }1380\text{ cm}^{-1}$  y la segunda entre  $1200$  y  $1185\text{ cm}^{-1}$  en estas zonas se presentan vibraciones tipo  $\nu_{as}$  que presentan altas frecuencias y baja longitud de onda, se pueden notar un pico muy pronunciado en  $1221,30\text{ cm}^{-1}$  y un pico característico en  $1383,13\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.5.7 Espectroscopía infrarroja de la alúmina comercial.

Al igual que en el caso anterior, se presenta el espectro de la alúmina comercial sin modificar, esto con la finalidad de identificar sus grupos funcionales.

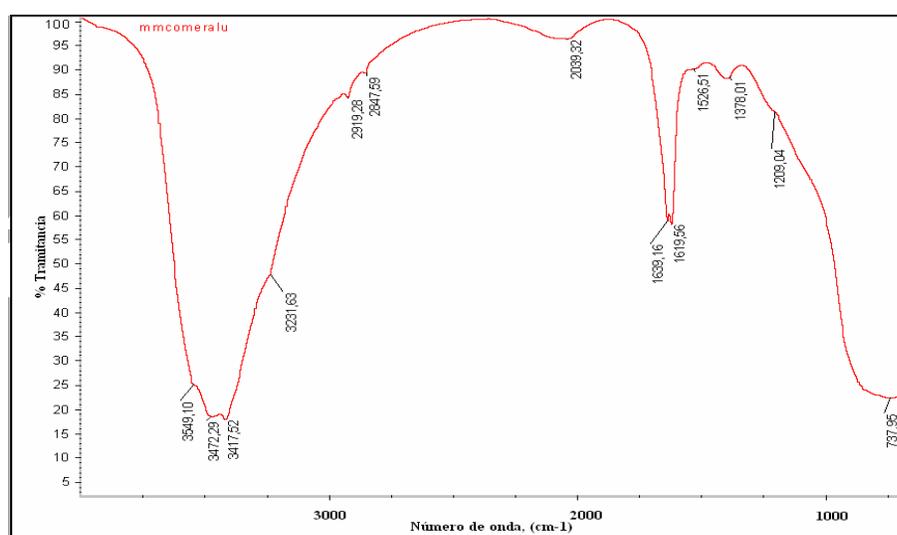


Figura 43. Espectroscopía de infrarrojo de la alúmina comercial.

La banda más intensa entre  $3400\text{ cm}^{-1}$  a  $3550\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de tipo stretching del O-H del agua (modo simétrico  $\nu_s$  y asimétrico  $\nu_{as}$ ) mientras que la banda a  $1640\text{ cm}^{-1}$  se asocia al modo de bending del H-O-H por su parte, la banda de  $737\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones con el ión Al [Nakatoma, 1962].

#### 4.5.8 Espectroscopía infrarroja de la alúmina comercial modificada con surfactante.

A continuación se hará una comparación de las alúminas modificadas con surfactante a fin de verificar la adición del SDS a las mismas:

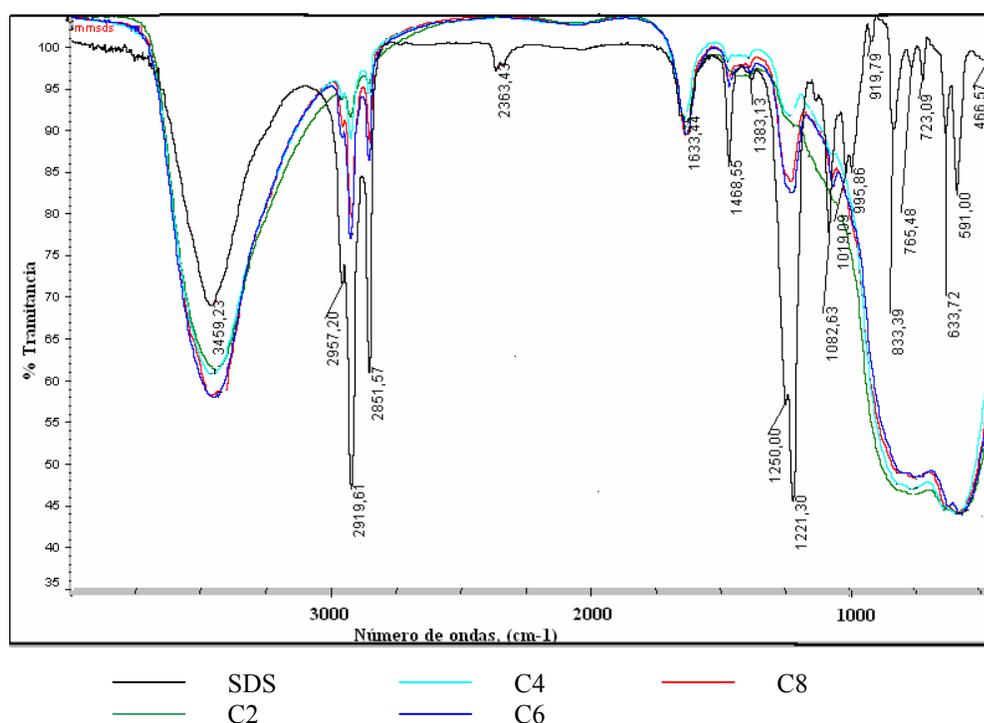


Figura 44. Espectro de infrarrojo de alúminas comerciales modificadas con SDS

La Figura 44 muestra los espectros de infrarrojos de las alúminas comerciales con diferentes concentraciones de surfactantes (ANEXO N° 4), las concentraciones analizadas fueron: C2 ( $2,03 \times 10^{-3}$  mol/L), C4 ( $6,08 \times 10^{-3}$  mol/L), C6 ( $5,17 \times 10^{-2}$  mol/L) y C8 ( $1,39 \times 10^{-1}$  mol/L), se observa poco desplazamiento de los picos característicos

del surfactante, indicando que las interacciones entre la alúmina y el surfactante son débiles, existiendo solo fisisorción, también se puede notar una intensidad mayor de las alúminas modificadas con respecto al surfactante para la frecuencia de  $3459\text{ cm}^{-1}$ , esto se debe a que en esta región se ubican los grupos  $-\text{OH}$  del agua, al igual que la presencia de una banda más extensa entre  $700$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  característica de las vibraciones con el aluminio, a fin de realizar un estudio más detallado de estos espectros se presenta en la siguiente tabla las señales principales y sus intensidades.

**Tabla 13. Señales e intensidad de los espectros de infrarrojos de las alúminas comerciales**

Frecuencia	Intensidad de SDS	Intensidad a C2	Intensidad a C4	Intensidad a C6	Intensidad a C8
(2858-2850)	1,45	0,11	0,19	0,71	0,74
(2926-2920)	2,32	0,23	0,36	0,81	0,88
(2965-2955)	1,24	0,05	0,08	0,17	0,20
(1224-1214)	5,49	0,18	0,38	0,87	0,94

Como se mencionó anteriormente en la frecuencia entre  $2858-2850$  y  $2926-2920\text{ cm}^{-1}$  ocurren las vibraciones stretching simétricas y asimétricas de los grupos metilenos, se puede observar en la tabla que la intensidad de los picos para estos dos rangos de frecuencia se va incrementando a medida que se aumenta la concentración de surfactante, con respecto a la región entre  $2965-2955\text{ cm}^{-1}$  la que ubica a los grupos metilos se observa la misma tendencia de aumento con el incremento de surfactante en el medio, finalmente se presentan los grupos sulfatos que se encuentran a  $1224-1214\text{ cm}^{-1}$  al compararse el valor del SDS con las alúminas modificadas se observa que este es cinco veces mayor en cuanto a intensidad se refiere, con el estudio realizado se puede verificar que este grupo funcional se encuentra presente una vez realizada la adsorción de surfactante sobre la alúmina.

#### 4.5.9 Espectroscopía infrarroja de la alúmina sintetizada modificada con surfactante.

A fin de verificar la presencia del surfactante en las alúminas sintetizadas, se realizó un estudio similar al descrito anteriormente, este empleó sólidos modificados con SDS los cuales contenían las siguientes concentraciones de surfactante: C'1 ( $2,38 \times 10^{-2}$  mol/L), C'4 ( $8,57 \times 10^{-2}$  mol/L), C'6 ( $1,43 \times 10^{-1}$  mol/L) y C'8 ( $2,00 \times 10^{-1}$  mol/L). A continuación se presenta la espectroscopía de infrarrojo de los sólidos mesoporosos.

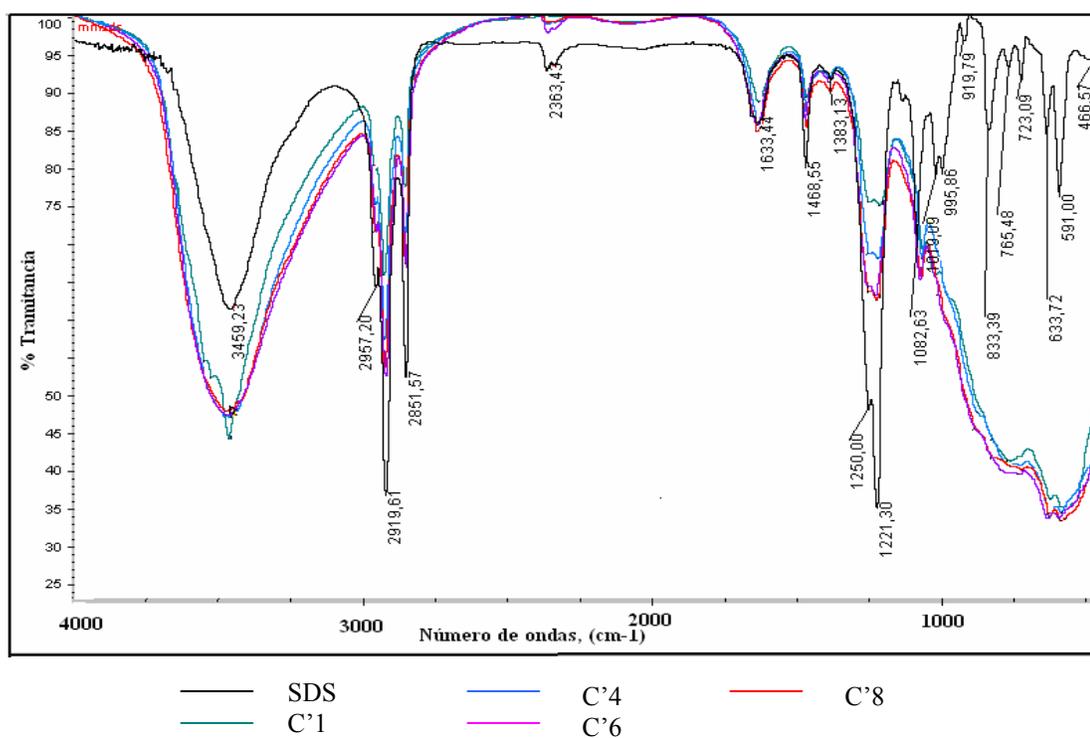


Figura 45. Espectroscopía de infrarrojo de las alúminas sintetizadas modificadas

En la figura se observa una tendencia similar a la presentada por la Figura 44 con la presencia de los grupos -OH del agua en la banda de  $3459 \text{ cm}^{-1}$  y las señales características de las vibraciones de los iones Al en el rango de  $700 \text{ a } 800 \text{ cm}^{-1}$ , así

mismo se observa la débil interacción entre la alúmina y los grupos funcionales del SDS, como se mencionó previamente representado por los pequeños desplazamientos de los picos de los grupos constituyentes del surfactante.

Se presenta en la siguiente tabla las señales principales de las alúminas sintetizadas modificadas y sus intensidades.

**Tabla 14 Señales e intensidad de los espectros de infrarrojos de las alúminas sintetizadas.**

Frecuencia	Intensidad de SDS	Intensidad a C'1	Intensidad a C'4	Intensidad a C'6	Intensidad a C'8
(2858-2850)	1,45	0,68	1,18	1,32	1,68
(2926-2920)	2,32	1,06	1,59	2,12	1,82
(2965-2955)	1,24	0,53	0,34	0,42	0,40
(1224-1214)	5,49	0,82	1,68	2,37	2,22

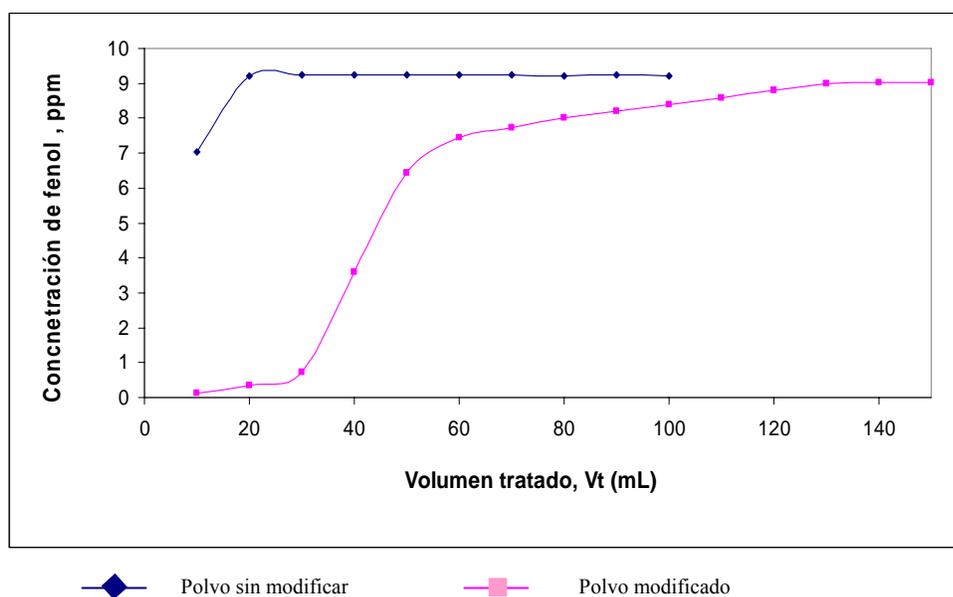
Se puede apreciar en la Tabla 14 que el incremento en la concentración de surfactante tiene como consecuencia un aumento en la intensidad de las frecuencias correspondientes a los grupos funcionales del SDS.

#### **4.6. Estudio de la remoción de fenol de medio acuoso.**

Las AMS se utilizaron para remover fenol de una solución con concentración de 10 ppm, se presenta a continuación el estudio la variación de la concentración de fenol a la salida del sistema de remoción.

#### 4.6.1 Comparación de la remoción en sistemas de alúmina modificada y sin modificar.

Para la alúmina comercial en polvo se realizó el estudio de remoción con un flujo de 8 mL/min y una masa de adsorbente de 2,5 g, En este estudio se empleó alúmina modificada con el surfactante SDS y sin modificar, en la siguiente figura se muestra la concentración a la salida de los sistemas de remoción.

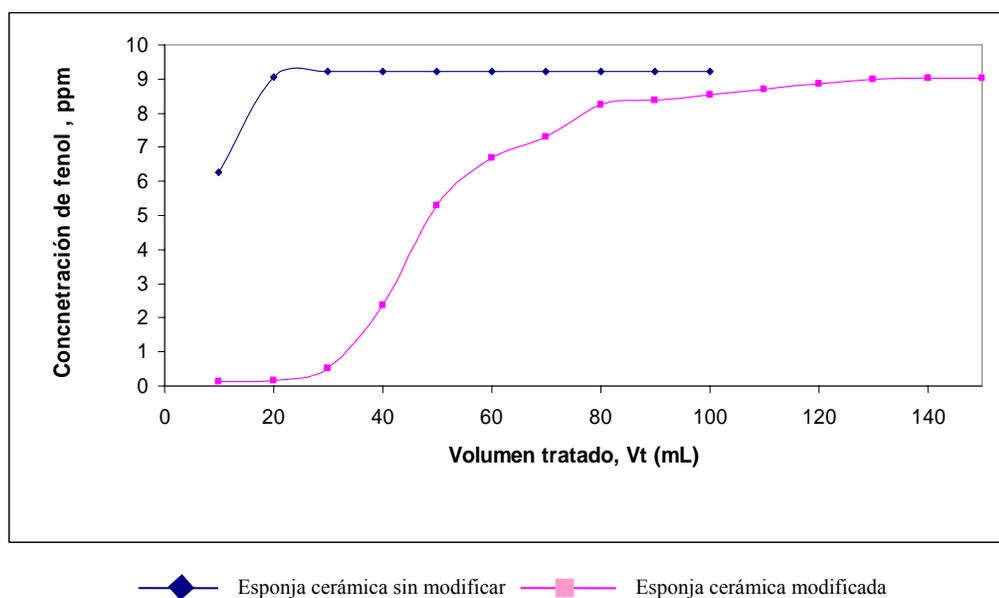


**Figura 46. Concentración de fenol vs. volumen de agua tratada empleando alúmina en polvo modificada y sin modificar**

Como se puede observar en la Figura 46 en los primeros volúmenes tratados por el sistema de la alúmina modificada la remoción fue mayor que para el sistema sin modificar, encontrándose menos de 1 ppm de fenol en el agua a la salida, esto se debe a que las moléculas de fenol pueden ser atrapadas en la estructura de bicapa formada sobre la superficie de la alúmina, confirmando lo reportado en la bibliografía [Adak, 2005].

Para la alúmina modificada se removi6 para los primeros 30 mL un porcentaje mayor al 90%, mientras que la alúmina convencional sin modificar remueve s6lo el 30 % en los primeros 10 mL para luego comenzar la saturaci6n, al encontrarse saturados ambos sistemas se comportan de manera similar.

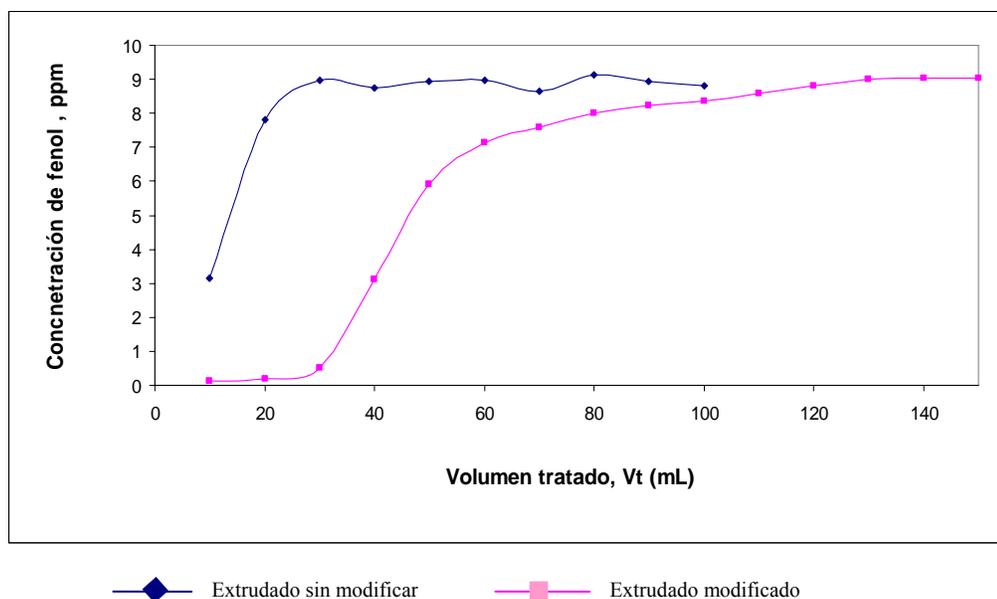
A continuaci6n se presentan el equilibrio de remoci6n para una esponja de alúmina comercial de 2,5 g con un flujo de agua contaminada de 8 mL/min, se utiliz6 una esponja sin modificar y otra modificada con SDS a fin de determinar las diferencias en la eficiencia de adsorci6n.



**Figura 47. Concentraci6n de fenol vs. volumen de agua tratada empleando esponja cerámica de alúmina modificada y sin modificar.**

En esta experiencia la esponja cerámica sin modificar removi6 el 37% del fenol a bajos volúmenes de agua contaminada, para luego llegar a la saturaci6n, en la esponja modificada se aprecia una remoci6n cercana al 100% para los primeros volúmenes tratados, a partir de 30 mL se observa una disminuci6n de su eficiencia y su llegada a la saturaci6n en un valor de volumen de agua contaminada mayor a 100 mL.

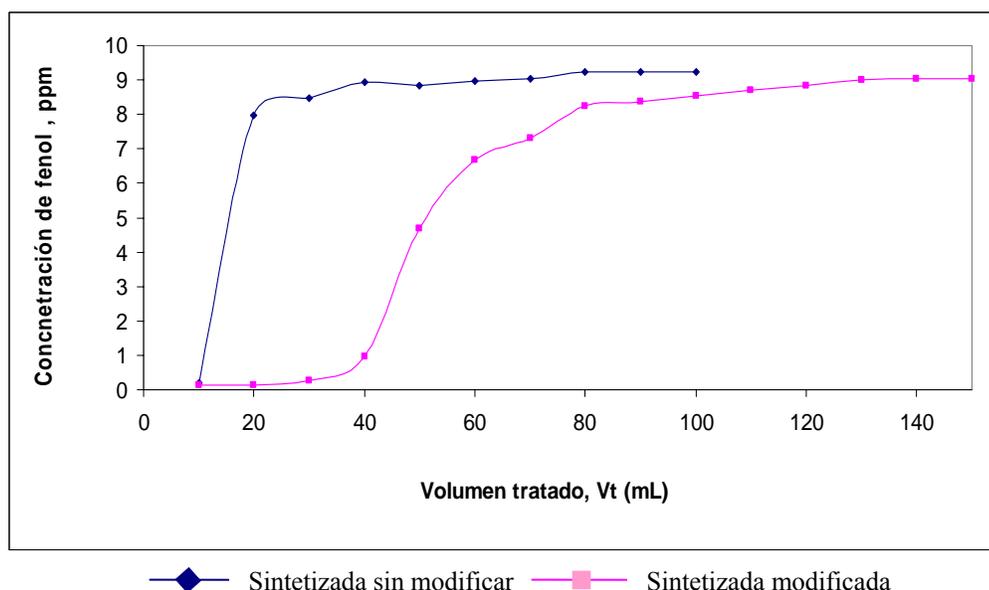
Se presenta a continuación la variación de la concentración de fenol a la salida de un sistema alúmina en forma de extrudado, se empleó en esta experiencia las mismas condiciones aplicadas en los estudios para el polvo y la esponja cerámica.



**Figura 48: Concentración de fenol vs. volumen de agua tratada empleando extrudado modificado y sin modificar**

Se puede observar en la Figura 48 que el extrudado sin modificar remueve 69% de la concentración inicial (10 ppm), un porcentaje mayor a los presentados en los casos anteriores (la alúmina en polvo sin modificar y la esponja cerámica sin modificar), la remoción es menos eficiente a medida que se aumenta el volumen a tratar hasta llegar a la saturación del sólido en un valor de volumen de 30 mL, por su parte, el extrudado modificado removió un porcentaje de fenol superior al 95% para los primeros volúmenes tratados, para luego disminuir la remoción progresivamente hasta llegar a la saturación a un volumen de 80 mL, donde el sistema no remueve sino el 8 % de la concentración inicial de fenol.

Para la alúmina sintetizada de alta área superficial se llevó a cabo la remoción de fenol en las mismas condiciones utilizadas para la alúmina comercial a fin de identificar las posibles ventajas que puede ofrecer por sus características superficiales, se presenta a continuación la variación de la concentración de fenol a la salida del sistema de alúmina modificada con SDS y sin modificar.



**Figura 49. Concentración de fenol vs. volumen de agua tratada empleando alúmina sintetizada modificada y sin modificar.**

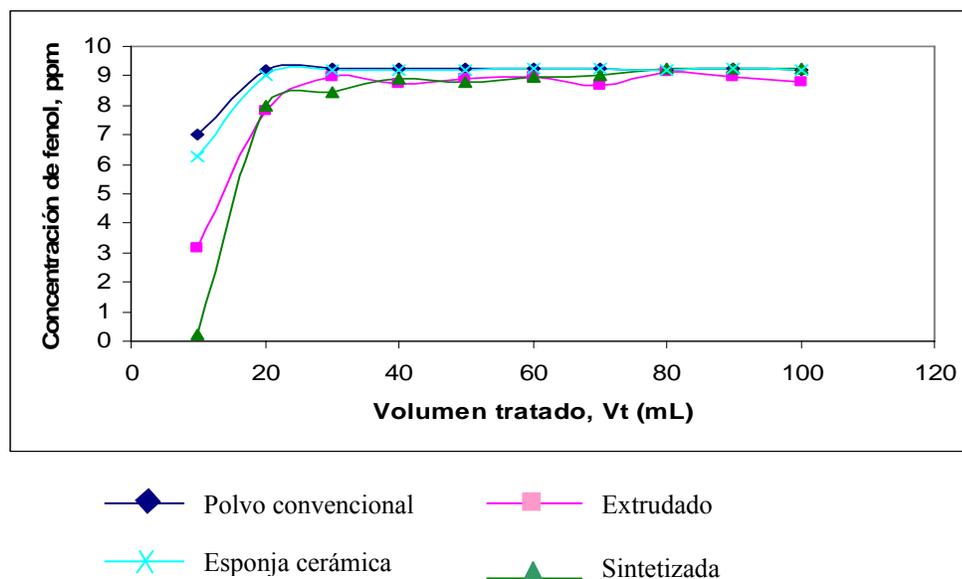
En esta figura se muestra que la alúmina sintetizada sin modificar para los primeros 10 mL de agua contaminada removió casi en su totalidad el fenol, esto se debe a que esta alúmina posee mayor área superficial y por ende mayor cantidad de sitios activos lo que le permite una mejor interacción con el contaminante, sin embargo, esta se satura al alcanzar los 20 mL de agua tratada, en el caso de la alúmina sintetizada modificada se remueve para los primeros 20 mL el 100% del fenol del medio y permite remover más del 90% en los primeros 40 mL, al igual que en los otros sistemas de alúminas modificadas, el sólido se satura después de tratar 80 mL de agua contaminada.

Las diferencias en los porcentajes de remoción por parte de los sistemas modificados y sin modificar, se debe a la formación de la bicapa de surfactante en la superficie del sólido, lo cual permite un arreglo de las moléculas de fenol en esta bicapa, esto le confiere mejor capacidad de adsorción al sólido y mayor afinidad hacia los compuestos orgánicos.

#### ***4.6.2 Comparación entre los sistemas de remoción empleados.***

Como se mencionó anteriormente los sistemas modificados poseen una mayor eficiencia de remoción, debido a que las moléculas de fenol pueden ser acomodadas en la estructura de bicapa, sin embargo, la remoción no es tan efectiva para volúmenes de aguas contaminadas superiores a 100 mL, esto se debe a la cantidad de sólido empleada para cada uno de los sistemas (aproximadamente 2,5 g). En lo que respecta a las alúminas sin modificar, se reporta en la bibliografía que para alúminas con bajas áreas su eficiencia como adsorbentes no es muy elevada, ya que sólo se obtienen remociones por debajo del 10%, sin embargo, en el estudio realizado se obtuvieron porcentajes de remoción mayores, debido a que los sistemas tratados poseían áreas superficiales más altas que las presentadas en las revisiones bibliográficas.

Para ser más explícito el análisis de remoción de fenol a continuación se presenta la figura comparativa de los sistemas sin modificar.

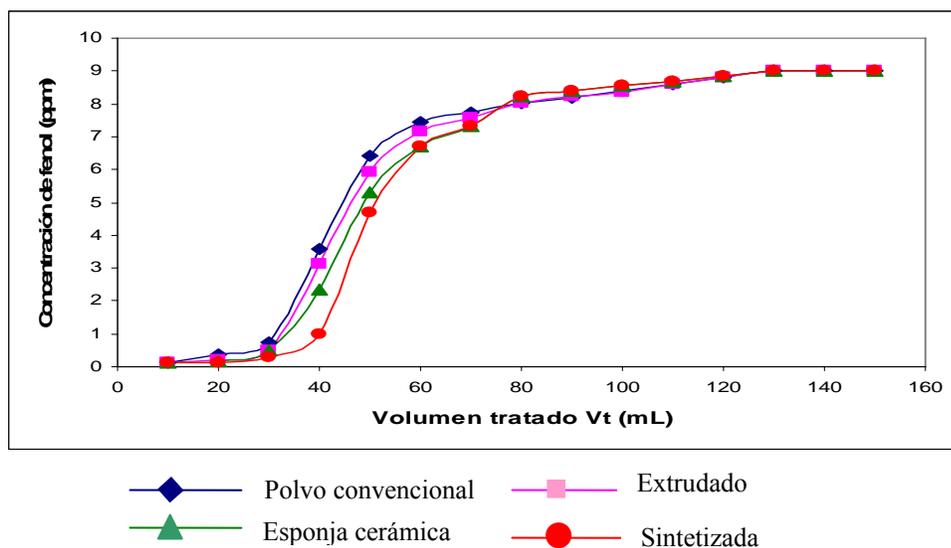


**Figura 50** Concentración de fenol vs. volumen tratado para los diferentes sistemas sin modificar.

En esta figura se muestra que la alúmina sintetizada posee mayor capacidad de adsorción en comparación con los demás sistemas, seguida por la alúmina en forma de extrudado; con respecto a la alúmina en polvo y a la esponja cerámica estas presentan un potencial de adsorción similar, también se muestra en la figura que los volúmenes tratados para todos los sistemas antes de llegar a la saturación es alrededor de 20 mL, una vez alcanzado este volumen comienza la saturación de los sólidos.

La mayor capacidad de adsorción de la alúmina sintetizada se debe a que esta posee mayor cantidad de sitios activos, los cuales le permiten tener una mayor afinidad con las moléculas de fenol, también se observa en la figura anterior que los demás sistemas estudiados poseen potenciales de adsorción de fenol similares entre sí, debido a que provienen de la misma fuente de alúmina (alúmina comercial).

Así como se realizó una comparación para los sistemas sin modificar, resulta interesante hacer un análisis comparativo para los sistemas modificados con surfactantes, estos resultados se presentan en la siguiente figura.



**Figura 51** Concentración de fenol vs. volumen tratado para los diferentes sistemas modificados.

En esta figura se muestra una tendencia similar para todos los sistemas estudiados, la diferencia más relevante radica en que la alúmina convencional, el extrudado y la esponja cerámica tienen su mayor capacidad de adsorción a volúmenes tratados de 30 mL, mientras que la alúmina sintetizada modificada es capaz de tratar de manera eficiente mayor cantidad de agua contaminada, de igual manera se observa que todos los sistemas alcanzan la saturación a los mismos volúmenes tratados.

En la siguiente tabla se muestra la cantidad de fenol removida al fluir 100 mL de agua contaminada por los sistemas de remoción.

**Tabla 15** Masa de fenol removida por los sistemas

Sistema	Masa de fenol removida (mg)	
	Sistema sin modificar	Sistema modificado
Polvo	9,92	48,95
Extrudado	17,84	50,8
Esponja Cerámica	10,92	52,41
Sintetizada	19,85	54,68

Se puede observar en la Tabla 15 que los sistemas sin modificar que remueven la mayor cantidad de fenol son la alúmina en polvo sintetizada y el extrudado, por otra parte los sistemas de alúmina sintetizada y la esponja cerámica ofrecen la mayor remoción entre los sistemas modificados. Al comparar todos los sistemas se puede concluir que los sistemas modificados remueven una mayor cantidad de fenol.

#### ***4.6.3 Estudio preliminar de la aplicabilidad de los filtros de alúmina modificada para tratamiento de aguas residuales.***

Tomando en cuenta los datos obtenidos en las pruebas de remoción de fenol se determinó como podrían emplearse los filtros preparados para la remoción de contaminantes en aguas. A partir del volumen tratado efectivamente por el sistema empleado, se determinó el volumen del dispositivo necesario para tratar 1000 m<sup>3</sup>/día.

Para garantizar la máxima efectividad en la remoción de contaminantes se tomo en cuenta un tiempo espacial (tiempo de contacto entre el agua y el filtro), mayor al utilizado en las pruebas experimentales.

También se consideró el tiempo mínimo de regeneración de los filtros y se diseñó un sistema donde sería factible el empleo de tres filtros de 0,7 m de diámetro y 1,4 m de largo, de tal forma que mientras uno se encuentra en operación los otros se encuentran en el proceso de desorción de los contaminantes y regeneración de la bicapa de surfactante.

## **CAPÍTULO V**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

En este capítulo se presentan las conclusiones más resaltantes de este Trabajo Especial de Grado, así como recomendaciones para superar las limitaciones y mejorar la metodología de trabajo.

#### **CONCLUSIONES**

- Se obtuvieron sólidos modificados con surfactante con una capacidad de remoción de fenol en aguas superior al 90%.
- La esponja polimérica de 122 ppi permitió obtener las estructuras cerámicas de mayor resistencia mecánica.
- Los tratamientos de calentamiento que permiten obtener estructuras cerámicas con los requerimientos de porosidad y resistencia mecánica apropiados para su uso como dispositivos en el tratamiento de aguas fueron: calentamiento convencional a 100 °C y microondas con potencia de 50%.
- Es necesario impregnar las esponjas poliméricas con mínimo 5 capas para que la estructura no colapse.
- El tratamiento de secado no afecta la fase cristalina de la alúmina de partida, por otra parte, la etapa de calcinación disminuye la pureza de la fase cristalina.
- Los sólidos preparados poseen áreas superficiales superiores a los 182 m<sup>2</sup>/g, obteniéndose pérdidas menores al 14% de la alúmina de partida.

- Las esponjas cerámicas poseen un volumen vacío promedio de 66% y una densidad de  $450\pm 20$  g/L.
- La caída de presión para la esponja cerámica es menor que para el lecho en polvo.
- El surfactante es adsorbido a valores de pH bajo debido al incremento de las interacciones entre la alúmina y el SDS, obteniéndose el valor óptimo en 3.
- Las interacciones entre la alúmina y el surfactante son débiles, existiendo solo fisisorción, de acuerdo al estudio de espectroscopía de infrarrojo realizada a los sólidos modificados.
- La capacidad de remoción de fenol del agua por parte de los sistemas sin modificar es el siguiente: alúmina sintetizada > extrudado > esponja cerámica > alúmina en polvo, con un porcentaje de adsorción de contaminantes menor al 37%.
- La alúmina mesoporosa modificada es capaz de tratar de manera eficiente una mayor cantidad de agua contaminada que los sistemas de alúmina comercial.

### RECOMENDACIONES

- Realizar una comparación de las propiedades adsorptivas entre las esponjas preparadas y las esponjas comerciales de  $\alpha$ -alúmina.
- Analizar la influencia de la utilización de diversos tipos de calentamiento en la adsorción de surfactante sobre la alúmina.
- Estudiar el comportamiento de las esponjas de alúmina en la remoción de contaminantes iónicos y orgánicos.
- Estudiar la aplicabilidad de las esponjas cerámicas preparadas en el área de catálisis.
- Evaluar la regeneración de las alúminas modificadas con surfactante a fin de determinar su aplicabilidad a escala industrial.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

- Adak Asok y Pal Anjali. (2005). **Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies.** Published by Elsevier India; 168-172 pp.
- Adak Asok, Pal Anjali y Bandyopadhyay Manas. (2005). **Removal of phenol from water environment by surfactant-modified alumina through adsolubilization.** Published by Elsevier India; 63-68 pp.
- Agrafiotis, C. Tsetsekou, A. Mater, J. (2000).Sci. 35.
- Aparna, S. Gawade, A. Vanjara, K y Sawant, M (2004). **Removal of herbicide from water with sodium chloride using surfactant treated alumina for wastewater treatment.** India;1-14 pp.
- Avila, P. Montes, M y Miró, E. (2005). **Monolithic reactors for environmental applications a review on preparation Technologies.** España. Chemical Engineering Journal; 11-25 pp.
- Bowman, R. S. (2003). **Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation.** Microporous Mesoporous Mat. (61); 68-74 pp.
- Boyd,S.A., M.M. Mortland, and C. T. Chiu. (1988). **Sorption characteristics of organics compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite..** Soil Sci. Soc. Am. J. 52; 652-657 pp.

- Bravo, J. y colaboradores (2000). **Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación.** Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander. Colombia; 259-264 pp.
- Cheremisinoff, Nicholas Ph.D. (2002). **Handbook Of Water Andwastewater Treatment Technologies.** Editorial Butterworth-Heinemann. Estados Unidos; 26-52 pp.
- De Luca, J.P. Campbell, L.E. (1977). **Advanced Materials in catalysis.** Academic Press; 64-78 pp.
- Geir, F y colaboradores (1995). **Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate and Butanol onto Acidic And Basic Alumina.** Bergen; 348-354 pp.
- Gianetto, G., Montes et al. (2000). **Zeolitas, Caracterización, Propiedades y aplicaciones Industriales,** 2da edición, marzo, ediciones Innovación Tecnológica.
- Gregg, S. y Sing, K (1982). **Adsorption, Surface Area and porosity.** Segunda edición. Londres. Academic Press. 1-5; 92-97; 11-112 pp.
- Hartley, G. S. (1936); **Paraffin-Chain Salts,** Hermann&Cie, París.
- Ioffe, I.I.; Rubinskaya, E.V (1997). **Ind. Eng. Chem. Res.,** 30, 1293-1300 pp.
- Irandoust, S. Andersson, B. (1998). **Catal. Rev. Sci. Eng.** 30.

- Kasprzyk- Hordern, B. (2004). **Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. Polonia.** Advances in colloid and interface science; 19-48 pp.
- Kulkarni, U.S.; Dixit, S.G. (1998). **Ind. Eng. Chem. Res.** x, 30; 1916-1920pp.
- Levec, J. (1993). **European Patent Office**, 0429750 B1, Feb. München
- Li, Z., Burt, T. and Bowman, R. (2000) **Sorption of ionizable organic solutes by surfactant modified zeolite.** Environ. Sci. Technol., 34; 3756-3760 pp.
- Li, Z., Roy, S. and Bowman, R.S. Long (1998 ).**Term chemical and biological stability of surfactant- modified zeolite.** Environ. Sci Technol. (32) 2628-2632 pp.
- Lidström, P y otros, (2001). **Microwave assisted organic synthesis-areview.** Tetrahedron (57): 9225-9283 pp.
- Masel, R.( 1996). **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces,** John Wiley and Sons, New York; 804 pp.
- Nakamoto K. (1962) **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds,** John Wiley & Sons. Inc; 68-76 pp.

- Rivas, H., Gutierrez, X., Zirit, J. L., Antón, R., and Slager, J.L. (1997). **Industrial Applications of Microemulsions**. Surfactant Science Series. Ed. C. Solans and H. Kunieda. Marcel Dekker, Inc. New Cork; 305-329 pp.
- Rosen, M.J.,(1994). **Surfactants and Interfacial Phenomena**, Wiley-Interscience. New York 3<sup>rd</sup> edition 2004, 17-60 pp.
- Salager, J. (1993). **Surfactantes en solución acuosa. Cuaderno ULA FIRP S201-A: Versión #2**. Mérida, Venezuela; 1-6 pp.
- Silverstein,R., Clayton, B y Morril, T. (1974). **Spectrometric identification of organic compounds**. 3<sup>rd</sup> edition. New York. John Wiley and sons. 73-75 pp.
- Sullivan,E.J., Hunter, D.B., and Bowman, R. S., Fourier. (1998). **Transform Raman Spectroscopy of Sorbed HDTMA and the mecanism of chromate sorption to surfactant- modified clipnotilolite** Environ. Sci. Technol. (32) 1948-1955 pp.
- Tapia, H., Magalinski, V.B., Vera, M. (2001). **Utilizacion del modelo de volumen estratificado en la descripcion del fenomeno de adsorcion física de multicapas**. Revista Peruana de Química e Ingeniería Química. Lima-Perú.
- Xiao, T y colaboradores (2006). **Síntesis of mesoporous alumina with highly termal stability using glucosa template in aqueous system**. Microporous and Mesoporous Material. (91): 293-295 pp.

- Yong; S y colaboradores (2002). **Fabrication of Bimodal porous alumina ceramics**. Beijing, China; 373-379 pp.

## APÉNDICES

---

**[ANEXO N° 1: CÁLCULOS TIPOS]****1 Propiedades del slurry: densidad y viscosidad.*****1.1 Densidad de la suspensión***

Los datos presentados a continuación corresponden al lodo ácido para impregnar las estructuras

$$m_s = m_l - m_v \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

$m_s$  : Masa de la suspensión (kg)

$m_l$  : Masa del picnómetro lleno (Kg)

$m_v$  : Masa del picnómetro vacío (Kg)

$$m_s = 49,29 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} - 16,70 \cdot 10^{-3} \text{ Kg}$$
$$m_s = 3,26 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$$

$$\rho_s = \frac{m_s}{v} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

$\rho_s$  : Densidad de la suspensión (kg/m<sup>3</sup>).

$v$  : Volumen del picnómetro (m<sup>3</sup>)

$$\rho_s = \frac{3,26 \cdot 10^{-2} \text{ Kg}}{25 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}$$

$$\rho_s = 1303,38 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

**1.2 Viscosidad cinemática del slurry.**

$$v = t_e \cdot C \tag{Ec. 3.}$$

Donde:

$v$ : Viscosidad cinemática de la suspensión.

$t_e$ : Tiempo de escurrimiento del viscosímetro.

$C$ : Constante del viscosímetro.

$$v = 4,29s \cdot 1,1727cSt/s = 5,03cSt$$

$$\bar{v} = \frac{\sum v}{n} \tag{Ec. 4}$$

Donde:

$\bar{v}$ : Viscosidad cinemática promedio.

$n$ : Número total de mediciones.

$$\bar{v} = \frac{(5,03+5,01+4,98+5,07+4,96+4,88+4,88)cSt}{7} = 4,97cSt$$

**1.3 Viscosidad dinámica del slurry.**

$$\mu = \bar{v} \cdot \rho_s \tag{Ec. 5}$$

Donde:

$\mu$ : Viscosidad dinámica de la suspensión.

$$\mu = 4,97cSt \cdot 1303,38kg / m^3 \cdot 10^{-6} m^2 / s \cdot cSt$$

$$\mu = 6,48 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$$

## 2 Caracterización de las estructuras.

Los cálculos tipos para la caracterización de las estructuras corresponden a una esponja cerámica impregnada con un lodo ácido.

### 2.1 Resistencia mecánica de las estructuras.

Se midió con una balanza el peso soportado por las estructuras, para los cálculos se tomó la esponja cerámica del lodo ácido.

$$msop = mfinal - mbase \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

$msop$  : Masa soportada por las estructuras (kg)

$mfinal$  : Masa final leída en la balanza (kg)

$mbase$  : Masa de la base (kg)

$$msop = 2,23kg - 0,37kg$$

$$msop = 1,86kg$$

Área de las estructuras

$$A = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

$A$  : Área de las esponjas cerámicas ( $m^2$ )

$D$  : Diámetro de las esponjas cerámicas (m)

$$A = \pi \cdot \left( \frac{1,5 \cdot 10^{-2} m}{2} \right)^2$$

$$A = 1,77 \cdot 10^{-4} m^2$$

Fuerza ejercida sobre las esponjas cerámicas

$$F = msop \cdot g \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:

$F$  : Fuerza (N)

$g$  : Gravedad ( $m^2/s$ )

$$F = 1,86kg \cdot 9,807 \frac{m^2}{s}$$

$$F = 18,24N$$

Presión ejercida sobre las esponjas cerámicas

$$P = \frac{F}{A} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde

$P$  : Presión (Pa)

$$P = \frac{18,24N}{1,77 \cdot 10^{-4} m^2}$$

$$P = 1,03 \cdot 10^5 Pa$$

## 2.2 Caída de presión

Se determinó el flujo de agua a través del tiempo de llenado de un envase y la caída de presión a través de las medidas aportadas por un manómetro.

$$Q_{AGUA} = \frac{V_{Agua}}{t_{llenado}} \quad \text{Ec.10}$$

Donde:

$Q_{AGUA}$ : Flujo de agua empleado.

$V_{Agua}$ : Volumen de agua tomado.

$t_{llenado}$ : tiempo de llenado.

$$Q_{AGUA} = \frac{7 \cdot 10^{-5} m^3}{3,15s} = 2,22 \cdot 10^{-5} m^3 / s$$

$$v = \frac{Q_{Agua}}{A} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

$v$ : Velocidad de flujo del agua (m/s)

$$v = \frac{2,22 \cdot 10^{-5} m^3 / s}{4,5 \cdot 10^{-4} m^2} = 4,91 \cdot 10^{-2} m / s$$

$$\Delta P = \rho \cdot g \cdot \Delta h \quad \text{Ec. 12}$$

Donde:

$\Delta P$ : Caída de presión (Pa).

$\rho$ : Densidad del fluido manométrico (Kg/m<sup>3</sup>).

$g$ : Constante gravitacional (m/s<sup>2</sup>).

$\Delta h$ : Diferencia de altura en el fluido manométrico

$$\Delta P = 13533 \text{ Kg} / \text{m}^3 \cdot 9,81 \text{ m} / \text{s}^2 \cdot 0,028 \text{ m} = 3,72 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$\Delta P / h = \frac{\Delta P}{h_{\text{estruc.}}} \quad \text{Ec. 13}$$

$\Delta P / h$  : Caída de presión por altura de lecho (Pa/m).

$h_{\text{estruc.}}$  : Altura de la esponja cerámica (m).

$$\Delta P / h = \frac{3,72 \cdot 10^3 \text{ Pa}}{0,02 \text{ m}} = 1,86 \cdot 10^5 \text{ Pa} / \text{m}$$

### 2.3 Volumen vacío de las estructuras

$$V_{\text{airem}} = V_{\text{mr}} - V_{\text{msr}} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde:

$V_{\text{airem}}$  : Volumen de aire en la estructura cerámica ( $\text{m}^3$ )

$V_{\text{mr}}$  : Volumen de la esponja cerámica con recubrimiento de papel adherente ( $\text{m}^3$ )

$V_{\text{msr}}$  : Volumen de la esponja cerámica sin recubrimiento de papel adherente ( $\text{m}^3$ )

$$V_{\text{airem}} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 - 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{airem}} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$P_e = \frac{V_{\text{airem}}}{V_{\text{mr}}} \cdot 100$$

Ec. 15

Donde:

$P_e$  : Volumen vacío de las estructuras (%).

$V_{\text{airem}}$  : Volumen de aire en la estructura cerámica ( $\text{m}^3$ )

$V_{\text{mr}}$  : Volumen de la esponja cerámica con recubrimiento de papel adherente ( $\text{m}^3$ )

$V_{\text{msr}}$  : Volumen de la esponja cerámica sin recubrimiento de papel adherente ( $\text{m}^3$ )

$$P_e = \frac{1,6 \cdot 10^{-6} m^3}{2,4 \cdot 10^{-6} m^3} \cdot 100$$

$$P_e = 66\%$$

$$\overline{Pe} = \frac{(64+66+67)\%}{3} = 66\%$$

$$Desv = \sqrt{\frac{(66-64)^2 + (66-67)^2 + (66-66)^2}{3}} = 1$$

### 3 *Equilibrio de Adsorción de surfactante: Tabla de concentración de surfactante y masa*

Para realizar las curvas de adsorción (moles de surfactantes adsorbidos por g de alúmina vs. la concentración de surfactante) de la alúmina convencional y la alúmina manométrica se procedió a tomar

**Tabla 16. Valores de concentración de Dodecyl sulfato de sódio para 0,05 L de solución**

Muestra	Concentración i (mol/L)	mol i
1	1,17E-05	5,85E-07
2	2,03E-03	1,02E-04
3	4,06E-03	2,03E-04
4	6,08E-03	3,04E-04
5	8,10E-03	4,05E-04
6	5,17E-02	2,59E-03
7	9,54E-02	4,77E-03
8	1,39E-01	6,95E-03
9	1,60E-01	8,00E-03
10	1,80E-01	9,00E-03

Los valores presentados en la tabla anterior son para realizar la curva de adsorción de la gamma alúmina.

$$V_t = V_{ft} - V_{it} \quad \text{Ec. 16}$$

Donde:

$V_t$ : Volumen total de titulante (L)

$V_{ft}$ : Volumen final de titulante (L)

$V_{it}$ : Volumen inicial de titulante (L)

$$V_t = 0,45 \cdot 10^{-3} L - 0 \cdot 10^{-3} L$$

$$V_t = 0,45 \cdot 10^{-3} L$$

$$V_t \cdot C_t = V_m \cdot C_m \quad \text{Ec. 17}$$

Donde:

$C_t$ : Concentración del titulante empleado (mol/L)

$V_m$ : Volumen de la muestra (L)

$C_m$ : Concentración de la muestra (mol/L)

De la ecuación anterior se obtiene la concentración de la muestra que representa el sobrenadante de la mezcla entre la alúmina y la solución con SDS.

$$C_m = \frac{0,45 \cdot 10^{-3} L \cdot 0,004 \frac{mol}{L}}{1 \cdot 10^{-2} L}$$

$$C_m = 1,80 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L}$$

$$mol_m = C_m \cdot V_s \quad \text{Ec. 18}$$

Donde:

$mol_m$ : moles en la muestra (mol)

$V_s$ : Volumen de la solución (L)

$$mol_m = 1,80 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L} \cdot 0,05L$$

$$mol_m = 9,00 \cdot 10^{-6} mol$$

$$mol_{al} = mol_i - mol_m \quad \text{Ec. 19}$$

Donde:

$mol_{al}$ : Moles de SDS adsorbidos sobre la alúmina (mol)

$mol_i$ : Moles iniciales de SDS (mol).

$$mol_{al} = 1,02 \cdot 10^{-4} mol - 9,00 \cdot 10^{-6} mol$$

$$mol_{al} = 9,25 \cdot 10^{-5} mol$$

$$\frac{mol}{g_{al}} = \frac{mol_{al}}{g_{al}} \quad \text{Ec. 20}$$

Donde:

$g_{al}$ : Cantidad de alúmina empleada (g)

$$\frac{mol}{g_{al}} = \frac{9,25 \cdot 10^{-5} mol}{1g}$$

$$\frac{mol}{g_{al}} = 9,25 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{g}$$

Para determinar las intensidades de los picos de surfactante se procedió de la siguiente manera:

$$At = \frac{b \cdot h}{2} \quad \text{Ec. 21}$$

Donde:

$At$  : Área de la señal ( $\text{cm}^2$ )

$b$  : Base del triángulo (cm)

$h$  : Altura del triángulo (cm)

$$At = \frac{0,5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}}{2} = 0,125\text{cm}^2$$

$$I = \frac{At}{Aref} \quad \text{Ec. 22}$$

Donde:

$Aref$  : Área de referencia ( $\text{cm}^2$ )

$I$  : Intensidad de la señal

$$I = \frac{0,125\text{cm}^2}{1,190\text{cm}^2} = 0,110$$

#### 4 Remoción de fenol: tabla de preparación de fenoles

##### 4.1 Preparación de los patrones de fenol

Primera dilución

Se disuelven 0,2 mL de fenol  $\approx 100\%$  en 2,0L

$$Conc_1 = \frac{\rho_{fenol} \cdot V_{A1}}{V_1} \quad \text{Ec. 23}$$

Donde:

$Conc_1$  : Concentración de la solución diluida 1.

$V_1$  : Volumen de la solución diluida 1.

$V_{A1}$  : Volumen de la alícuota 1.

$\rho_{fenol}$  : Densidad del fenol puro.

$$Conc_1 = \frac{1,073 \text{ g / mL} \cdot 0,2 \text{ mL}}{2000 \text{ mL}} = 0,1073 \text{ g / mL}$$

Segunda dilución

Se calcula el volumen de la alícuota necesaria para producir 500 mL de solución a 10 PPM.

$$V_{A2} = \frac{Conc_2 \cdot V_2}{Conc_1}$$

**Ec. 24**

Donde:

$Conc_2$  : Concentración de la solución diluida 2.

$V_2$  : Volumen de la solución diluida 2.

$V_{A2}$  : Volumen de la alícuota 2.

$$V_{A2} = \frac{10 \text{ mg / L} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot 1000 \text{ mL / L}}{0,1073 \text{ g / mL} \cdot 1000 \text{ mg / g}} = 46,60 \text{ mL}$$

A partir de la solución de 10 PPM de fenol se preparan patrones de 100 mL agregando las cantidades indicadas en la siguiente tabla:

**Tabla 17. Patrones de fenol para la remoción**

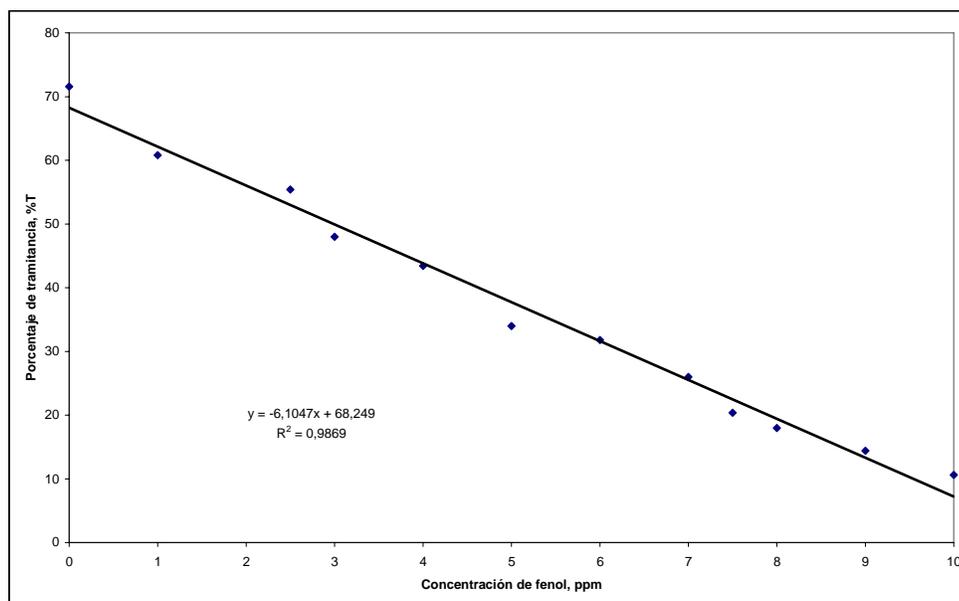
<b>Concentración de fenol (PPM)</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Volumen solución 2 (mL)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Volumen de agua (mL)	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

Empleando la curva de calibración (ANEXO N° 2), se determina la concentración de fenol a la salida del sistema, para ello se mide la absorbancia a cierta longitud de onda.

**[ANEXO N° 2: CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOL]**

**Tabla 18. Datos para la construcción de la curva de calibración**

Concentración de fenol (ppm)	Porcentaje de Tramitancia (%T)
0,0	71,6
1,0	60,8
2,5	55,4
3,0	48,0
4,0	43,4
5,0	34,0
6,0	31,8
7,0	26,0
7,5	20,4
8,0	18,0
9,0	14,4
10,0	10,6



**Figura 52. Curva de calibración para la determinación de fenol.**

**[ANEXO N° 3: CONSTRUCCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN  
SÓLIDO-SDS]**

**Tabla 19. Datos para la determinación de la curva de adsorción SDS-alúmina comercial**

Concentración inicial (mol/L)	Concentración en el sobrenadante (mol/L)	mol/g de alúmina
1,17E-05	0,00E+00	5,85E-07
2,03E-03	1,80E-04	9,25E-05
4,06E-03	2,00E-04	1,93E-04
6,08E-03	2,80E-04	2,90E-04
8,10E-03	6,00E-04	3,75E-04
5,17E-02	3,36E-02	9,05E-04
9,54E-02	6,56E-02	1,49E-03
1,39E-01	1,03E-01	1,79E-03
1,60E-01	1,07E-01	1,80E-03
1,80E-01	1,08E-01	1,81E-03

**Tabla 20. Datos para la determinación de la curva de adsorción SDS-alúmina sintetizada.**

Concentración inicial (mol/L)	Concentración en el sobrenadante (mol/L)	mol/gr de alúmina
0,00100	0,00E+00	5,00E-05
0,00672	2,00E-04	3,26E-04
0,01244	5,00E-04	5,97E-04
0,01816	8,00E-04	8,68E-04
0,02388	2,05E-03	1,09E-03
2,86E-02	1,75E-03	1,34E-03
5,71E-02	3,20E-02	1,26E-03
8,57E-02	6,00E-02	1,29E-03
1,14E-01	8,25E-02	1,58E-03
1,43E-01	1,11E-01	1,59E-03
1,71E-01	1,36E-01	1,74E-03
2,00E-01	1,68E-01	1,63E-03
2,57E-01	2,55E-01	1,00E-04

[ANEXO N° 4: ESPECTROSCOPIAS DE INFRARROJOS]

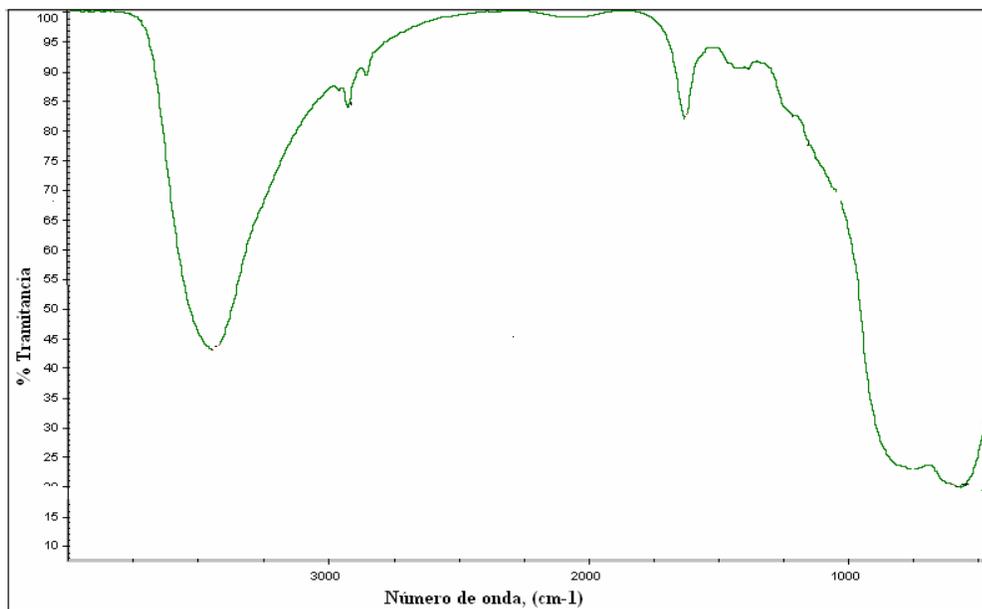


Figura 53. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C2)

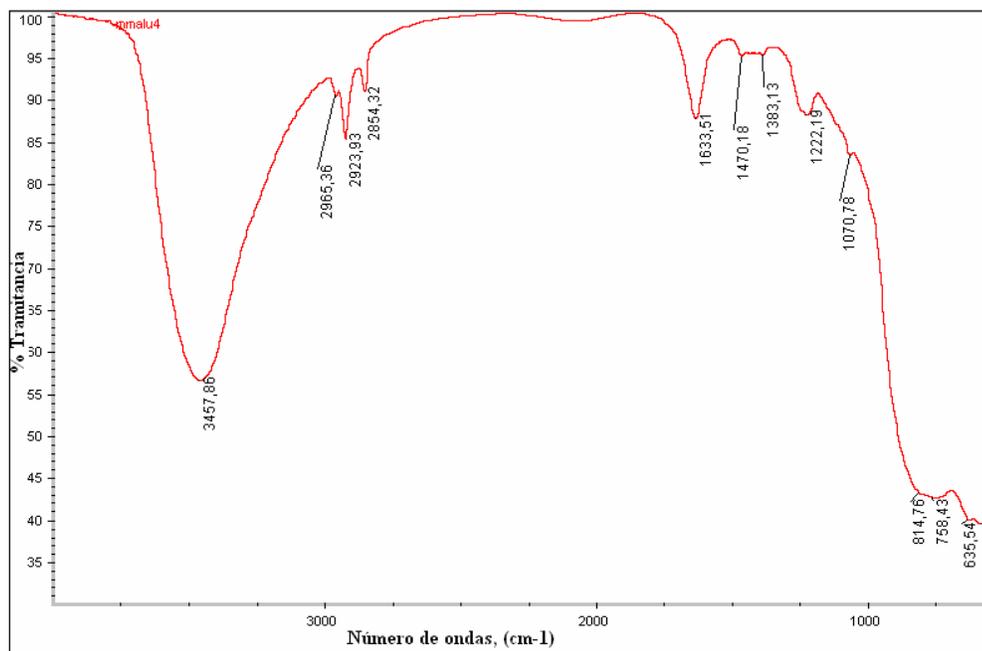


Figura 54. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C4)

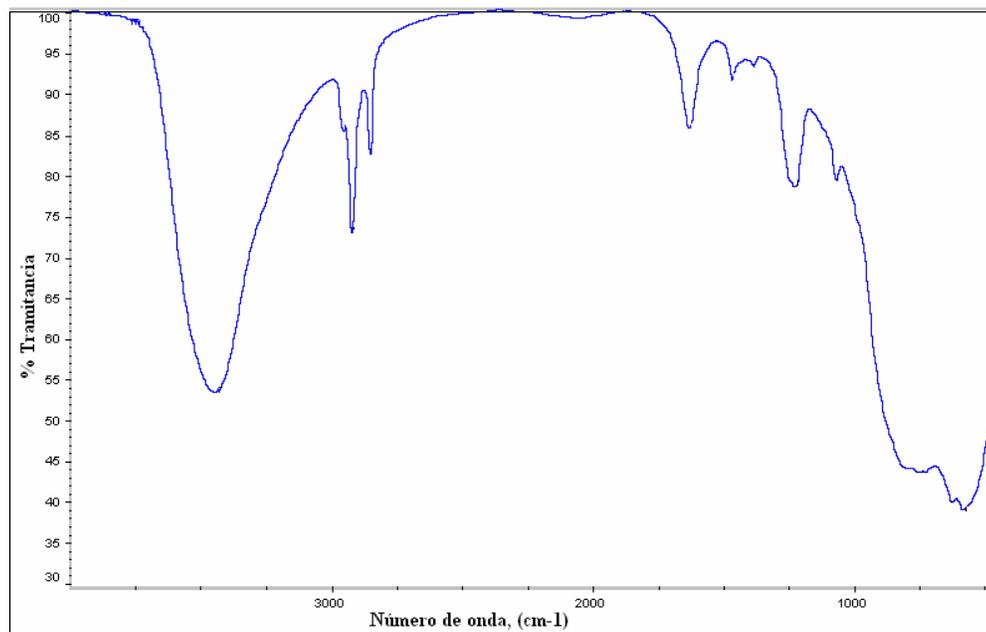


Figura 55. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C6)

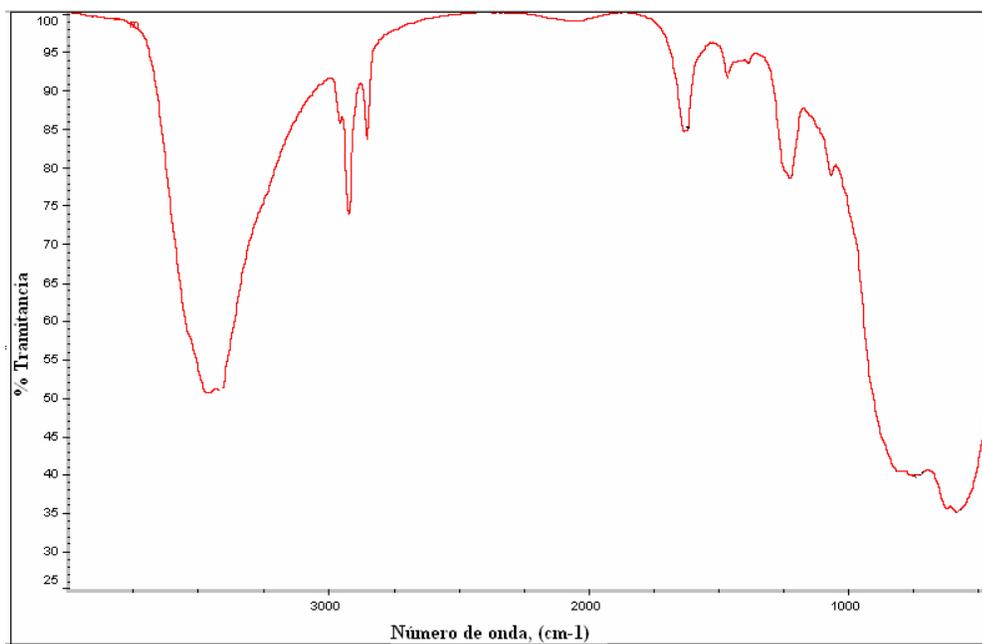


Figura 56. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C8)

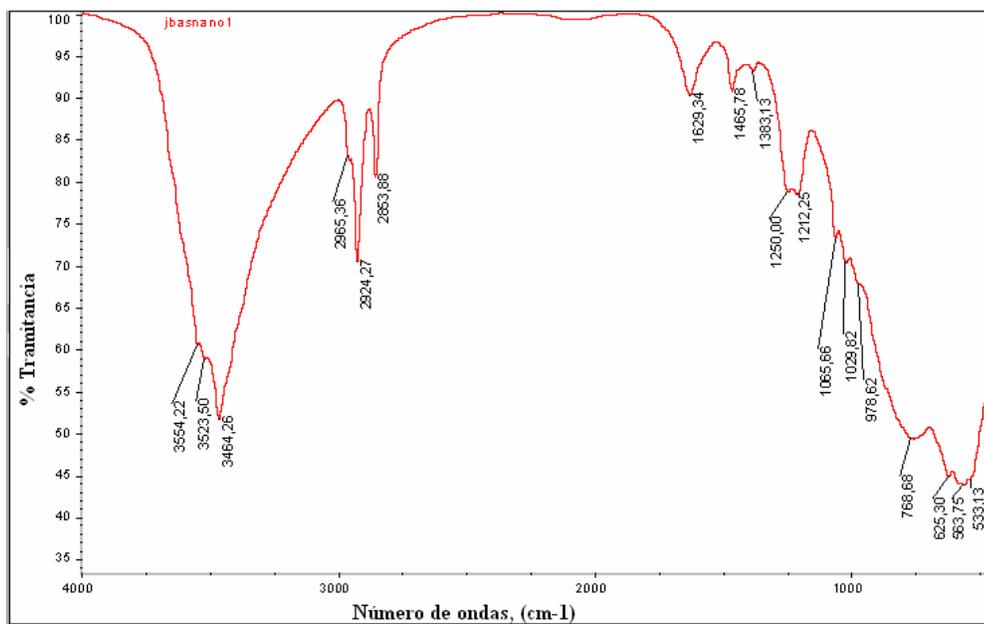


Figura 57. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C'1)

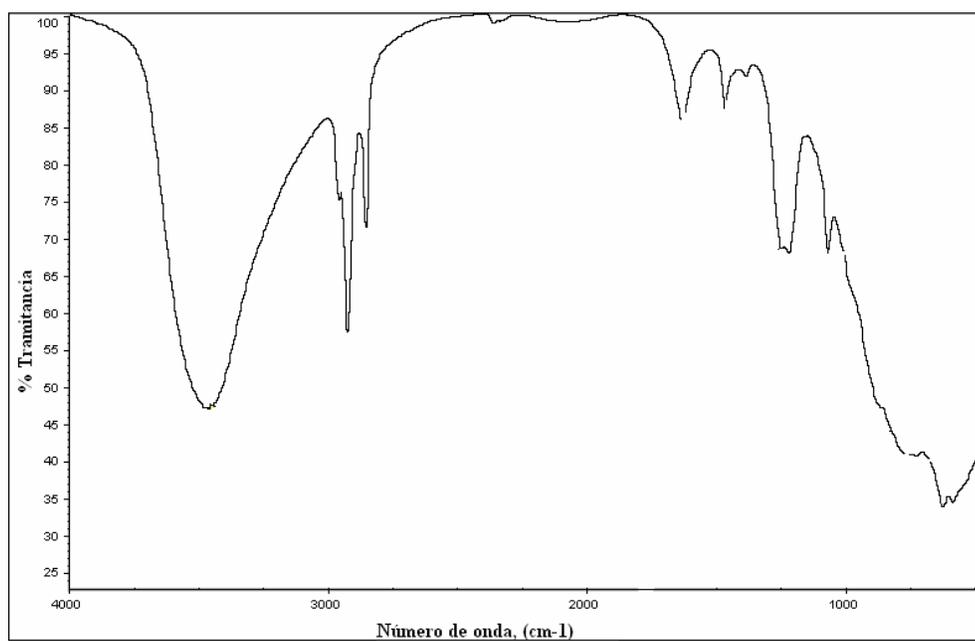


Figura 58. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C'4)

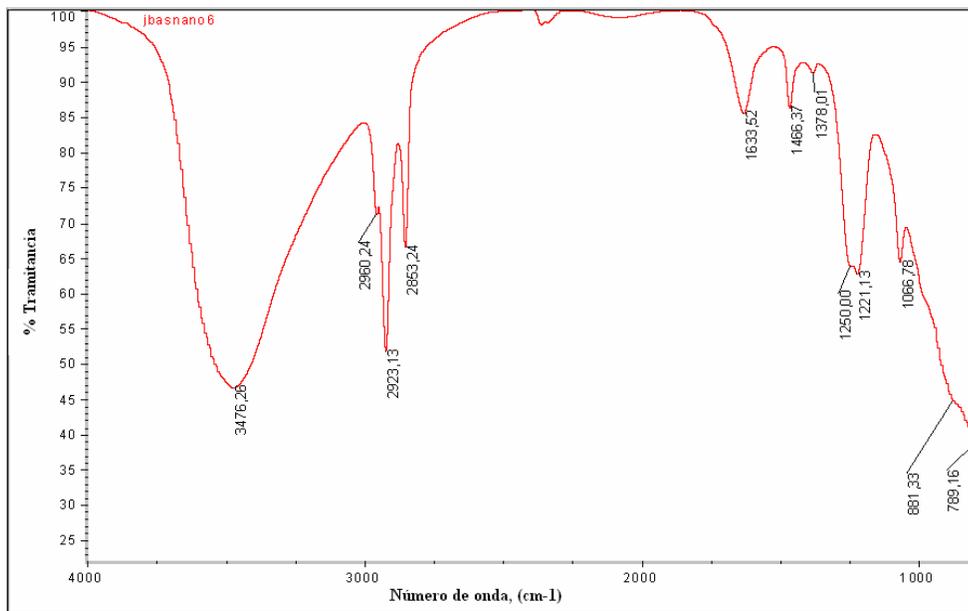


Figura 59. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C'6)

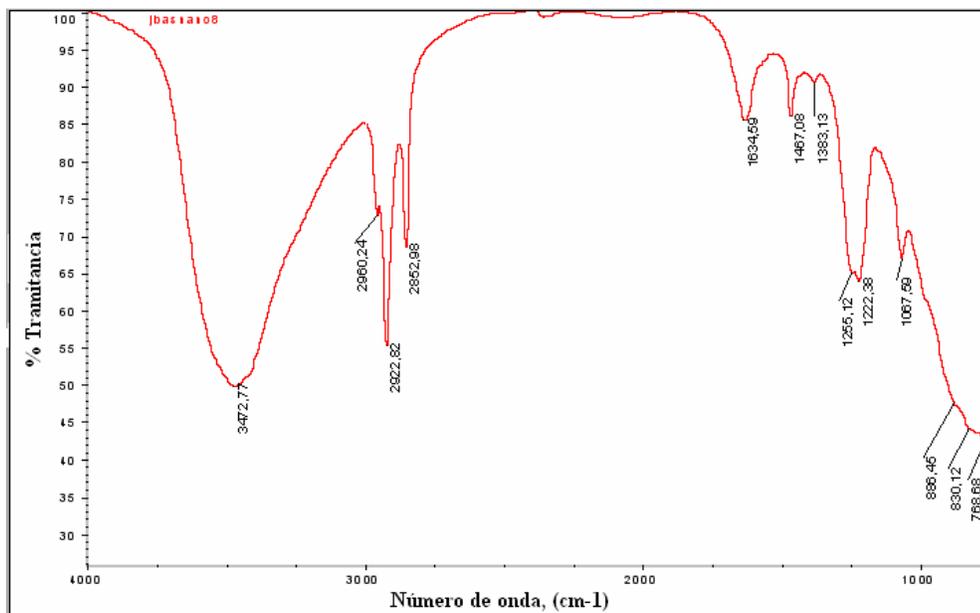
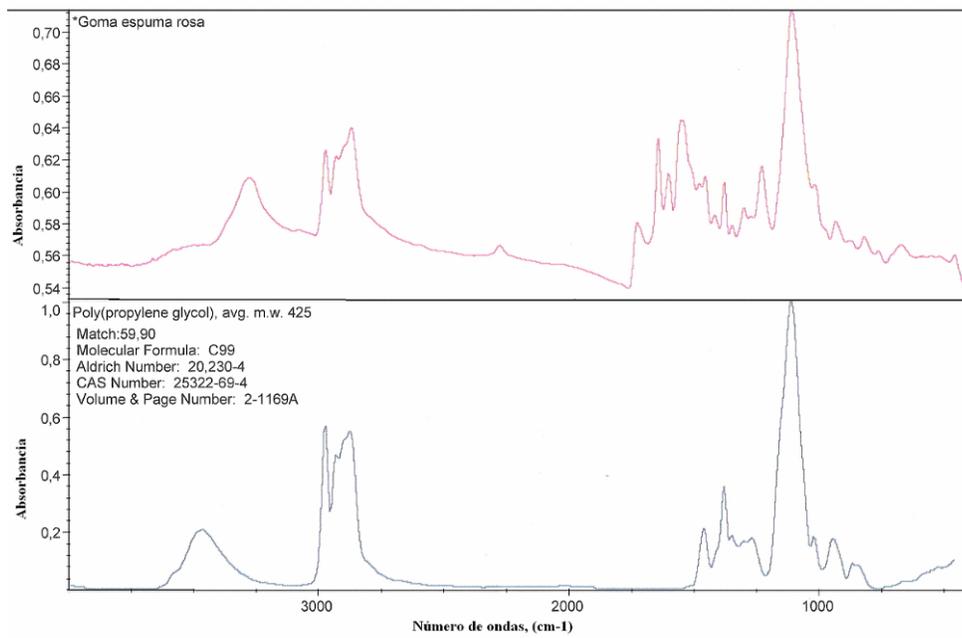
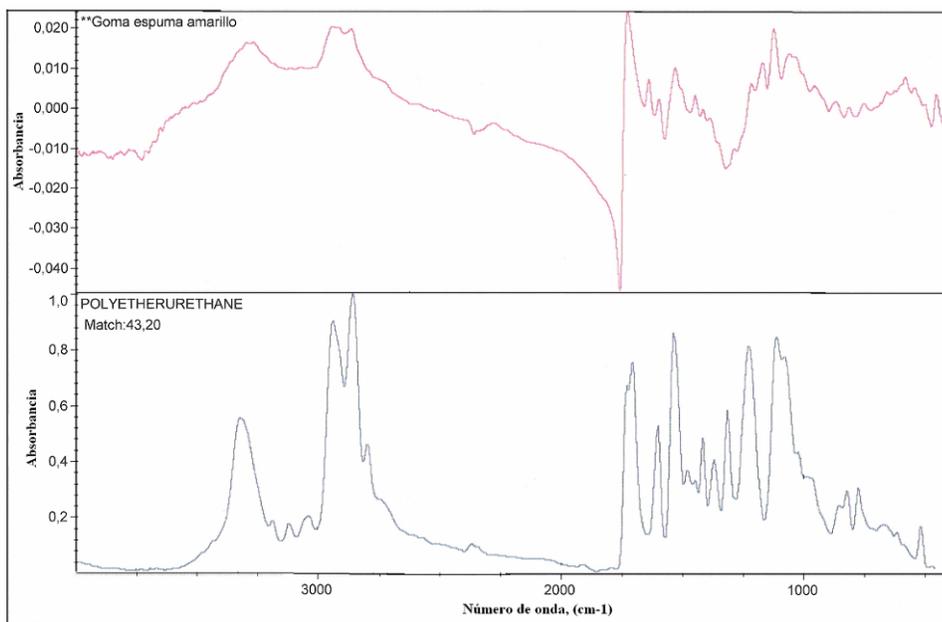


Figura 60. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C'8)



**Figura 61. Espectro de infrarrojo esponja rosada.**



**Figura 62. Espectro de infrarrojo esponja amarilla.**

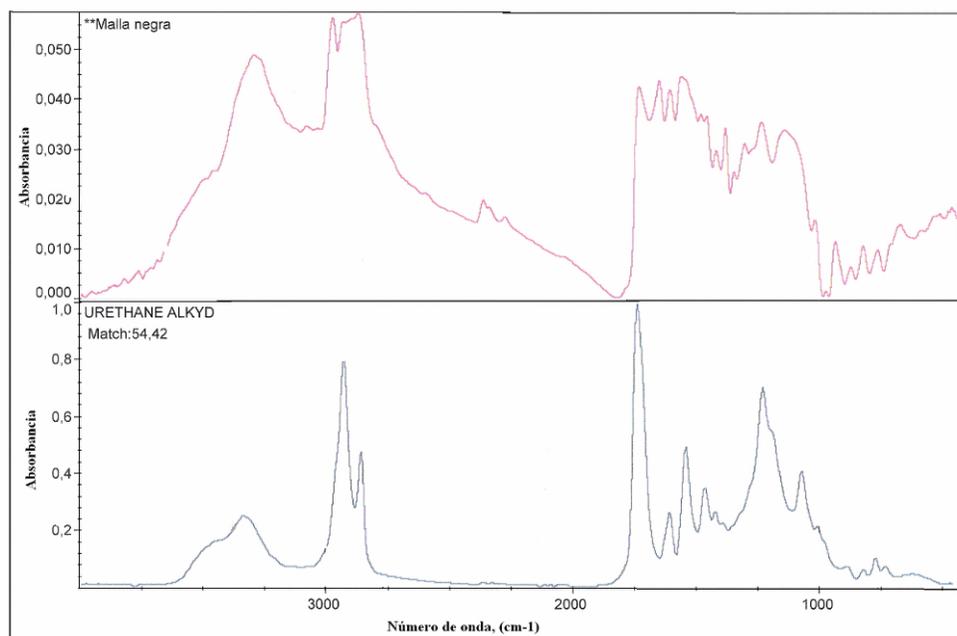


Figura 63. Espectro de infrarrojo esponja negra.

Tabla 21. Áreas e intensidades de las señales de IR alúmina comercial-SDS

Concentración de SDS	Frecuencia	Área de la señal, $A_t$ ( $\text{cm}^2$ )	Área de referencia, $A_{\text{ref}}$ ( $\text{cm}^2$ )	Intensidad
C2	(2858-2850)	0,125	1,190	0,11
	(2926-2920)	0,270		0,23
	(2965-2955)	0,060		0,05
	(1224-1214)	0,210		0,18
C4	(2858-2850)	0,225	1,190	0,19
	(2926-2920)	0,425		0,36
	(2965-2955)	0,100		0,08
	(1224-1214)	0,450		0,38
C6	(2858-2850)	0,840	1,190	0,71
	(2926-2920)	0,963		0,81
	(2965-2955)	0,203		0,17
	(1224-1214)	1,040		0,87
C8	(2858-2850)	0,880	1,190	0,74
	(2926-2920)	1,050		0,88
	(2965-2955)	0,240		0,20
	(1224-1214)	1,120		0,94

Tabla 22. Áreas e intensidades de las señales de IR alúmina sintetizada-SDS

Concentración de SDS	Frecuencia	Área de la señal, $A_t$ ( $\text{cm}^2$ )	Área de referencia, $A_{\text{ref}}$ ( $\text{cm}^2$ )	Intensidad
C'1	(2858-2850)	0,810	1,190	0,68
	(2926-2920)	1,260		1,06
	(2965-2955)	0,630		0,53
	(1224-1214)	0,980		0,82
C'4	(2858-2850)	1,400	1,190	1,18
	(2926-2920)	1,890		1,59
	(2965-2955)	0,400		0,34
	(1224-1214)	2,000		1,68
C'6	(2858-2850)	1,575	1,190	1,32
	(2926-2920)	2,520		2,12
	(2965-2955)	0,500		0,42
	(1224-1214)	2,820		2,37
C'8	(2858-2850)	2,000	1,190	1,68
	(2926-2920)	2,170		1,82
	(2965-2955)	0,480		0,40
	(1224-1214)	2,640		2,22

**[ANEXO N° 5: DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE SDS POR LOS SÓLIDOS EMPLEADOS]**

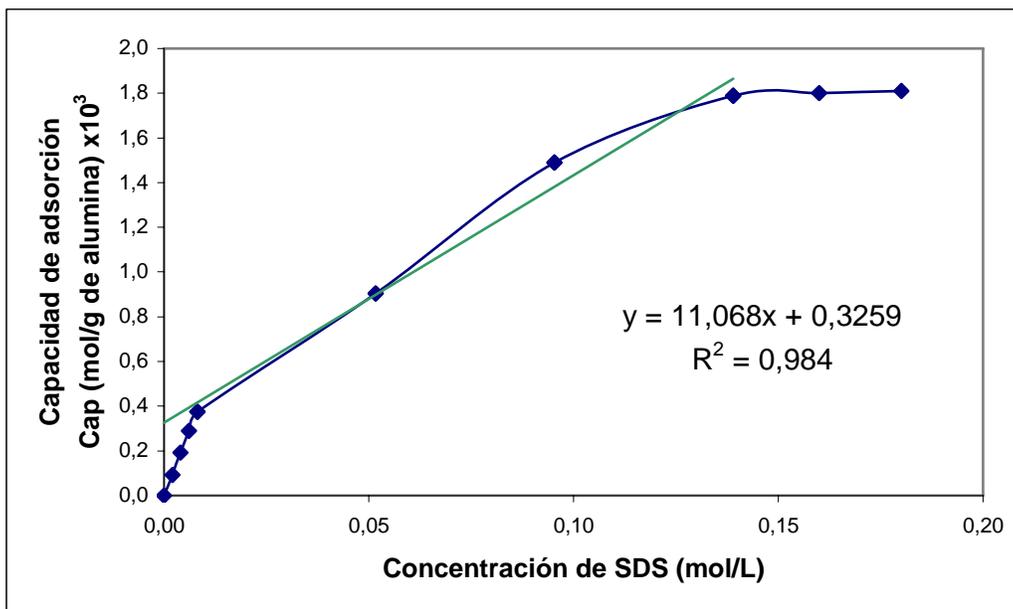


Figura 64. Equilibrio de adsorción alúmina comercial- surfactante y ajuste.

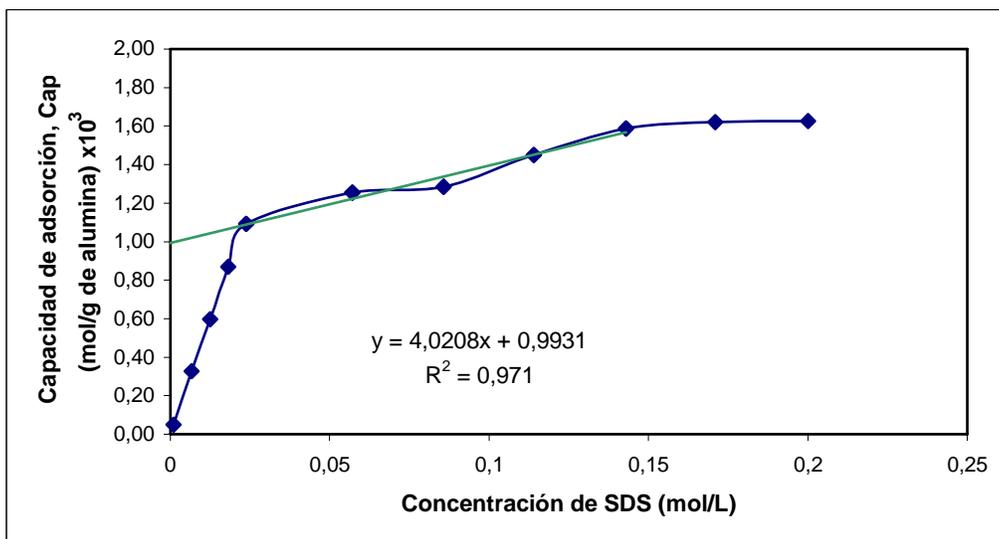
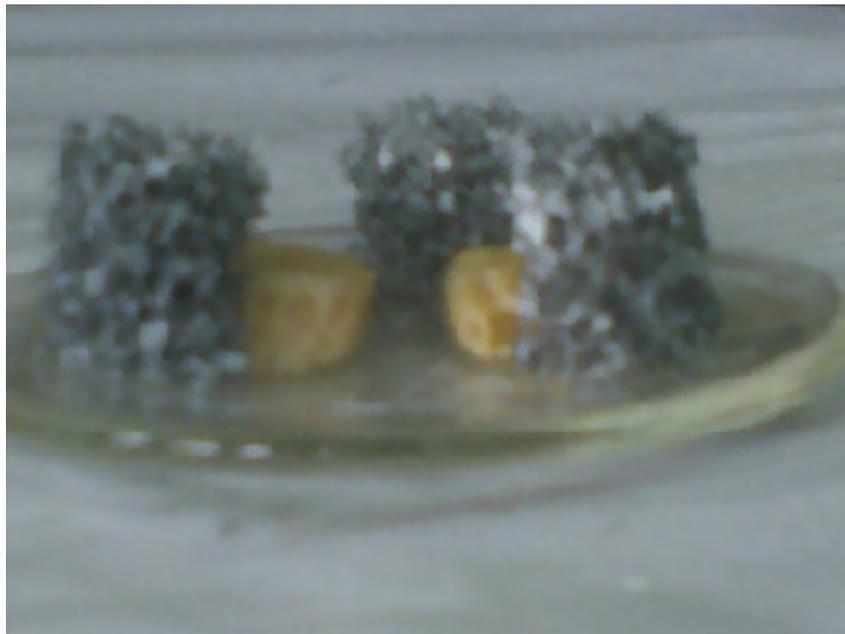


Figura 65. Equilibrio de adsorción alúmina sintetizada- surfactante y ajuste.

**[ANEXO N° 6: ILUSTRACIONES PARA LA OBTENCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CERÁMICAS]**



**Figura 66. Lodos empleados para la impregnación de las esponjas poliméricas.**



**Figura 67. Esponjas poliméricas impregnadas con una capa de la suspensión ácida**



**Figura 68. Esponjas durante el proceso de calcinación.**



**Figura 69. Estructuras cerámicas calcinadas**

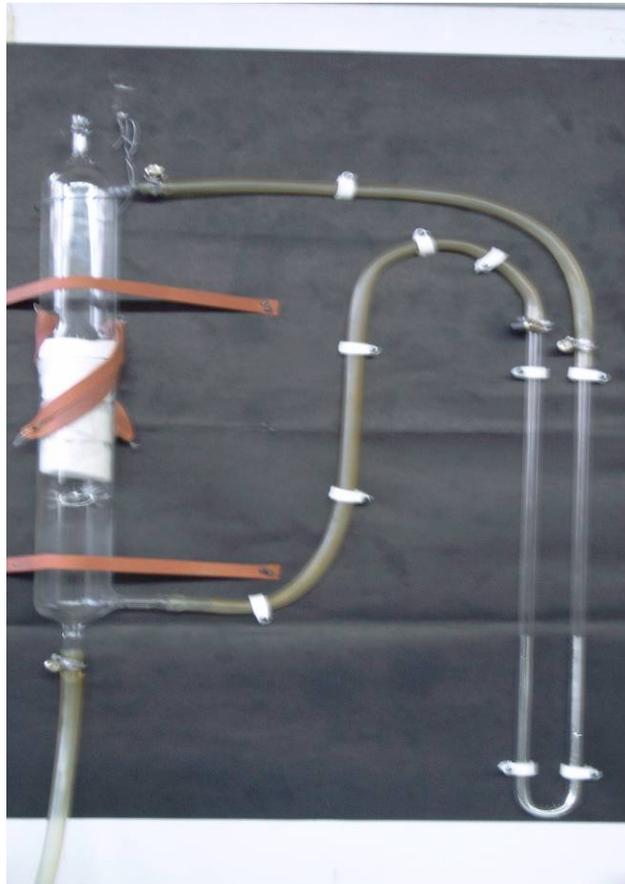
**Tabla 23. Fotos referenciales de las estructuras cerámicas preparadas.**

Lodo de impregnación	Medio de calentamiento	Fotos referenciales
Dulce	Estufa	
Dulce con bohemita	Microonda 50%	
Ácida	Microonda 50%	
Ácida	Estufa	

**Tabla 23(Continuación). Fotos referenciales de las estructuras cerámicas preparadas.**

Lodo de impregnación	Medio de calentamiento	Fotos referenciales
Dulce con bohemita	Estufa	
Ácida con bohemita	Estufa	
Ácida Sintetizada	Estufa	

**[ANEXO N° 7: MEDICIÓN DE LA CAÍDA DE PRESIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CERÁMICAS]**

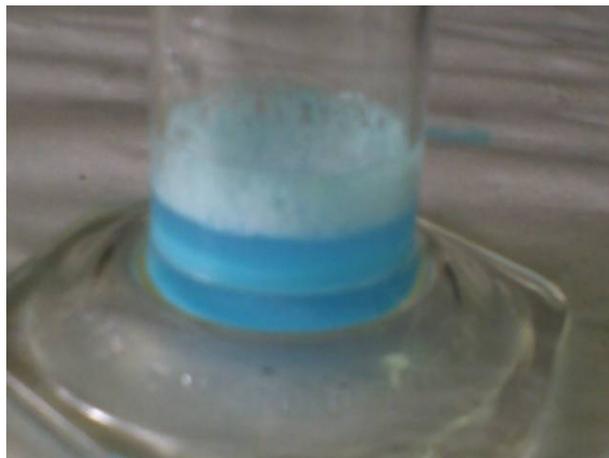


**Figura 70. Dispositivo para medir caída de presión de las estructuras.**

**[ANEXO N° 8: DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SDS EN EL LÍQUIDO SOBRENADANTE]**



**Figura 71. Titulación del sobrenadante por el método de azul de metileno, etapa inicial.**



**Figura 72. Titulación del sobrenadante por el método de azul de metileno, etapa intermedia**



**Figura 73. Titulación del sobrenadante por el método de azul de metileno, obtención del punto final.**

---

**[ANEXO N° 9: DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL A LA SALIDA DEL TRATAMIENTO CON LA ALÚMINA MODIFICADA CON SDS]**



**Figura 74. Muestras con diferentes concentraciones de fenol.**

**[ANEXO N° 10: REPORTE GENERAL DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA ESPONJA CERÁMICA SECADA EN ESTUFA Y PREPARADA EN MEDIO ÁCIDO CON UNA ESPONJA DE 122 PPI]**

Silica Alumina Reference Lot 30

ASAP 2010 V5.02 H Unit 1 Serial # 2134  
Page 1

Sample: ACIDA AMARILLA ESTUFA  
Operator: Roger Solano  
Submitter: UCV  
File Name: C:\ASAP2010\ROGER\UCV\000-410.SMP

Started: 11/2/06 1:45:57PM Analysis  
Adsorptive: N2 Completed: 11/2/06 11:56:35PM Analysis  
Bath: 77,35 K Report Time: 11/14/06 12:17:10PM Thermal  
Correction: No Sample Weight: 0,1464 g Smoothed  
Pressures: No Warm Freespace: 17,3582 cm<sup>3</sup> Cold  
Freespace: 51,4762 cm<sup>3</sup>  
MEASURED  
Equil. Interval: 5 secs Low Pressure  
Dose: None

Analysis Log

Time	Relative Saturation Pressure	Pressure (mmHg)	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	Elapsed (HR:MN)
Press. (mmHg)				01:29
765,75720				
	0,009616405	7,36235	38,4583	01:51
	0,030353477	23,23745	45,2774	01:57
	0,060547922	46,35145	50,4866	02:01
	0,078135019	59,81277	52,8146	02:05
	0,099927343	76,49212	55,3562	02:09
	0,120000811	91,85538	57,4759	02:12
	0,140076066	107,21918	59,4563	02:15
	0,160107018	122,54710	61,3621	02:19
	0,180277620	137,98204	63,1998	02:22
	0,200217296	153,23940	65,1102	02:25
	0,247988033	189,79453	69,3872	02:29





Completed: 11/2/06 11:56:35PM Analysis  
 Bath: 77,35 K Report Time: 11/14/06 12:17:10PM Thermal  
 Correction: No Sample Weight: 0,1464 g Smoothed  
 Pressures: No Warm Freespace: 17,3582 cm<sup>3</sup> Cold  
 Freespace: 51,4762 cm<sup>3</sup> MEASURED  
 Equil. Interval: 5 secs Low Pressure  
 Dose: None

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 233,6642 ± 0,6178 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0,018474 ± 0,000049  
 Y-Intercept: 0,000156 ± 0,000007  
 C: 119,647642  
 VM: 53,676434 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 9,999757e-01

Molecular Cross-section: 0,1620 nm<sup>2</sup>

1/ [VA*(Po/P - 1)]	Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)
	0,060547922	50,4866
0,001277	0,078135019	52,8146
0,001605	0,099927343	55,3562
0,002006	0,120000811	57,4759
0,002373	0,140076066	59,4563
0,002740	0,160107018	61,3621
0,003107	0,180277620	63,1998
0,003480	0,200217296	65,1102
0,003845	0,247988033	69,3872
0,004753		

Silica Alumina Reference Lot 30

ASAP 2010 V5.02 H Unit 1 Serial # 2134  
 Page 6

Sample: ACIDA AMARILLA ESTUFA  
 Operator: Roger Solano  
 Submitter: UCV  
 File Name: C:\ASAP2010\ROGER\UCV\000-410.SMP

Started: 11/2/06 1:45:57PM Analysis  
 Adsorptive: N2 Completed: 11/2/06 11:56:35PM Analysis  
 Bath: 77,35 K Report Time: 11/14/06 12:17:10PM Thermal  
 Correction: No Sample Weight: 0,1464 g Smoothed  
 Pressures: No Warm Freespace: 17,3582 cm<sup>3</sup> Cold  
 Freespace: 51,4762 cm<sup>3</sup>  
 MEASURED  
 Equil. Interval: 5 secs Low Pressure  
 Dose: None

Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area: 324,2784 ± 7,3245 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0,013424 ± 0,000303  
 Y-Intercept: 0,000439 ± 0,000042  
 b: 0,032709  
 VM: 74,491968 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 9,984730e-01  
 Molecular Cross-section: 0,1620 nm<sup>2</sup>

1/ [VA*(Po/P)]	Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)
	0,060547922	50,4866
0,001199	0,078135019	52,8146
0,001479	0,099927343	55,3562
0,001805	0,120000811	57,4759
0,002088		



---

Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g)	Relative	Statistical
	Pressure	Thickness (A)
38,4583	0,009616405	2,6117
45,2774	0,030353477	3,0026
50,4866	0,060547922	3,3429
52,8146	0,078135019	3,5014
55,3562	0,099927343	3,6778
57,4759	0,120000811	3,8278
59,4563	0,140076066	3,9700
61,3621	0,160107018	4,1066
63,1998	0,180277620	4,2404
65,1102	0,200217296	4,3702
69,3872	0,247988033	4,6770
74,3510	0,301814968	5,0240
79,1987	0,352842307	5,3629
84,0817	0,400023606	5,6913
89,6660	0,450512083	6,0653
95,8983	0,499890776	6,4611
103,1167	0,550476114	6,9069
111,6344	0,599740350	7,3919
122,3966	0,650028576	7,9551

Silica Alumina Reference Lot 30

AP 2010 V5.02 H  
Page 10

Unit 1

Serial # 2134

Sample: ACIDA AMARILLA ESTUFA  
Operator: Roger Solano  
Submitter: UCV

File Name: C:\ASAP2010\ROGER\UCV\000-410.SMP  
 Started: 11/2/06 1:45:57PM Analysis  
 Adsorptive: N2 Completed: 11/2/06 11:56:35PM Analysis  
 Bath: 77,35 K Report Time: 11/14/06 12:17:10PM Thermal  
 Correction: No Sample Weight: 0,1464 g Smoothed  
 Pressures: No Warm Freespace: 17,3582 cm<sup>3</sup> Cold  
 Freespace: 51,4762 cm<sup>3</sup>  
 MEASURED  
 Equil. Interval: 5 secs Low Pressure  
 Dose: None

BJH Adsorption Pore Distribution Report

3,5400 x [-5,0000 / ln(P/Po)]0,3330

Radius Range: 8,5000 to 1500,0000 A  
 Adsorbate Property Factor: 9,530000 A  
 Density Conversion Factor: 0,001547

Fraction of Pores Open at Both Ends: 0,000

Incremental Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Radius Range (A) (m <sup>2</sup> /g)	Average Radius (A)	Incremental Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Cumulative Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore
0,251	1251,4- 458,9	549,6	0,006884	0,006884	
1,305	458,9- 214,2	256,1	0,016715	0,023599	
8,383	214,2- 125,0	146,7	0,061474	0,085074	
14,720	125,0- 100,2	109,7	0,080740	0,165813	
24,466	100,2- 81,9	89,1	0,108957	0,274770	
29,770	81,9- 66,8	72,7	0,108224	0,382994	
22,989	66,8- 57,6	61,5	0,070639	0,453634	
20,904	57,6- 50,4	53,5	0,055887	0,509521	
	122,788				

29,270	50,4- 41,0	44,6	0,065272	0,574792
	152,058			
19,372	41,0- 34,3	37,0	0,035805	0,610597
	171,430			
14,469	34,3- 29,2	31,3	0,022654	0,633252
	185,898			
12,320	29,2- 25,3	27,0	0,016604	0,649856
	198,218			
10,368	25,3- 22,3	23,6	0,012213	0,662069
	208,586			
9,011	22,3- 19,7	20,8	0,009367	0,671437
	217,598			
8,295	19,7- 17,6	18,5	0,007672	0,679109
	225,893			
7,371	17,6- 15,7	16,5	0,006096	0,685205
	233,264			
6,874	15,7- 14,2	14,9	0,005119	0,690324
	240,138			
6,483	14,2- 12,8	13,4	0,004344	0,694667
	246,621			
6,917	12,8- 11,4	12,0	0,004137	0,698805
	253,539			
5,285	11,4- 10,2	10,7	0,002828	0,701633
	258,824			
3,058	10,2- 9,7	10,0	0,001522	0,703155
	261,882			
1,816	9,7- 9,3	9,5	0,000861	0,704016
	263,698			
2,060	9,3- 8,8	9,0	0,000928	0,704944
	265,758			

Silica Alumina Reference Lot 30

ASAP 2010 V5.02 H Unit 1 Serial # 2134  
Page 12

Sample: ACIDA AMARILLA ESTUFA  
Operator: Roger Solano  
Submitter: UCV  
File Name: C:\ASAP2010\ROGER\UCV\000-410.SMP

Started: 11/2/06 1:45:57PM Analysis  
Adsortive: N2 Completed: 11/2/06 11:56:35PM Analysis  
Bath: 77,35 K Report Time: 11/14/06 12:17:10PM Thermal  
Correction: No Sample Weight: 0,1464 g Smoothed  
Pressures: No Warm Freespace: 17,3582 cm<sup>3</sup> Cold  
Freespace: 51,4762 cm<sup>3</sup>

MEASURED

Equil. Interval: 5 secs

Low Pressure

Dose: None

BJH Desorption Pore Distribution Report

$$t = 3,5400 \times [-5,0000 / \ln(P/P_0)]^{0,3330}$$

Radius Range: 8,5000 to 1500,0000

A

Adsorbate Property Factor: 9,530000

A

Density Conversion Factor: 0,001547

Fraction of Pores Open at Both

Ends: 0,000

Incremental Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Radius Range (A) (m <sup>2</sup> /g)	Average Cumulative Radius (A)	Incremental Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Cumulative Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore
0,790	260,7- 161,5 0,790	188,2	0,007436	0,007436	
1,031	161,5- 114,9 1,821	130,2	0,006712	0,014148	
0,608	114,9- 102,5 2,429	108,0	0,003283	0,017431	
2,053	102,5- 81,2 4,482	89,3	0,009168	0,026600	
9,829	81,2- 67,7 14,311	73,1	0,035944	0,062544	
32,481	67,7- 57,8 46,792	61,9	0,100533	0,163076	
45,973	57,8- 52,0 92,766	54,5	0,125376	0,288452	
103,971	52,0- 39,4 196,737	43,8	0,227711	0,516163	
49,262	39,4- 33,5 245,998	35,9	0,088397	0,604560	
36,497	33,5- 28,4 282,495	30,5	0,055624	0,660184	
20,555	28,4- 23,6 303,050	25,5	0,026245	0,686430	
7,363	23,6- 21,0 310,413	22,1	0,008154	0,694583	
4,597	21,0- 18,9 315,011	19,8	0,004561	0,699144	



---

Sample: ACIDA AMARILLA ESTUFA  
Operator: Roger Solano  
Submitter: UCV  
File Name: C:\ASAP2010\ROGER\UCV\000-410.SMP

Started: 11/2/06 1:45:57PM Analysis  
Adsorptive: N2 Completed: 11/2/06 11:56:35PM Analysis  
Bath: 77,35 K Report Time: 11/14/06 12:17:10PM Thermal  
Correction: No Sample Weight: 0,1464 g Smoothed  
Pressures: No Warm Freespace: 17,3582 cm<sup>3</sup> Cold  
Freespace: 51,4762 cm<sup>3</sup>  
MEASURED  
Equil. Interval: 5 secs Low Pressure  
Dose: None

---

## Options Report

## Adsorptive Properties

Adsorptive: Nitrogen  
Maximum manifold pressure: 925,00 mmHg  
Non-ideality factor: 0,000062  
Density conversion factor: 0,0015468  
Therm. tran. hard-sphere diameter: 3,860 Å  
Molecular cross-sectional area: 0,162 nm<sup>2</sup>

## Analysis Conditions

## Analysis preparation options:

Fast evacuation: No  
Unrestricted evac from: 5,0 mmHg  
Evacuation time: 0,20 hours  
Leak test: No

## Free Space

Free space group: Measured  
Lower dewar after free space: Yes  
Evacuation time: 0,20 hours  
Outgas test: No

## Equilibration options:

---

Equilibration interval: 5 secs  
Min. equil. delay at P/Po >= 0,995: 600 secs

Sample backfill options:

Backfill at start of analysis:Yes  
Backfill at end of analysis:Yes  
Backfill Gas:Analysis gas

Silica Alumina Reference Lot 30

ASAP 2010 V5.02 H Unit 1 Serial # 2134  
Page 17

Sample: ACIDA AMARILLA ESTUFA  
Operator: Roger Solano  
Submitter: UCV  
File Name: C:\ASAP2010\ROGER\UCV\000-410.SMP

Started: 11/2/06 1:45:57PM Analysis  
Adsorptive: N2 Completed: 11/2/06 11:56:35PM Analysis  
Bath: 77,35 K Report Time: 11/14/06 12:17:10PM Thermal  
Correction: No Sample Weight: 0,1464 g Smoothed  
Pressures: No Warm Freespace: 17,3582 cm<sup>3</sup> Cold  
Freespace: 51,4762 cm<sup>3</sup>  
MEASURED  
Equil. Interval: 5 secs Low Pressure  
Dose: None

---

Options Report

Target pressure options:

Use first pressure fixed dose:No  
Use maximum volume increment: No  
Target tolerance: 5,0 % or 5,0 mmHg  
Low pressure dosing: No

Po and Temperature options:

Po type: Measured  
Temperature type: Entered  
Temperature: 77,35 K  
Measurement interval: 120 minutes



## APÉNDICES

---

**[ANEXO N° 1: CÁLCULOS TIPOS]****1 Propiedades del slurry: densidad y viscosidad.*****1.1 Densidad de la suspensión***

Los datos presentados a continuación corresponden al lodo ácido para impregnar las estructuras

$$m_s = m_l - m_v \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

$m_s$  : Masa de la suspensión (kg)

$m_l$  : Masa del picnómetro lleno (Kg)

$m_v$  : Masa del picnómetro vacío (Kg)

$$m_s = 49,29 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} - 16,70 \cdot 10^{-3} \text{ Kg}$$
$$m_s = 3,26 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$$

$$\rho_s = \frac{m_s}{v} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

$\rho_s$  : Densidad de la suspensión (kg/m<sup>3</sup>).

$v$  : Volumen del picnómetro (m<sup>3</sup>)

$$\rho_s = \frac{3,26 \cdot 10^{-2} \text{ Kg}}{25 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}$$

$$\rho_s = 1303,38 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

**1.2 Viscosidad cinemática del slurry.**

$$v = t_e \cdot C \tag{Ec. 3.}$$

Donde:

$v$ : Viscosidad cinemática de la suspensión.

$t_e$ : Tiempo de escurrimiento del viscosímetro.

$C$ : Constante del viscosímetro.

$$v = 4,29s \cdot 1,1727cSt/s = 5,03cSt$$

$$\bar{v} = \frac{\sum v}{n} \tag{Ec. 4}$$

Donde:

$\bar{v}$ : Viscosidad cinemática promedio.

$n$ : Número total de mediciones.

$$\bar{v} = \frac{(5,03+5,01+4,98+5,07+4,96+4,88+4,88)cSt}{7} = 4,97cSt$$

**1.3 Viscosidad dinámica del slurry.**

$$\mu = \bar{v} \cdot \rho_s \tag{Ec. 5}$$

Donde:

$\mu$ : Viscosidad dinámica de la suspensión.

$$\mu = 4,97cSt \cdot 1303,38kg / m^3 \cdot 10^{-6} m^2 / s \cdot cSt$$

$$\mu = 6,48 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$$

## 2 Caracterización de las estructuras.

Los cálculos tipos para la caracterización de las estructuras corresponden a una esponja cerámica impregnada con un lodo ácido.

### 2.1 Resistencia mecánica de las estructuras.

Se midió con una balanza el peso soportado por las estructuras, para los cálculos se tomó la esponja cerámica del lodo ácido.

$$msop = mfinal - mbase \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

$msop$  : Masa soportada por las estructuras (kg)

$mfinal$  : Masa final leída en la balanza (kg)

$mbase$  : Masa de la base (kg)

$$msop = 2,23kg - 0,37kg$$

$$msop = 1,86kg$$

Área de las estructuras

$$A = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

$A$  : Área de las esponjas cerámicas ( $m^2$ )

$D$  : Diámetro de las esponjas cerámicas (m)

$$A = \pi \cdot \left( \frac{1,5 \cdot 10^{-2} m}{2} \right)^2$$

$$A = 1,77 \cdot 10^{-4} m^2$$

Fuerza ejercida sobre las esponjas cerámicas

$$F = msop \cdot g \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:

$F$  : Fuerza (N)

$g$  : Gravedad ( $m^2/s$ )

$$F = 1,86kg \cdot 9,807 \frac{m^2}{s}$$

$$F = 18,24N$$

Presión ejercida sobre las esponjas cerámicas

$$P = \frac{F}{A} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde

$P$  : Presión (Pa)

$$P = \frac{18,24N}{1,77 \cdot 10^{-4} m^2}$$

$$P = 1,03 \cdot 10^5 Pa$$

## 2.2 Caída de presión

Se determinó el flujo de agua a través del tiempo de llenado de un envase y la caída de presión a través de las medidas aportadas por un manómetro.

$$Q_{AGUA} = \frac{V_{Agua}}{t_{llenado}} \quad \text{Ec.10}$$

Donde:

$Q_{AGUA}$ : Flujo de agua empleado.

$V_{Agua}$ : Volumen de agua tomado.

$t_{llenado}$ : tiempo de llenado.

$$Q_{AGUA} = \frac{7 \cdot 10^{-5} m^3}{3,15s} = 2,22 \cdot 10^{-5} m^3 / s$$

$$v = \frac{Q_{Agua}}{A} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

$v$ : Velocidad de flujo del agua (m/s)

$$v = \frac{2,22 \cdot 10^{-5} m^3 / s}{4,5 \cdot 10^{-4} m^2} = 4,91 \cdot 10^{-2} m / s$$

$$\Delta P = \rho \cdot g \cdot \Delta h \quad \text{Ec. 12}$$

Donde:

$\Delta P$ : Caída de presión (Pa).

$\rho$ : Densidad del fluido manométrico (Kg/m<sup>3</sup>).

$g$ : Constante gravitacional (m/s<sup>2</sup>).

$\Delta h$ : Diferencia de altura en el fluido manométrico

$$\Delta P = 13533 \text{ Kg} / \text{m}^3 \cdot 9,81 \text{ m} / \text{s}^2 \cdot 0,028 \text{ m} = 3,72 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$\Delta P / h = \frac{\Delta P}{h_{\text{estruc.}}} \quad \text{Ec. 13}$$

$\Delta P / h$  : Caída de presión por altura de lecho (Pa/m).

$h_{\text{estruc.}}$  : Altura de la esponja cerámica (m).

$$\Delta P / h = \frac{3,72 \cdot 10^3 \text{ Pa}}{0,02 \text{ m}} = 1,86 \cdot 10^5 \text{ Pa} / \text{m}$$

### 2.3 Volumen vacío de las estructuras

$$V_{\text{airem}} = V_{\text{mr}} - V_{\text{msr}} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde:

$V_{\text{airem}}$  : Volumen de aire en la estructura cerámica (m<sup>3</sup>)

$V_{\text{mr}}$  : Volumen de la esponja cerámica con recubrimiento de papel adherente (m<sup>3</sup>)

$V_{\text{msr}}$  : Volumen de la esponja cerámica sin recubrimiento de papel adherente (m<sup>3</sup>)

$$V_{\text{airem}} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 - 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{airem}} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$P_e = \frac{V_{\text{airem}}}{V_{\text{mr}}} \cdot 100$$

Ec. 15

Donde:

$P_e$  : Volumen vacío de las estructuras (%).

$V_{\text{airem}}$  : Volumen de aire en la estructura cerámica (m<sup>3</sup>)

$V_{\text{mr}}$  : Volumen de la esponja cerámica con recubrimiento de papel adherente (m<sup>3</sup>)

$V_{\text{msr}}$  : Volumen de la esponja cerámica sin recubrimiento de papel adherente (m<sup>3</sup>)

$$P_e = \frac{1,6 \cdot 10^{-6} m^3}{2,4 \cdot 10^{-6} m^3} \cdot 100$$

$$P_e = 66\%$$

$$\overline{Pe} = \frac{(64+66+67)\%}{3} = 66\%$$

$$Desv = \sqrt{\frac{(66-64)^2 + (66-67)^2 + (66-66)^2}{3}} = 1$$

### 3 *Equilibrio de Adsorción de surfactante: Tabla de concentración de surfactante y masa*

Para realizar las curvas de adsorción (moles de surfactantes adsorbidos por g de alúmina vs. la concentración de surfactante) de la alúmina convencional y la alúmina manométrica se procedió a tomar

**Tabla 16. Valores de concentración de Dodecyl sulfato de sódio para 0,05 L de solución**

Muestra	Concentración i (mol/L)	mol i
1	1,17E-05	5,85E-07
2	2,03E-03	1,02E-04
3	4,06E-03	2,03E-04
4	6,08E-03	3,04E-04
5	8,10E-03	4,05E-04
6	5,17E-02	2,59E-03
7	9,54E-02	4,77E-03
8	1,39E-01	6,95E-03
9	1,60E-01	8,00E-03
10	1,80E-01	9,00E-03

Los valores presentados en la tabla anterior son para realizar la curva de adsorción de la gamma alúmina.

$$V_t = V_{ft} - V_{it} \quad \text{Ec. 16}$$

Donde:

$V_t$ : Volumen total de titulante (L)

$V_{ft}$ : Volumen final de titulante (L)

$V_{it}$ : Volumen inicial de titulante (L)

$$V_t = 0,45 \cdot 10^{-3} L - 0 \cdot 10^{-3} L$$

$$V_t = 0,45 \cdot 10^{-3} L$$

$$V_t \cdot C_t = V_m \cdot C_m \quad \text{Ec. 17}$$

Donde:

$C_t$ : Concentración del titulante empleado (mol/L)

$V_m$ : Volumen de la muestra (L)

$C_m$ : Concentración de la muestra (mol/L)

De la ecuación anterior se obtiene la concentración de la muestra que representa el sobrenadante de la mezcla entre la alúmina y la solución con SDS.

$$C_m = \frac{0,45 \cdot 10^{-3} L \cdot 0,004 \frac{mol}{L}}{1 \cdot 10^{-2} L}$$

$$C_m = 1,80 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L}$$

$$mol_m = C_m \cdot V_s \quad \text{Ec. 18}$$

Donde:

$mol_m$ : moles en la muestra (mol)

$V_s$ : Volumen de la solución (L)

$$mol_m = 1,80 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L} \cdot 0,05L$$

$$mol_m = 9,00 \cdot 10^{-6} mol$$

$$mol_{al} = mol_i - mol_m \quad \text{Ec. 19}$$

Donde:

$mol_{al}$ : Moles de SDS adsorbidos sobre la alúmina (mol)

$mol_i$ : Moles iniciales de SDS (mol).

$$mol_{al} = 1,02 \cdot 10^{-4} mol - 9,00 \cdot 10^{-6} mol$$

$$mol_{al} = 9,25 \cdot 10^{-5} mol$$

$$\frac{mol}{g_{al}} = \frac{mol_{al}}{g_{al}} \quad \text{Ec. 20}$$

Donde:

$g_{al}$ : Cantidad de alúmina empleada (g)

$$\frac{mol}{g_{al}} = \frac{9,25 \cdot 10^{-5} mol}{1g}$$

$$\frac{mol}{g_{al}} = 9,25 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{g}$$

Para determinar las intensidades de los picos de surfactante se procedió de la siguiente manera:

$$At = \frac{b \cdot h}{2} \quad \text{Ec. 21}$$

Donde:

$At$  : Área de la señal ( $\text{cm}^2$ )

$b$  : Base del triángulo (cm)

$h$  : Altura del triángulo (cm)

$$At = \frac{0,5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}}{2} = 0,125\text{cm}^2$$

$$I = \frac{At}{Aref} \quad \text{Ec. 22}$$

Donde:

$Aref$  : Área de referencia ( $\text{cm}^2$ )

$I$  : Intensidad de la señal

$$I = \frac{0,125\text{cm}^2}{1,190\text{cm}^2} = 0,110$$

#### 4 Remoción de fenol: tabla de preparación de fenoles

##### 4.1 Preparación de los patrones de fenol

Primera dilución

Se disuelven 0,2 mL de fenol  $\approx 100\%$  en 2,0L

$$Conc_1 = \frac{\rho_{fenol} \cdot V_{A1}}{V_1} \quad \text{Ec. 23}$$

Donde:

$Conc_1$  : Concentración de la solución diluida 1.

$V_1$  : Volumen de la solución diluida 1.

$V_{A1}$  : Volumen de la alícuota 1.

$\rho_{fenol}$  : Densidad del fenol puro.

$$Conc_1 = \frac{1,073 \text{ g / mL} \cdot 0,2 \text{ mL}}{2000 \text{ mL}} = 0,1073 \text{ g / mL}$$

Segunda dilución

Se calcula el volumen de la alícuota necesaria para producir 500 mL de solución a 10 PPM.

$$V_{A2} = \frac{Conc_2 \cdot V_2}{Conc_1}$$

**Ec. 24**

Donde:

$Conc_2$  : Concentración de la solución diluida 2.

$V_2$  : Volumen de la solución diluida 2.

$V_{A2}$  : Volumen de la alícuota 2.

$$V_{A2} = \frac{10 \text{ mg / L} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot 1000 \text{ mL / L}}{0,1073 \text{ g / mL} \cdot 1000 \text{ mg / g}} = 46,60 \text{ mL}$$

A partir de la solución de 10 PPM de fenol se preparan patrones de 100 mL agregando las cantidades indicadas en la siguiente tabla:

**Tabla 17. Patrones de fenol para la remoción**

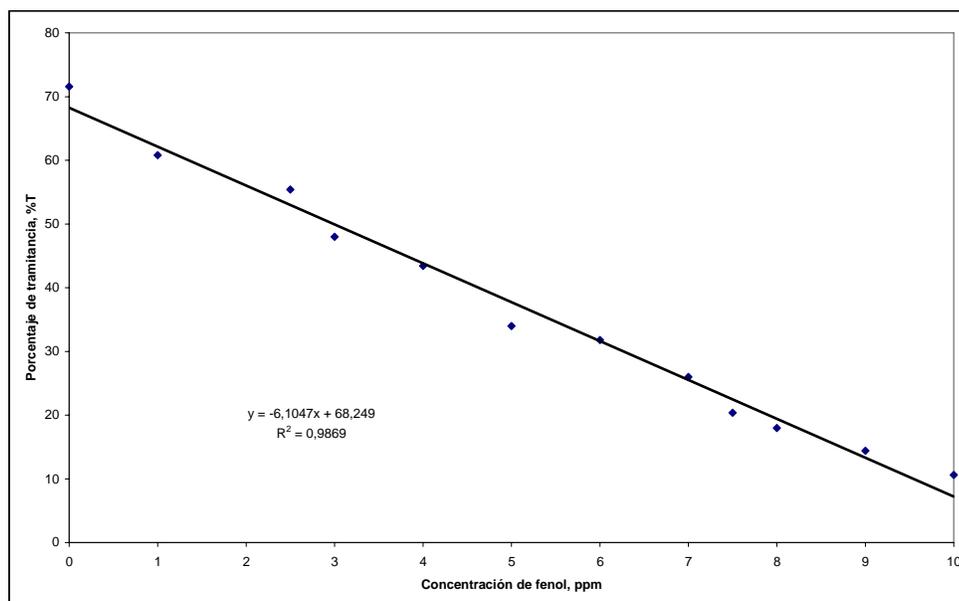
<b>Concentración de fenol (PPM)</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Volumen solución 2 (mL)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Volumen de agua (mL)	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

Empleando la curva de calibración (ANEXO N° 2), se determina la concentración de fenol a la salida del sistema, para ello se mide la absorbancia a cierta longitud de onda.

**[ANEXO N° 2: CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE FENOL]**

**Tabla 18. Datos para la construcción de la curva de calibración**

Concentración de fenol (ppm)	Porcentaje de Tramitancia (%T)
0,0	71,6
1,0	60,8
2,5	55,4
3,0	48,0
4,0	43,4
5,0	34,0
6,0	31,8
7,0	26,0
7,5	20,4
8,0	18,0
9,0	14,4
10,0	10,6



**Figura 52. Curva de calibración para la determinación de fenol.**

**[ANEXO N° 3: CONSTRUCCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN  
SÓLIDO-SDS]**

**Tabla 19. Datos para la determinación de la curva de adsorción SDS-alúmina comercial**

Concentración inicial (mol/L)	Concentración en el sobrenadante (mol/L)	mol/g de alúmina
1,17E-05	0,00E+00	5,85E-07
2,03E-03	1,80E-04	9,25E-05
4,06E-03	2,00E-04	1,93E-04
6,08E-03	2,80E-04	2,90E-04
8,10E-03	6,00E-04	3,75E-04
5,17E-02	3,36E-02	9,05E-04
9,54E-02	6,56E-02	1,49E-03
1,39E-01	1,03E-01	1,79E-03
1,60E-01	1,07E-01	1,80E-03
1,80E-01	1,08E-01	1,81E-03

**Tabla 20. Datos para la determinación de la curva de adsorción SDS-alúmina sintetizada.**

Concentración inicial (mol/L)	Concentración en el sobrenadante (mol/L)	mol/gr de alúmina
0,00100	0,00E+00	5,00E-05
0,00672	2,00E-04	3,26E-04
0,01244	5,00E-04	5,97E-04
0,01816	8,00E-04	8,68E-04
0,02388	2,05E-03	1,09E-03
2,86E-02	1,75E-03	1,34E-03
5,71E-02	3,20E-02	1,26E-03
8,57E-02	6,00E-02	1,29E-03
1,14E-01	8,25E-02	1,58E-03
1,43E-01	1,11E-01	1,59E-03
1,71E-01	1,36E-01	1,74E-03
2,00E-01	1,68E-01	1,63E-03
2,57E-01	2,55E-01	1,00E-04

[ANEXO N° 4: ESPECTROSCOPIAS DE INFRARROJOS]

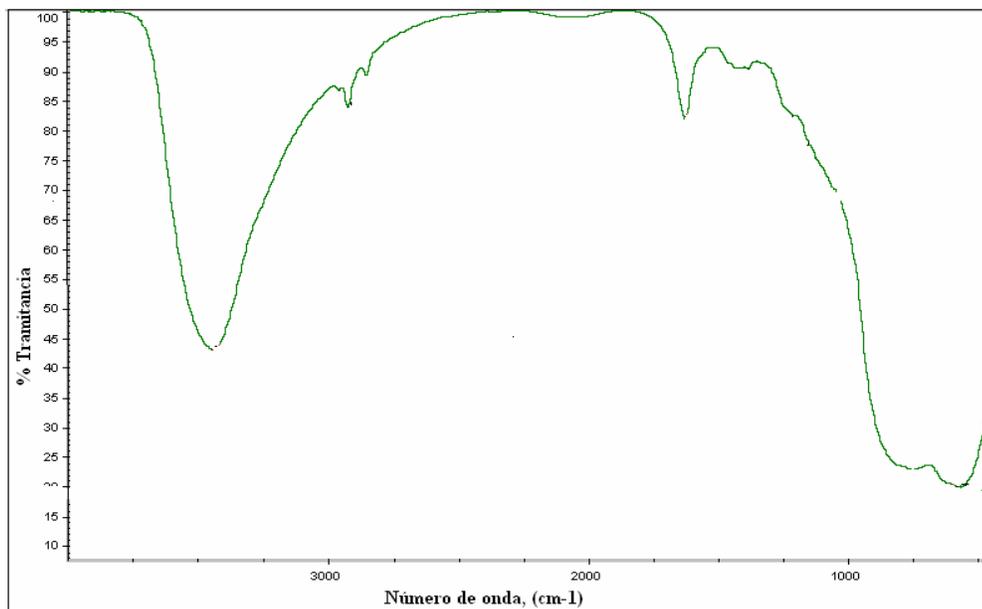


Figura 53. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C2)

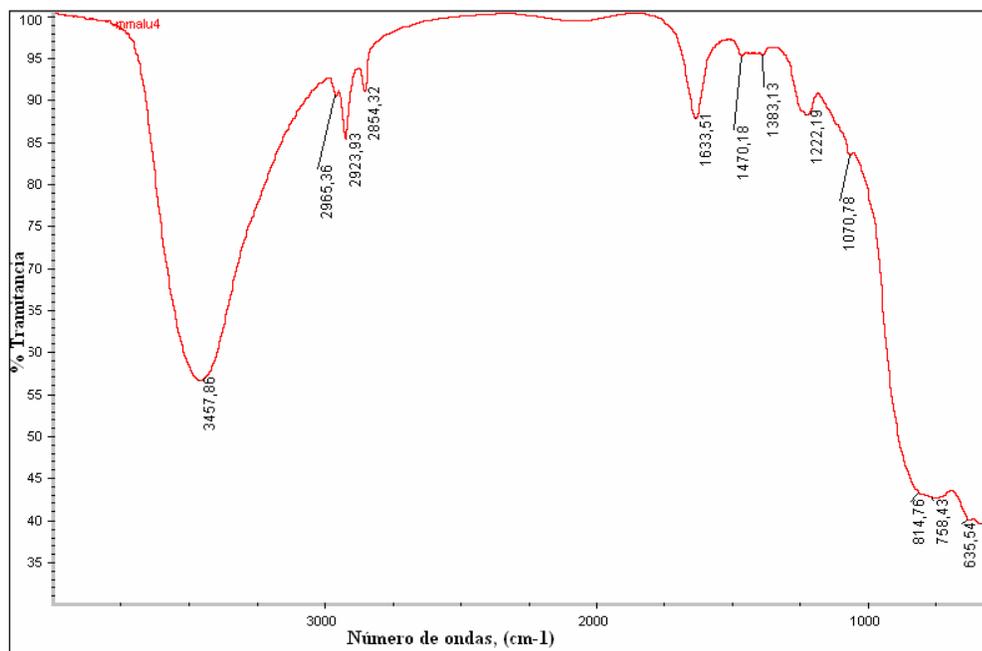


Figura 54. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C4)

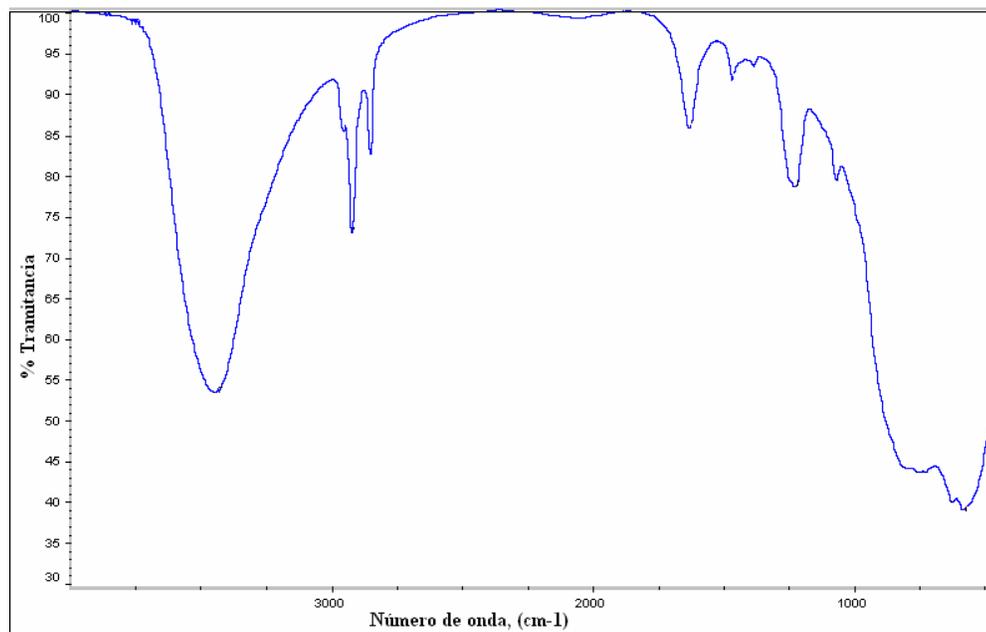


Figura 55. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C6)

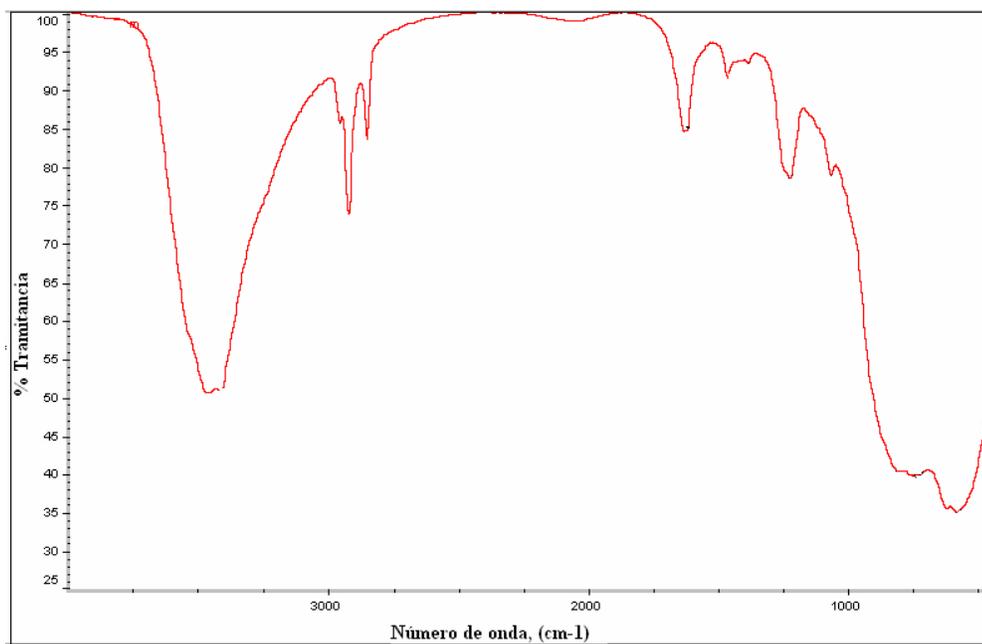


Figura 56. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C8)

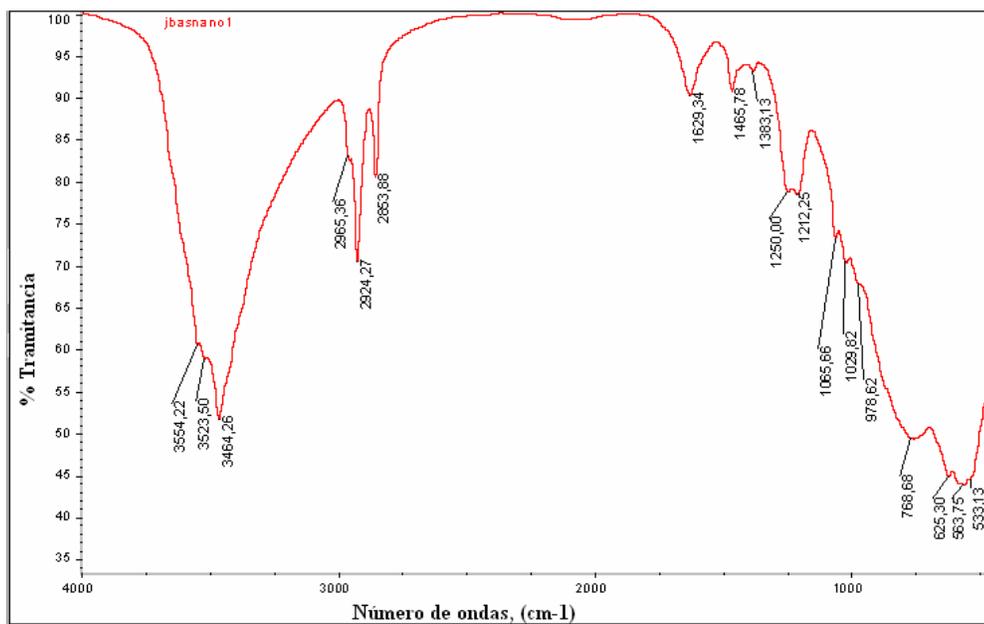


Figura 57. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C'1)

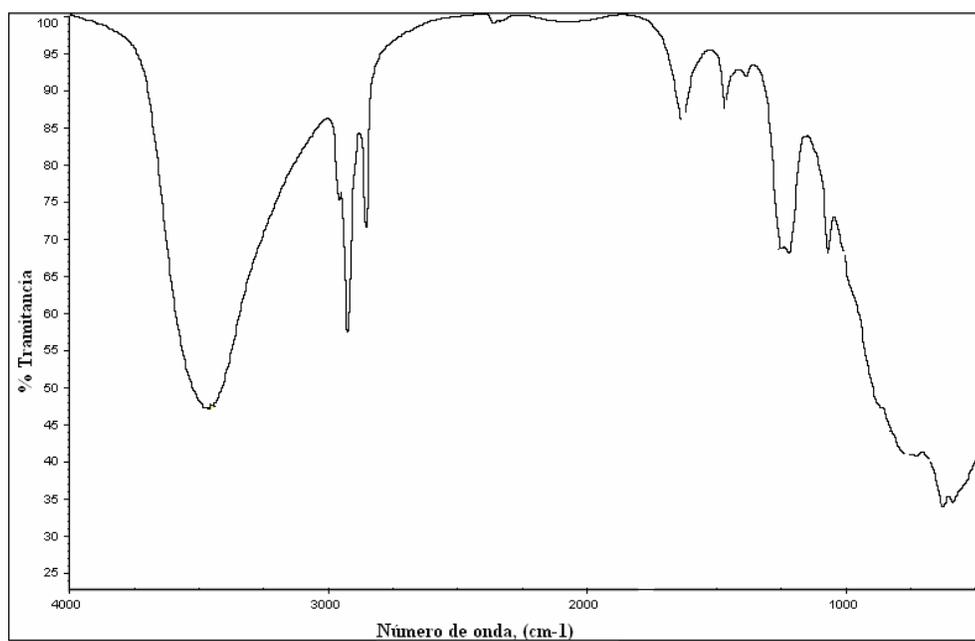


Figura 58. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C'4)

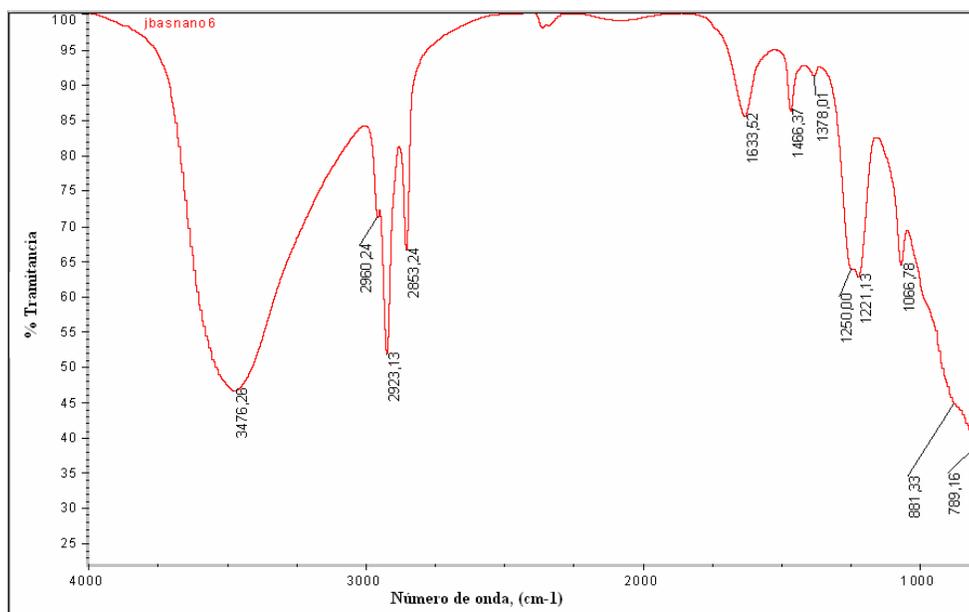


Figura 59. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C'6)

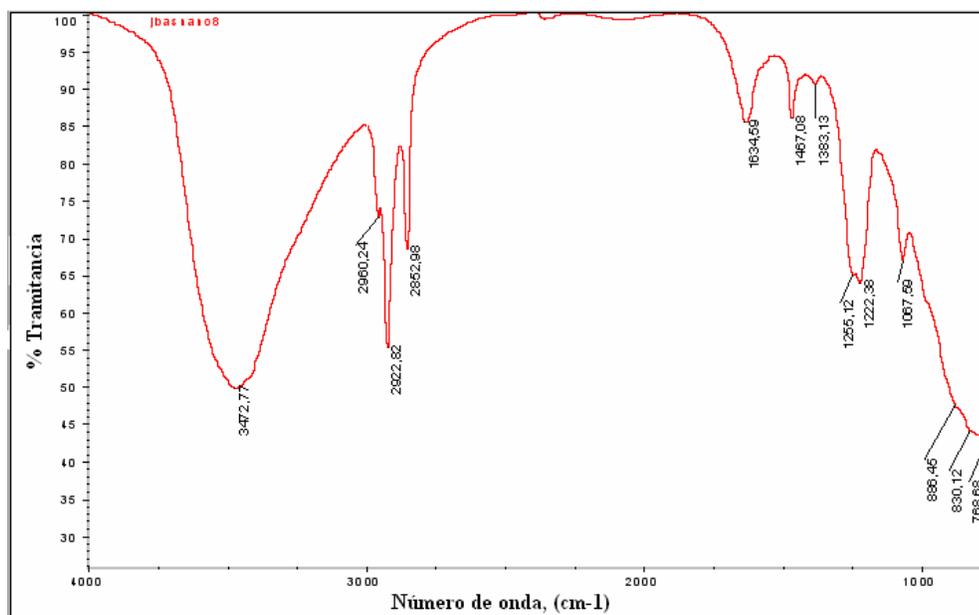
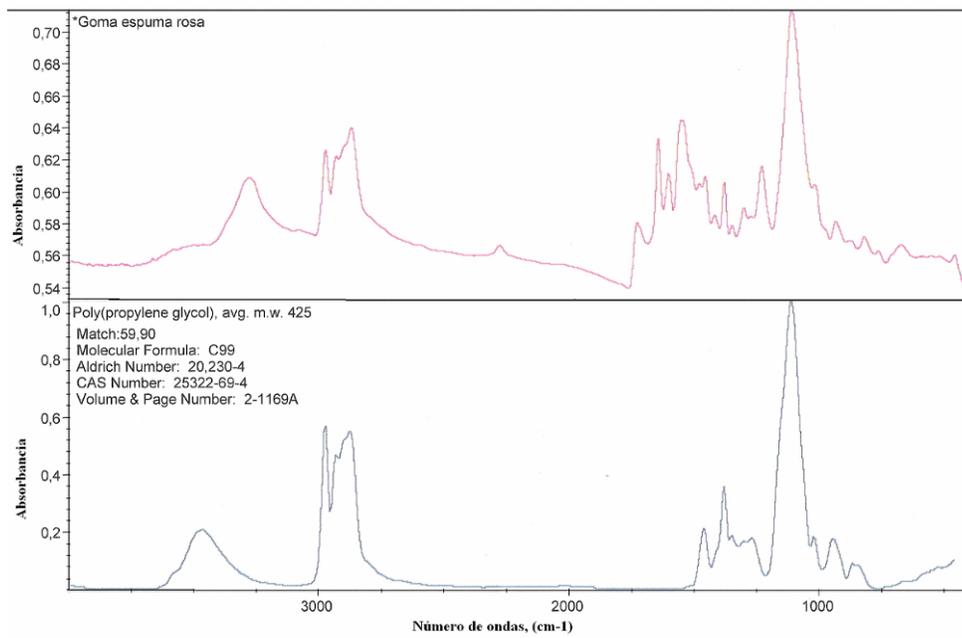
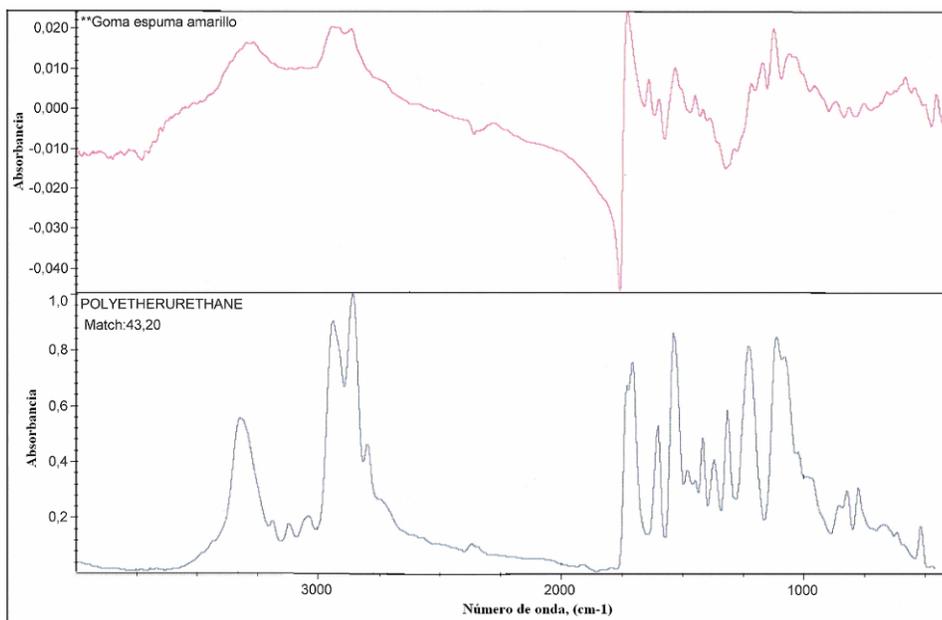


Figura 60. Espectro de infrarrojo alúmina modificada con SDS (C'8)



**Figura 61. Espectro de infrarrojo esponja rosada.**



**Figura 62. Espectro de infrarrojo esponja amarilla.**

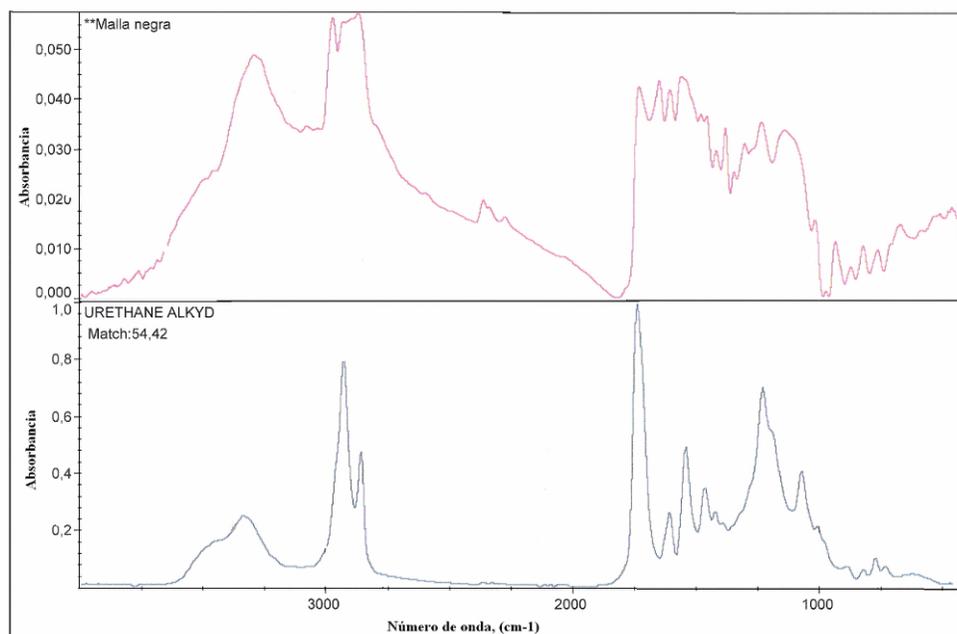


Figura 63. Espectro de infrarrojo esponja negra.

Tabla 21. Áreas e intensidades de las señales de IR alúmina comercial-SDS

Concentración de SDS	Frecuencia	Área de la señal, $A_t$ ( $\text{cm}^2$ )	Área de referencia, $A_{\text{ref}}$ ( $\text{cm}^2$ )	Intensidad
C2	(2858-2850)	0,125	1,190	0,11
	(2926-2920)	0,270		0,23
	(2965-2955)	0,060		0,05
	(1224-1214)	0,210		0,18
C4	(2858-2850)	0,225	1,190	0,19
	(2926-2920)	0,425		0,36
	(2965-2955)	0,100		0,08
	(1224-1214)	0,450		0,38
C6	(2858-2850)	0,840	1,190	0,71
	(2926-2920)	0,963		0,81
	(2965-2955)	0,203		0,17
	(1224-1214)	1,040		0,87
C8	(2858-2850)	0,880	1,190	0,74
	(2926-2920)	1,050		0,88
	(2965-2955)	0,240		0,20
	(1224-1214)	1,120		0,94

Tabla 22. Áreas e intensidades de las señales de IR alúmina sintetizada-SDS

Concentración de SDS	Frecuencia	Área de la señal, $A_t$ ( $\text{cm}^2$ )	Área de referencia, $A_{\text{ref}}$ ( $\text{cm}^2$ )	Intensidad
C'1	(2858-2850)	0,810	1,190	0,68
	(2926-2920)	1,260		1,06
	(2965-2955)	0,630		0,53
	(1224-1214)	0,980		0,82
C'4	(2858-2850)	1,400	1,190	1,18
	(2926-2920)	1,890		1,59
	(2965-2955)	0,400		0,34
	(1224-1214)	2,000		1,68
C'6	(2858-2850)	1,575	1,190	1,32
	(2926-2920)	2,520		2,12
	(2965-2955)	0,500		0,42
	(1224-1214)	2,820		2,37
C'8	(2858-2850)	2,000	1,190	1,68
	(2926-2920)	2,170		1,82
	(2965-2955)	0,480		0,40
	(1224-1214)	2,640		2,22

[ANEXO N° 5: DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE SDS POR LOS SÓLIDOS EMPLEADOS]

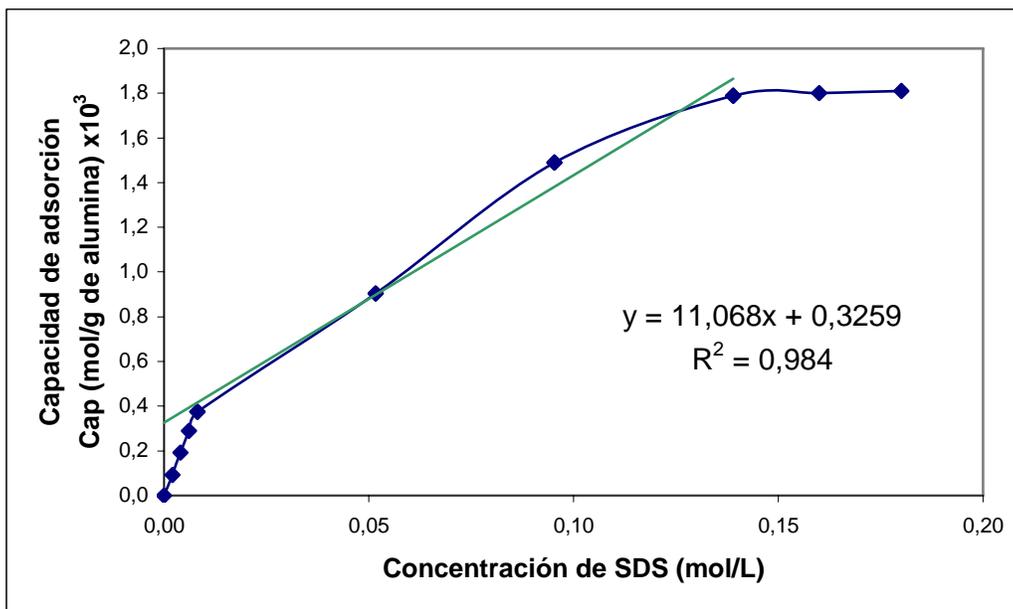


Figura 64. Equilibrio de adsorción alúmina comercial- surfactante y ajuste.

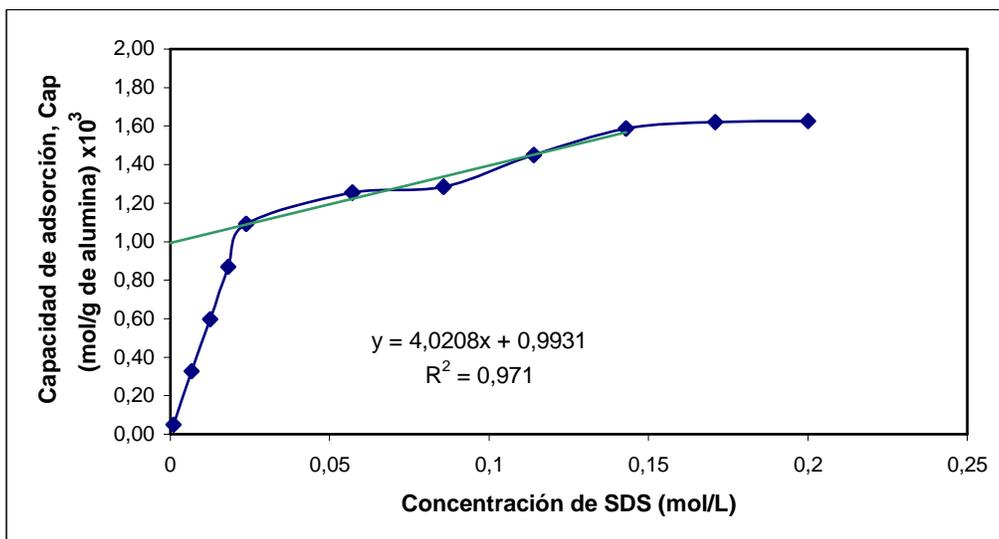
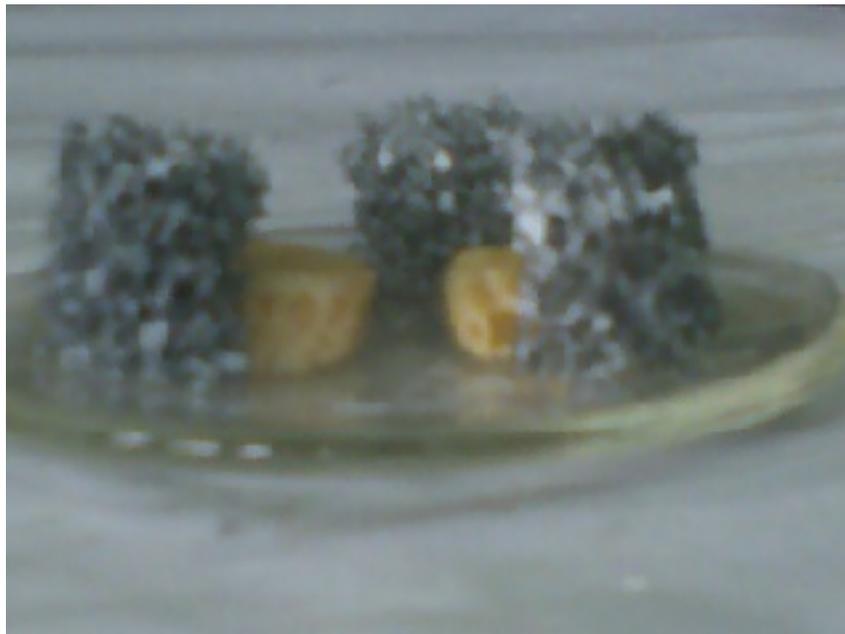


Figura 65. Equilibrio de adsorción alúmina sintetizada- surfactante y ajuste.

**[ANEXO N° 6: ILUSTRACIONES PARA LA OBTENCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CERÁMICAS]**



**Figura 66. Lodos empleados para la impregnación de las esponjas poliméricas.**



**Figura 67. Esponjas poliméricas impregnadas con una capa de la suspensión ácida**



**Figura 68. Esponjas durante el proceso de calcinación.**



**Figura 69. Estructuras cerámicas calcinadas**

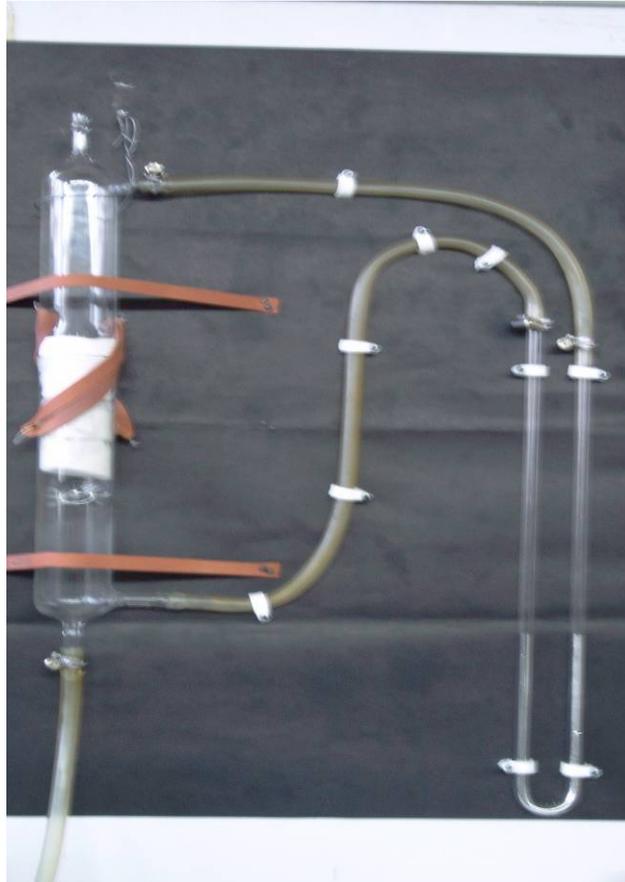
**Tabla 23. Fotos referenciales de las estructuras cerámicas preparadas.**

Lodo de impregnación	Medio de calentamiento	Fotos referenciales
Dulce	Estufa	
Dulce con bohemita	Microonda 50%	
Ácida	Microonda 50%	
Ácida	Estufa	

**Tabla 23(Continuación). Fotos referenciales de las estructuras cerámicas preparadas.**

Lodo de impregnación	Medio de calentamiento	Fotos referenciales
Dulce con bohemita	Estufa	
Ácida con bohemita	Estufa	
Ácida Sintetizada	Estufa	

**[ANEXO N° 7: MEDICIÓN DE LA CAÍDA DE PRESIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CERÁMICAS]**

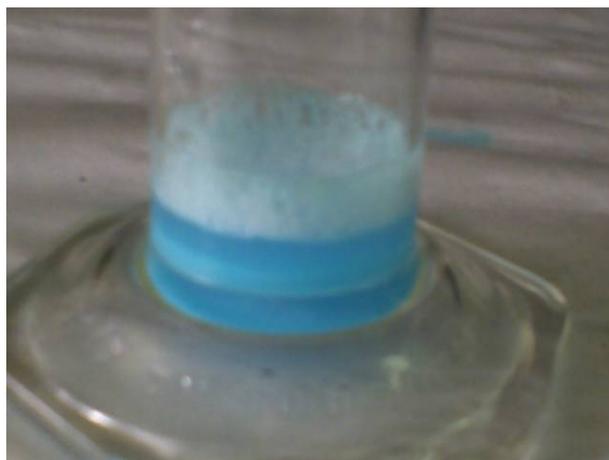


**Figura 70. Dispositivo para medir caída de presión de las estructuras.**

**[ANEXO N° 8: DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SDS EN EL LÍQUIDO SOBRENADANTE]**



**Figura 71. Titulación del sobrenadante por el método de azul de metileno, etapa inicial.**



**Figura 72. Titulación del sobrenadante por el método de azul de metileno, etapa intermedia**



**Figura 73. Titulación del sobrenadante por el método de azul de metileno, obtención del punto final.**

**[ANEXO N° 9: DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL A LA SALIDA DEL TRATAMIENTO CON LA ALÚMINA MODIFICADA CON SDS]**



**Figura 74. Muestras con diferentes concentraciones de fenol.**

**[ANEXO N° 10: REPORTE GENERAL DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA ESPONJA CERÁMICA SECADA EN ESTUFA Y PREPARADA EN MEDIO ÁCIDO CON UNA ESPONJA DE 122 PPI]**

Silica Alumina Reference Lot 30

ASAP 2010 V5.02 H Unit 1 Serial # 2134  
Page 1

Sample: ACIDA AMARILLA ESTUFA  
Operator: Roger Solano  
Submitter: UCV  
File Name: C:\ASAP2010\ROGER\UCV\000-410.SMP

Started: 11/2/06 1:45:57PM Analysis  
Adsorptive: N2 Completed: 11/2/06 11:56:35PM Analysis  
Bath: 77,35 K Report Time: 11/14/06 12:17:10PM Thermal  
Correction: No Sample Weight: 0,1464 g Smoothed  
Pressures: No Warm Freespace: 17,3582 cm<sup>3</sup> Cold  
Freespace: 51,4762 cm<sup>3</sup>  
MEASURED  
Equil. Interval: 5 secs Low Pressure  
Dose: None

Analysis Log

Time	Relative Saturation Pressure	Pressure (mmHg)	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	Elapsed (HR:MN)
Press. (mmHg)				01:29
765,75720				
	0,009616405	7,36235	38,4583	01:51
	0,030353477	23,23745	45,2774	01:57
	0,060547922	46,35145	50,4866	02:01
	0,078135019	59,81277	52,8146	02:05
	0,099927343	76,49212	55,3562	02:09
	0,120000811	91,85538	57,4759	02:12
	0,140076066	107,21918	59,4563	02:15
	0,160107018	122,54710	61,3621	02:19
	0,180277620	137,98204	63,1998	02:22
	0,200217296	153,23940	65,1102	02:25
	0,247988033	189,79453	69,3872	02:29





Completed: 11/2/06 11:56:35PM Analysis  
 Bath: 77,35 K Report Time: 11/14/06 12:17:10PM Thermal  
 Correction: No Sample Weight: 0,1464 g Smoothed  
 Pressures: No Warm Freespace: 17,3582 cm<sup>3</sup> Cold  
 Freespace: 51,4762 cm<sup>3</sup>  
 MEASURED  
 Equil. Interval: 5 secs Low Pressure  
 Dose: None

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 233,6642 ± 0,6178 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0,018474 ± 0,000049  
 Y-Intercept: 0,000156 ± 0,000007  
 C: 119,647642  
 VM: 53,676434 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 9,999757e-01

Molecular Cross-section: 0,1620 nm<sup>2</sup>

1/ [VA*(Po/P - 1)]	Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)
0,001277	0,060547922	50,4866
0,001605	0,078135019	52,8146
0,002006	0,099927343	55,3562
0,002373	0,120000811	57,4759
0,002740	0,140076066	59,4563
0,003107	0,160107018	61,3621
0,003480	0,180277620	63,1998
0,003845	0,200217296	65,1102
0,004753	0,247988033	69,3872

Silica Alumina Reference Lot 30

ASAP 2010 V5.02 H Unit 1 Serial # 2134  
 Page 6

Sample: ACIDA AMARILLA ESTUFA  
 Operator: Roger Solano  
 Submitter: UCV  
 File Name: C:\ASAP2010\ROGER\UCV\000-410.SMP

Started: 11/2/06 1:45:57PM Analysis  
 Adsorptive: N2 Completed: 11/2/06 11:56:35PM Analysis  
 Bath: 77,35 K Report Time: 11/14/06 12:17:10PM Thermal  
 Correction: No Sample Weight: 0,1464 g Smoothed  
 Pressures: No Warm Freespace: 17,3582 cm<sup>3</sup> Cold  
 Freespace: 51,4762 cm<sup>3</sup>  
 MEASURED  
 Equil. Interval: 5 secs Low Pressure  
 Dose: None

Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area: 324,2784 ± 7,3245 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0,013424 ± 0,000303  
 Y-Intercept: 0,000439 ± 0,000042  
 b: 0,032709  
 VM: 74,491968 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 9,984730e-01  
 Molecular Cross-section: 0,1620 nm<sup>2</sup>

1/ [VA*(Po/P)]	Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)
	0,060547922	50,4866
0,001199	0,078135019	52,8146
0,001479	0,099927343	55,3562
0,001805	0,120000811	57,4759
0,002088		



---

Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g)	Relative	Statistical
	Pressure	Thickness (A)
38,4583	0,009616405	2,6117
45,2774	0,030353477	3,0026
50,4866	0,060547922	3,3429
52,8146	0,078135019	3,5014
55,3562	0,099927343	3,6778
57,4759	0,120000811	3,8278
59,4563	0,140076066	3,9700
61,3621	0,160107018	4,1066
63,1998	0,180277620	4,2404
65,1102	0,200217296	4,3702
69,3872	0,247988033	4,6770
74,3510	0,301814968	5,0240
79,1987	0,352842307	5,3629
84,0817	0,400023606	5,6913
89,6660	0,450512083	6,0653
95,8983	0,499890776	6,4611
103,1167	0,550476114	6,9069
111,6344	0,599740350	7,3919
122,3966	0,650028576	7,9551

Silica Alumina Reference Lot 30

AP 2010 V5.02 H  
Page 10

Unit 1

Serial # 2134

Sample: ACIDA AMARILLA ESTUFA  
Operator: Roger Solano  
Submitter: UCV

File Name: C:\ASAP2010\ROGER\UCV\000-410.SMP  
 Started: 11/2/06 1:45:57PM Analysis  
 Adsorptive: N2 Completed: 11/2/06 11:56:35PM Analysis  
 Bath: 77,35 K Report Time: 11/14/06 12:17:10PM Thermal  
 Correction: No Sample Weight: 0,1464 g Smoothed  
 Pressures: No Warm Freespace: 17,3582 cm<sup>3</sup> Cold  
 Freespace: 51,4762 cm<sup>3</sup>  
 MEASURED  
 Equil. Interval: 5 secs Low Pressure  
 Dose: None

BJH Adsorption Pore Distribution Report

3,5400 x [-5,0000 / ln(P/Po)]0,3330

Radius Range: 8,5000 to 1500,0000 A  
 Adsorbate Property Factor: 9,530000 A  
 Density Conversion Factor: 0,001547

Fraction of Pores Open at Both Ends: 0,000

Incremental Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Radius Range (A)	Pore Area (m <sup>2</sup> /g)	Average Radius (A)	Incremental Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Cumulative Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore
0,251	1251,4- 0,251	458,9 0,251	549,6	0,006884	0,006884	
1,305	458,9- 1,556	214,2 1,556	256,1	0,016715	0,023599	
8,383	214,2- 9,939	125,0 9,939	146,7	0,061474	0,085074	
14,720	125,0- 24,658	100,2 24,658	109,7	0,080740	0,165813	
24,466	100,2- 49,125	81,9 49,125	89,1	0,108957	0,274770	
29,770	81,9- 78,895	66,8 78,895	72,7	0,108224	0,382994	
22,989	66,8- 101,884	57,6 101,884	61,5	0,070639	0,453634	
20,904	57,6- 122,788	50,4 122,788	53,5	0,055887	0,509521	

29,270	50,4- 41,0	44,6	0,065272	0,574792
	152,058			
19,372	41,0- 34,3	37,0	0,035805	0,610597
	171,430			
14,469	34,3- 29,2	31,3	0,022654	0,633252
	185,898			
12,320	29,2- 25,3	27,0	0,016604	0,649856
	198,218			
10,368	25,3- 22,3	23,6	0,012213	0,662069
	208,586			
9,011	22,3- 19,7	20,8	0,009367	0,671437
	217,598			
8,295	19,7- 17,6	18,5	0,007672	0,679109
	225,893			
7,371	17,6- 15,7	16,5	0,006096	0,685205
	233,264			
6,874	15,7- 14,2	14,9	0,005119	0,690324
	240,138			
6,483	14,2- 12,8	13,4	0,004344	0,694667
	246,621			
6,917	12,8- 11,4	12,0	0,004137	0,698805
	253,539			
5,285	11,4- 10,2	10,7	0,002828	0,701633
	258,824			
3,058	10,2- 9,7	10,0	0,001522	0,703155
	261,882			
1,816	9,7- 9,3	9,5	0,000861	0,704016
	263,698			
2,060	9,3- 8,8	9,0	0,000928	0,704944
	265,758			

Silica Alumina Reference Lot 30

ASAP 2010 V5.02 H Unit 1 Serial # 2134  
Page 12

Sample: ACIDA AMARILLA ESTUFA  
Operator: Roger Solano  
Submitter: UCV  
File Name: C:\ASAP2010\ROGER\UCV\000-410.SMP

Started: 11/2/06 1:45:57PM Analysis  
Adsortive: N2  
Completed: 11/2/06 11:56:35PM Analysis  
Bath: 77,35 K  
Report Time: 11/14/06 12:17:10PM Thermal  
Correction: No  
Sample Weight: 0,1464 g Smoothed  
Pressures: No  
Warm Freespace: 17,3582 cm<sup>3</sup> Cold  
Freespace: 51,4762 cm<sup>3</sup>

MEASURED

Equil. Interval: 5 secs

Low Pressure

Dose: None

BJH Desorption Pore Distribution Report

$$t = 3,5400 \times [-5,0000 / \ln(P/P_0)]^{0,3330}$$

Radius Range: 8,5000 to 1500,0000

A

Adsorbate Property Factor: 9,530000

A

Density Conversion Factor: 0,001547

Fraction of Pores Open at Both

Ends: 0,000

Incremental Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Radius Range (A) (m <sup>2</sup> /g)	Average Cumulative Radius (A)	Incremental Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Cumulative Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore
0,790	260,7- 161,5 0,790	188,2	0,007436	0,007436	
1,031	161,5- 114,9 1,821	130,2	0,006712	0,014148	
0,608	114,9- 102,5 2,429	108,0	0,003283	0,017431	
2,053	102,5- 81,2 4,482	89,3	0,009168	0,026600	
9,829	81,2- 67,7 14,311	73,1	0,035944	0,062544	
32,481	67,7- 57,8 46,792	61,9	0,100533	0,163076	
45,973	57,8- 52,0 92,766	54,5	0,125376	0,288452	
103,971	52,0- 39,4 196,737	43,8	0,227711	0,516163	
49,262	39,4- 33,5 245,998	35,9	0,088397	0,604560	
36,497	33,5- 28,4 282,495	30,5	0,055624	0,660184	
20,555	28,4- 23,6 303,050	25,5	0,026245	0,686430	
7,363	23,6- 21,0 310,413	22,1	0,008154	0,694583	
4,597	21,0- 18,9 315,011	19,8	0,004561	0,699144	



---

Sample: ACIDA AMARILLA ESTUFA  
Operator: Roger Solano  
Submitter: UCV  
File Name: C:\ASAP2010\ROGER\UCV\000-410.SMP

Started: 11/2/06 1:45:57PM Analysis  
Adsorptive: N2 Completed: 11/2/06 11:56:35PM Analysis  
Bath: 77,35 K Report Time: 11/14/06 12:17:10PM Thermal  
Correction: No Sample Weight: 0,1464 g Smoothed  
Pressures: No Warm Freespace: 17,3582 cm<sup>3</sup> Cold  
Freespace: 51,4762 cm<sup>3</sup>  
MEASURED  
Equil. Interval: 5 secs Low Pressure  
Dose: None

---

## Options Report

## Adsorptive Properties

Adsorptive: Nitrogen  
Maximum manifold pressure: 925,00 mmHg  
Non-ideality factor: 0,000062  
Density conversion factor: 0,0015468  
Therm. tran. hard-sphere diameter: 3,860 Å  
Molecular cross-sectional area: 0,162 nm<sup>2</sup>

## Analysis Conditions

## Analysis preparation options:

Fast evacuation: No  
Unrestricted evac from: 5,0 mmHg  
Evacuation time: 0,20 hours  
Leak test: No

## Free Space

Free space group: Measured  
Lower dewar after free space: Yes  
Evacuation time: 0,20 hours  
Outgas test: No

## Equilibration options:



