



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

**“Síntesis y Caracterización de Soportes de Alúmina
Mesoporosa Impregnados con Iones de K y Na
para Captura de CO₂”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIAS
DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:

I.Q. MYRIAM BRISEIDA DURÁN GUEVARA

ASESOR:

DRA. MARÍA EUGENIA CONTRERAS GARCÍA

COASESOR:

DRA. MARÍA ILYA ESPITIA CABRERA

MORELIA, MICHOACÁN. AGOSTO DEL 2012

DEDICATORIA

A Dios

Por haberme permitido cumplir una meta más.

A mis padres, Yolanda y Roberto

Por haberme otorgado el don tan maravilloso de la vida.

A mi esposo, Miguel Angel

Por haberme ayudado a lograr una meta más en mi carrera profesional y por todo su amor y apoyo incondicional.

A mis hermanos: José Guadalupe, Lizeth, Alma, Lucila, Veronica, Jorge y Heriberto

Por todos esos momentos felices que hemos vivido juntos.

A toda mi familia

Quienes con confianza, cariño y apoyo han estado conmigo en las buenas y en las malas, compartiendo alegrías y tristezas, éxitos y fracasos. Por todos los maravillosos momentos y detalles que me han brindado durante toda mi vida, les agradezco inmensamente.

¡Los Amo!

Este logro, es sólo el comienzo de muchos más, y que siempre les dedicaré a dios y a mi familia.

AGRADECIMIENTOS

A la **Dra. María Eugenia Contreras García** por su apoyo brindado durante mis estudios de maestría, así como por su asesoría durante el desarrollo de este proyecto de investigación.

A la **Dra. María Ilya Espitia Cabrera** profesora investigadora de la FIQ-UMSNH, por su apoyo brindado durante toda la maestría, por sus contribuciones y compromiso con este proyecto de investigación.

Al **Dr. Heriberto Pfeiffer Perea** profesor investigador del IIM-UNAM, por su gran colaboración en este proyecto de investigación.

A mis profesores de maestría: Dra. Sandra L. Bribiesca Vazquez, Dra. María Eugenia Contreras García, Dr. Juan Zárate Medina, Dr. Ignacio Mejía Granados, Dr. Juan Serrato Rodríguez y Dr. Gerardo A. Rosas Trejo, por todos los conocimientos que lograron transmitirme y que siempre me serán de mucha utilidad.

A los técnicos del Instituto: Ing. Francisco Solorio González (MEB), Ing. José Antonio Rodríguez Torres (MEB), Ing. Víctor Sayil López Álvarez (MET), Sra. Victoria Luque Valdivia (DRX), por que con su apoyo técnico logré obtener las imágenes que se incluyeron en la presente tesis.

Al M.C. Héctor D. Orozco Hernández por todo su apoyo brindado en el laboratorio de cerámicos, del IIM-UMSNH.

A la mesa de sinodales: Dra. María Eugenia Contreras García, Dra. María Ilya Espitia Cabrera, Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, Dr. Ariosto Medina Flores, Dr. Gerardo A. Rosas Trejo y Dr. Juan Zárate Medina, por el tiempo dedicado a la revisión del presente trabajo de tesis.

Finalmente, quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACYT**, por la beca otorgada durante la maestría.

ÍNDICE

RESUMEN.....	3
INTRODUCCIÓN.....	4
JUSTIFICACIÓN.....	6
OBJETIVOS	6
HIPÓTESIS	7
CAPÍTULO I REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	8
1.1. CALENTAMIENTO GLOBAL	8
1.2. ALTERNATIVAS PARA MITIGAR LAS EMISIONES DE CO ₂	9
1.3. CAPTURA Y POSTERIOR USO O CONFINAMIENTO DE CO ₂	9
1.4. MATERIALES USADOS PARA LA ADSORCIÓN DE CO ₂	12
1.5. FUNDAMENTOS DE LA CAPTURA DE CO ₂ EN MATERIALES CERÁMICOS	12
1.6. GENERALIDADES SOBRE LA ALÚMINA	13
1.6.1. Propiedades de la alúmina y sus precursores.....	14
1.6.2. Estructuras de la alúmina	15
1.6.3. Propiedades catalíticas de la alúmina.....	16
1.6.4. Aplicaciones de la alúmina	17
1.7. MATERIALES MESOPOROSOS.....	18
1.7.1. Definición.....	18
1.7.2. Síntesis de materiales cerámicos porosos	18
1.7.3. Ingeniería molecular de materiales mesoestructurados	20
1.8. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS CERÁMICAS	22
1.8.1. Deposición Electroforética (EPD).....	23
CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
2.1. MATERIALES	27
2.2. PREPARACIÓN DEL SUSTRATO	27
2.3. SÍNTESIS DE LOS POLVOS DE ALÚMINA MESOPOROSA.....	27
2.4. IMPREGNACIÓN DE LOS POLVOS DE ALÚMINA MESOPOROSA CON IONES DE K Y Na.....	29
2.5. SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE ALÚMINA MESOPOROSA	30
2.6. TRATAMIENTO TÉRMICO.....	31

2.6.1.	Polvos de alúmina mesoporosa	31
2.6.2.	Películas de alúmina mesoporosa	31
2.7.	CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	32
2.7.1.	Adsorción de nitrógeno	32
2.7.2.	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	33
2.7.3.	Difracción de rayos X (DRX).....	33
2.7.4.	Microscopía electrónica de transmisión (MET)	33
2.7.5.	Análisis termogravimétrico (ATG)	33
CAPÍTULO III	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
3.1.	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE ALÚMINA MESOPOROSA SINTETIZADOS CON DIFERENTES SURFACTANTES.....	35
3.1.1.	Área superficial específica BET	35
3.1.2.	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro.....	37
3.1.3.	Experimentos de adsorción de vapor de agua	40
3.1.4.	Análisis termogravimétrico	41
3.1.5.	Difracción de rayos X.....	43
3.1.6.	Microscopía electrónica de barrido	45
3.2.	CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO Y DE LAS PELÍCULAS DE ALÚMINA MESOPOROSA	46
3.2.1.	Microscopía electrónica de barrido	46
3.2.2.	Microscopía electrónica de transmisión	52
3.3.	CARACTERIZACIÓN DE LA ALÚMINA MESOPOROSA IMPREGNADA Y SU ESTUDIO EN LA CAPTURA DE CO ₂	55
3.3.1.	Área superficial específica BET	55
3.3.2.	Experimentos de captura de CO ₂	56
3.3.3.	Análisis termogravimétrico	63
3.3.4.	Difracción de rayos X.....	65
3.3.5.	Microscopía electrónica de barrido	65
3.3.6.	Microscopía electrónica de transmisión	76
CAPÍTULO IV	CONCLUSIONES	78
	RECOMENDACIONES PARA FUTURAS INVESTIGACIONES	81
	REFERENCIAS	82

RESUMEN

En la actualidad, la descarga de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera por el consumo de cantidades cada vez mayores de combustibles fósiles y por los procesos industriales está causando un grave problema de calentamiento global. Actualmente, se desarrollan numerosas tecnologías, tales como captura, almacenamiento, utilización, etc., las cuales tienen como objetivo primordial el controlar las emisiones de CO_2 . Existen diversos materiales que pueden ser empleados en el proceso de captura de CO_2 , entre ellos se encuentra la alúmina, ya que está comprobado que en la superficie de la alúmina hay sitios de adsorción física y química para el CO_2 .

Una serie de alúminas mesoporosas fueron sintetizadas usando varios surfactantes: aniónicos, catiónicos y no iónicos como agentes direccionantes de la estructura con tri-sec-butoxido de aluminio como precursor. La alúmina mesoporosa preparada con surfactantes no iónicos (Tween 20) exhibe las mejores propiedades texturales. Películas de alúmina mesoporosas fueron sintetizadas usando tri-sec-butoxido de aluminio y Tween 20 a través del método de electrosíntesis y deposición electroforética. Como sustrato para depositar las películas de alúmina se usó acero inoxidable 316L. Sobre la alúmina mesoporosa, la cual fue empleada como material de soporte, se depositaron iones de metales alcalinos (K y Na) mediante el método de impregnación. Se estudió la capacidad de adsorción de CO_2 en alúmina mesoporosa pura y en alúmina mesoporosa impregnada con iones de K y Na.

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante adsorción de N_2 , análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución. Las muestras de alúmina mesoporosa sintetizadas con diferentes surfactantes, presentaron áreas superficiales específicas que van desde 7.45 hasta 496.66 m^2/g . Todas las muestras presentaron isotermas del tipo IV, características de materiales mesoporosos. En la alúmina mesoporosa impregnada con 40% en peso de K^+ , aumentó la capacidad de adsorción de CO_2 y H_2O hasta en un 25% con respecto a la alúmina mesoporosa pura o sin impregnar.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, se ha llegado a un consenso general acerca del fenómeno del calentamiento global y su relación directa con el incremento en las emisiones de gases invernadero de origen antropogénico. Entre los gases invernadero, el dióxido de carbono (CO_2) es el gas que más contribuye a dicha problemática, lo anterior se debe a la gran cantidad de CO_2 generado por la quema de combustibles fósiles y a su largo tiempo de vida media en la atmósfera. En este contexto, una de las alternativas más viables enfocadas a la reducción de las emisiones de CO_2 a la atmósfera, es su captación y/o posible separación selectiva en diferentes procesos industriales para su posterior uso o disposición final de manera controlada [1]. En medio de estas aproximaciones, sólidos porosos adsorbentes han sido ampliamente investigados como un medio para la captura de CO_2 , ya que estos investigadores intentaron explotar su gran área superficial accesible y grandes volúmenes de poro.

La alúmina ha sido ampliamente usada como catalizador o soporte catalítico y en procesos de adsorción. Está comprobado por varios estudios realizados con el espectro del infrarrojo, del CO_2 adsorbido en alúmina [2-5] que hay sitios de adsorción física y química para el CO_2 en la superficie de la alúmina, pero solo investigaciones limitadas han sido reportadas en alúminas de transición o alúminas activadas como adsorbentes de CO_2 ; Rosynek estudio la adsorción de CO_2 en γ -alúmina comercial [6]; Mao y Vannice estudiaron las propiedades de adsorción de CO_2 de α -alúmina [7]; Li y col. estudiaron el equilibrio de adsorción binaria de CO_2 y vapor de agua en alúmina activada [8]. Óxidos de metales alcalinos y sales modificadas de alúmina han sido también estudiadas como agentes captadores de CO_2 ; Horiuchi y col. modificaron γ -alúmina agregando óxidos de metales básicos y estudiaron su desempeño en la adsorción de CO_2 a temperaturas elevadas [9]; Zou y col. estudiaron la adsorción de CO_2 en alúminas comerciales básicas conteniendo 5% Na [10]; Slauch y Willis impregnaron alúmina comercial con sales alcalinas y estudiaron la eliminación de CO_2 después de calcinar la muestra en el rango de 350-800°C [11]; y Okunev y col. estudiaron la sorción de CO_2 de gases húmedos, en alúmina porosa impregnada con K_2CO_3 [12]. Estas alúminas usualmente exhiben

áreas superficiales de 350-400 m²/g, y tienen una distribución de tamaño de poro amplia [13].

En la investigación bibliográfica realizada se ha encontrado que no ha sido investigada la adsorción de CO₂ en alúmina mesoporosa. Comparada con las investigaciones reportadas por otros autores en alúminas de transición o activadas para adsorción de CO₂ hasta ahora, la alúmina mesoporosa posee área superficial significativamente alta y distribución de tamaño de poro muy angosta en la región mesoporosa [14]. Por lo tanto, se espera un aumento de sitios de adsorción para CO₂ en la alúmina mesoporosa, lo cual puede conducir a un desempeño de adsorción de CO₂ mejorado. Además, el gran volumen de poro y la distribución de tamaño de poro angosta en la alúmina mesoporosa, también podrían servir para introducir una gran cantidad de un agente captor de CO₂ (iones de metales alcalinos) dentro de los mesoporos de una manera bien dispersada, para aumentar aún más la capacidad de captura de CO₂ de la alúmina mesoporosa.

La presente investigación se centró en la síntesis de polvos y de películas delgadas de alúmina mesoporosa impregnados con iones de K⁺ y Na⁺, obtenidos por el método sol-gel con autoensamblaje molecular y deposición electroforética, con la finalidad de determinar su desempeño en la captura de CO₂.

La tesis se encuentra dividida en cuatro capítulos. En el primero se aborda brevemente el problema del calentamiento global, así como el marco teórico general y algunos conceptos utilizados posteriormente en el desarrollo de la investigación. En el segundo capítulo se describe la metodología empleada en la síntesis de los polvos y de las películas de alúmina mesoporosa, así como la metodología para la impregnación de los polvos de alúmina mesoporosa con iones de K⁺ y Na⁺. El tercer capítulo presenta los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos. En el cuarto capítulo se exponen las conclusiones. Finalmente, se presentan algunas recomendaciones para futuras investigaciones.

JUSTIFICACIÓN

Las emisiones de CO₂ asociadas a las actividades humanas se deben principalmente a la quema de combustibles fósiles y a diversos procesos químicos. En las próximas décadas no habrá un cambio en cuanto al consumo de combustibles fósiles, ya que éstos seguirán siendo la principal fuente de energía. Por otra parte, la demanda de energía seguirá aumentando y en el 2030 habrá incrementado en un 53%. En los últimos años, esfuerzos en todo el mundo se han dedicado al desarrollo de nuevas tecnologías y procesos de captura y almacenamiento de CO₂, así como su posterior uso, además de mejorar la eficiencia en la utilización de la energía. Las tecnologías basadas en procesos de sorción representan la mayor parte de estas actividades de investigación, y por lo general implican sólidos adsorbentes de CO₂ como la alúmina. A diferencia de los adsorbentes líquidos, los adsorbentes sólidos se pueden utilizar en un intervalo más amplio de temperatura, desde temperatura ambiente hasta 700 °C [15].

OBJETIVOS

Objetivo general:

Sintetizar polvos de alúmina mesoporosa mediante el método sol-gel con autoensamblaje molecular y películas por deposición electroforética, para usarlos como materiales de soporte e impregnarlos con iones de metales alcalinos para emplearlos en la captura de CO₂.

Objetivos específicos:

1. Probar diferentes surfactantes en la síntesis de los polvos de alúmina mesoporosa para obtener un material con alta área superficial específica.
2. Sintetizar las películas de alúmina mesoporosa utilizando el surfactante que dio mayor área superficial específica.
3. Controlar los parámetros de síntesis y deposición de las películas.
4. Evaluar la capacidad de captura de CO₂ en alúmina mesoporosa pura y en alúmina mesoporosa impregnada con 10, 20 y 40% en peso de K⁺ y 10% en peso de Na⁺, mediante la sorción de CO₂-H₂O a bajas temperaturas.

HIPÓTESIS

La obtención de polvos y de películas nanoestructuradas mesoporosas de alúmina preparados mediante el método sol-gel con autoensamblaje molecular y deposición electroforética, respectivamente, mejorará las propiedades texturales de la alúmina y favorecerá su desempeño como sorbente en el proceso de captura de CO₂, después de que ésta sea impregnada con K⁺ y/o Na⁺.

CAPÍTULO I

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. CALENTAMIENTO GLOBAL

En términos generales, el calentamiento global es referido a un aumento en la temperatura del globo terrestre, que ha dado lugar a la problemática actual del cambio climático. El calentamiento global es un fenómeno multifactorial, sin embargo, es fuertemente influenciado por actividades de origen antropogénico, específicamente, la emisión de gases invernadero a la atmósfera [16].

La concentración de estos contaminantes en la atmósfera se ha incrementado como resultado de la actividad industrial humana. Los principales gases de efecto invernadero son dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) y diferentes compuestos halogenados. Entre estos gases, el CO_2 es el contaminante que contribuye directamente y en mayor medida a los problemas antes mencionados, pues es producido en cualquier proceso que involucre la quema de combustibles fósiles; tales como la producción de electricidad y la industria del transporte. De hecho, se estima que en el periodo comprendido del año 1995 al 2005 las emisiones globales de CO_2 se han incrementado en aproximadamente 1.4% anualmente [16], lo cual equivale a un aumento en la concentración de CO_2 atmosférico de alrededor de 1.9 ppm por año [17].

Un ejemplo más claro de la magnitud del problema es que la concentración de CO_2 atmosférico en el 2005 (379 ppm) fue estimada como un 35% mayor a la concentración de este gas hace 150 años. Estos cambios en la química de la atmosfera, han dado como resultado un incremento en la temperatura promedio de la superficie terrestre de alrededor de 0.7°C en los últimos 100 años [18]. Aunado a lo anterior, y dado que en las próximas décadas los combustibles fósiles continuarán siendo la principal fuente de energía, se cree que para el año 2050 la concentración de CO_2 en la atmósfera podría alcanzar concentraciones alarmantes del orden de 550 ppm [19]. Por ello, se hace imperativo el tomar acciones para controlar la

emisión de gases invernadero a la atmósfera y prevenir de este modo una desestabilización peligrosa del sistema climático.

1.2. ALTERNATIVAS PARA MITIGAR LAS EMISIONES DE CO₂

Entre las diferentes alternativas para la reducción de la concentración de CO₂ atmosférico, se pueden mencionar las siguientes [16,20]:

- Hacer más eficientes la producción energética y el consumo de energía.
- Desarrollo y uso de fuentes energéticas limpias (celdas de combustible, celdas solares, energía nuclear, etcétera).
- Reducción de las concentraciones de CO₂ en la atmósfera por medios naturales (programas de reforestación y/o reducción de la deforestación).
- Separación y uso del CO₂ en la fabricación de combustibles y otros compuestos químicos.
- Captura y posterior uso o confinamiento de CO₂.

No obstante cabe mencionar, que las primeras dos alternativas involucran no solo fuertes aspectos tecnológicos, sino que también aspectos económicos y sociales. Por otra parte, las alternativas restantes, pueden considerarse como alternativas viables, especialmente a corto y mediano plazo mientras se lleva a cabo la transición hacia el desarrollo y uso de fuentes energéticas ambientalmente más amigables.

1.3. CAPTURA Y POSTERIOR USO O CONFINAMIENTO DE CO₂

Como se mencionó anteriormente, la captación y posterior uso o almacenamiento del CO₂ constituyen una medida viable para la mitigación de emisiones y estabilización de las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero. El proceso consiste en la separación del CO₂ emitido por la industria y su posterior uso como reactivo en diversos procesos industriales como, por ejemplo, en la síntesis de metanol, dimetil-carbonato y ácido fórmico [16,20]; o bien su transporte a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo. En este último caso, el CO₂ sería comprimido y transportado para ser confinado en formaciones geológicas o en el océano.

Es importante mencionar que los procesos de captura de CO₂ basados en el uso de adsorbentes sólidos son especialmente factibles para el tratamiento en fuentes emisoras fijas y de grandes dimensiones como es el caso de las plantas generadoras de energía eléctrica, la industria de la producción de cemento, refinerías, industria siderúrgica e industria petroquímica, entre otras [16-23]. Actualmente, ya se están llevando a la práctica aplicaciones de captura y/o separación de CO₂ en plantas industriales de gran magnitud, en particular en centrales de refinamiento de gas natural e instalaciones de producción de amoníaco; sin embargo, hasta la fecha, la captación de CO₂ no se ha aplicado en grandes centrales eléctricas (por ejemplo, de 500 MW).

Dependiendo del proceso industrial en particular o de las características de la central eléctrica de que se trate, hay tres métodos principales para captar el CO₂ generado:

- a) Los sistemas de captación posterior a la combustión o *postcombustión*, en donde se separa el CO₂ de los gases de combustión producidos por la quema del combustible fósil primario (carbón, gas natural, petróleo) en el aire, por lo que normalmente, estos flujos de gas de combustión tienen como componente principal nitrógeno (del aire).
- b) Los sistemas de captación previa a la combustión o *precombustión*. En este caso se procesa el combustible primario en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir una mezcla gaseosa que consiste principalmente en monóxido de carbono e hidrógeno (llamado gas de síntesis). Posteriormente, se produce hidrógeno y CO₂ mediante la reacción del monóxido de carbono con el vapor en un segundo reactor (reactor de conversión). Entonces, la mezcla resultante de hidrógeno y CO₂ puede separarse en un flujo de gas de CO₂ y un flujo de hidrógeno. Si el CO₂ es almacenado, el hidrógeno será un producto energético sin carbono que podrá ser usado para la generación de energía eléctrica.
- c) Los sistemas de combustión de oxígeno-gas u *oxicombustión*. En este caso, se utiliza oxígeno en lugar de aire para la combustión del combustible primario, obteniéndose como producto, un gas de combustión compuesto

principalmente por vapor de agua y CO_2 (más del 80% en volumen). Entonces, el vapor de agua es sustraído mediante el enfriamiento y la compresión del flujo gaseoso.

En algunos casos es necesario un tratamiento ulterior del gas de combustión para extraer los contaminantes atmosféricos y los gases no condensados (como el nitrógeno) del gas de combustión antes de transportar el CO_2 a su lugar de almacenamiento. El uso de los sistemas de combustión de oxígeno-gas como un método de captación de CO_2 en calderas, está en estudio. En la figura 1.1, se muestra un diagrama esquemático de los principales procesos y sistemas de captación. Todos ellos requieren una fase de separación del CO_2 , H_2 u O_2 de una mezcla de gases (como el gas de combustión, el gas de síntesis, el aire o el gas natural sin refinar). Estas fases de separación pueden llevarse a término por medio de membranas, adsorbentes sólidos o mediante separación criogénica. La elección de una tecnología de captación específica es determinada, en gran parte, por las condiciones del proceso en que deba aplicarse.

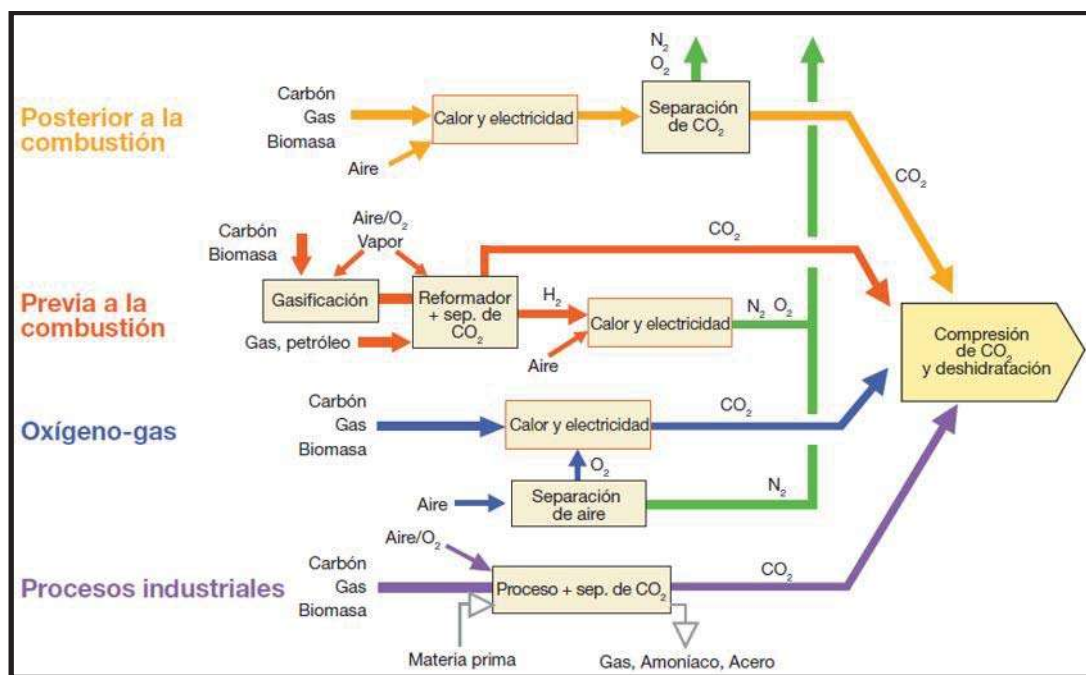


Figura 1.1. Diagrama esquemático de los principales procesos y sistemas de captación de CO_2 [24].

1.4. MATERIALES USADOS PARA LA ADSORCIÓN DE CO₂

Las diferentes tecnologías para la captura de CO₂, principalmente en sistemas de precombustión y postcombustión, usan adsorbentes en fase líquida, membranas poliméricas, sistemas biológicos mediante el uso de enzimas, materiales híbridos (metal organic frameworks o MOFs) y adsorbentes sólidos [21]. Entre éstos últimos, los materiales cerámicos han sido utilizados satisfactoriamente en sistemas de precombustión, tal es el caso de las membranas de separación (zeolitas y SiO₂ mesoestructurado) y en sistemas de postcombustión como materiales adsorbentes (CaO, MgCO₃-CaCO₃) [16-38].

No obstante lo anterior, este tipo de tecnologías aún presenta ciertas limitantes para su aplicación a gran escala, entre las cuales se pueden mencionar su baja capacidad de adsorción, la necesidad de utilizar sistemas a alta presión para llevar a cabo el proceso de adsorción, cambios dimensionales considerables del material adsorbente o la degradación térmica y química de los materiales.

En lo que respecta a las investigaciones existentes enfocadas al estudio de la separación selectiva del CO₂ mediante el empleo de materiales cerámicos (espinelas) o poliméricos en forma de membranas; el punto clave para realizar el control de CO₂ emitido, es su extracción de la mezcla de gases producido durante el proceso de combustión. En este sentido, hay básicamente dos problemas a resolver. Primero, el CO₂ y el nitrógeno (N₂) son dos de los principales gases producidos en muchos procesos de combustión y estos dos gases tienen tamaños similares, lo que dificulta su separación. El segundo problema a resolver es que los gases producidos durante la combustión se generan a temperaturas muy altas, por lo cual, hay que enfriar los gases antes de poder usar cualquier proceso de separación [21,27].

1.5. FUNDAMENTOS DE LA CAPTURA DE CO₂ EN MATERIALES CERÁMICOS

Según la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), el término adsorción ha sido definido como el enriquecimiento de uno o más componentes en la región comprendida entre el volumen de dos fases; es decir, una interfase que, por lo

general, es sólido-líquido o sólido-gas. En este mismo contexto si el fenómeno implica la penetración del fluido en el volumen del sólido el término correcto es absorción. En otras palabras, la adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen [39].

Otros términos relacionados son la adsorción física o fisisorción y la adsorción química o quimisorción. El primero de ellos se refiere a la adsorción que no involucra enlace químico, o bien que es debida a fuerzas atractivas débiles, generalmente fuerzas de Van der Waals. Por su parte, la quimisorción involucra enlaces químicos o reacciones que dan lugar a la formación de un compuesto distinto sobre la superficie del adsorbente.

Todos estos términos son bien conocidos en diferentes campos de estudio de la química como es el caso de la catálisis. Sin embargo, su uso puede discrepar sutilmente en otros contextos. Por ejemplo, en ingeniería ambiental el término absorción suele implicar reacciones preferentemente en sistemas líquido-líquido y líquido-gas.

Dado que la captura de CO₂ con las muestras de alúmina mesoporosa impregnadas con iones de metales alcalinos, involucra la reacción química entre el CO₂ y el ion del metal alcalino. En esta tesis se hará referencia a los términos adsorción, fisisorción y quimisorción para describir el proceso.

1.6. GENERALIDADES SOBRE LA ALÚMINA

El óxido de aluminio ó alúmina es un compuesto cuya fórmula es Al₂O₃, existe en la naturaleza en forma de corindón. Ciertas piedras preciosas como el rubí y el zafiro, son formas de alúmina coloreadas por cantidades menores de óxidos de metales pesados; se pueden fabricar piedras artificiales por fusión en la llama oxhídrica. La alúmina, se encuentra también en forma de óxidos hidratados que son los componentes de la bauxita y de la laterita. 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 el diamante y el carburo de silicio. A temperatura ambiente el óxido de aluminio es insoluble en todos los reactivos químicos comunes.

1.6.1. Propiedades de la alúmina y sus precursores

Las propiedades de la alúmina, dependen de la estructura o arreglo atómico en las celdas unitarias. Las coordinaciones más comunes del aluminio en la alúmina son 4 y 6, dando origen a las formas tetraédricas y octaédricas, respectivamente. En diferentes casos, en función de las condiciones de la génesis de los hidróxidos de aluminio precursores y/o del tratamiento térmico de deshidroxilación de los mismos, la proporción de las formas tetraédricas y octaédricas varía, mientras no se alcance la estructura termodinámica estable de equilibrio, la α -alúmina, cuyo arreglo es solamente octaédrico. Esto crea cierta tensión en las redes cristalinas de las formas metaestables de transición de la alúmina, por lo que siempre existe una población de hidroxilos que compensan esa distorsión hasta alrededor de los 1000°C.

Los hidróxidos (HA) y oxi-hidróxidos de aluminio (OHA) son generalmente las sustancias precursoras que sirven de materia prima para la obtención de productos finales con mayor valor agregado. Tanto los HA, como los OHA tienen la característica de que son sustancias libres de aniones y/o cationes de sus sales iniciales. Los hidróxidos de aluminio de fórmula general $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot X\text{H}_2\text{O}$, donde $2 > X > 1$ se definen como compuestos boehmíticos con baja o poca cristalinidad que reciben el nombre genérico de pseudoboehmita, boehmita microcristalina o boehmita fibrosa. La distancia interplanar en la dirección [020] en la pseudoboehmita es 6.7 Å, en comparación con 6.12 Å que tiene la boehmita bien cristalizada [40]. La pseudoboehmita, a diferencia de los tri-hidróxidos (gibbsita y bayerita) y mono-hidróxidos (diásporo y boehmita), desarrolla una gran superficie específica de más de 200 m²/g, en comparación a los hidróxidos que es de unos cuantos metros cuadrados por gramo. Los precipitados de HA y OHA pueden estar constituidos hasta por tres fases: amorfa, coloidal y cristalina [41]. Esto puede explicar un sin número de casos en donde los resultados, aparentemente obtenidos por diferentes

investigadores en condiciones semejantes, no coinciden debido, posiblemente a la diferente proporción de las fases presentes, es decir, dependiendo de la proporción de cada fase, cada una se transforma según su propia secuencia de transformación y contribuye, de acuerdo con su contenido, en las propiedades del producto final seco o activado.

1.6.2. Estructuras de la alúmina

La α -alúmina posee una geometría trigonal con un centro romboédrico de bravais (grupo espacial R-3c (No.167)) y tiene 10 átomos en su celda unitaria. Cada ión de aluminio está enlazado a seis iones de oxígeno en la forma de un octaedro distorsionado y cada ión de oxígeno está enlazado a cuatro iones de aluminio en la forma de un tetraedro distorsionado. La estructura de la α -alúmina se puede describir como una estructura hcp de iones oxígeno, con dos tercios de los intersticios octaédricos llenos con los cationes de aluminio ordenados en el arreglo. Los parámetros de la celda hexagonal de α -alúmina son: $c = 1.297$ nm y $a = 0.475$ nm, con $c/a = 2.73$ [42] y corresponde a seis capas de oxígeno a través del eje c de la celda unitaria.

Existen otras formas de alúmina que corresponden a las estructuras metaestables y pueden ser divididas en dos categorías: con empaquetamiento cúbico centrado en las caras (fcc) ó con empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) de los aniones de oxígeno. De la distribución de cationes dentro de cada subgrupo resultan diferentes formas polimórficas. Las estructuras de Al_2O_3 basadas en el empaquetamiento fcc de oxígenos incluyen las alúminas de transición γ (cúbica), η (cúbica), θ (monoclínica), y δ (tetragonal u ortorrómbica), mientras que las estructuras de Al_2O_3 basadas en el empaquetamiento hcp están representadas por las alúminas de transición α (romboédrica), k (ortorrómbica), y x (hexagonal). La secuencia en que se forman las alúminas de transición depende fuertemente de la materia prima de partida. En la figura 1.2, se muestran los diferentes polimorfos de la alúmina, y su secuencia de transformación [43].

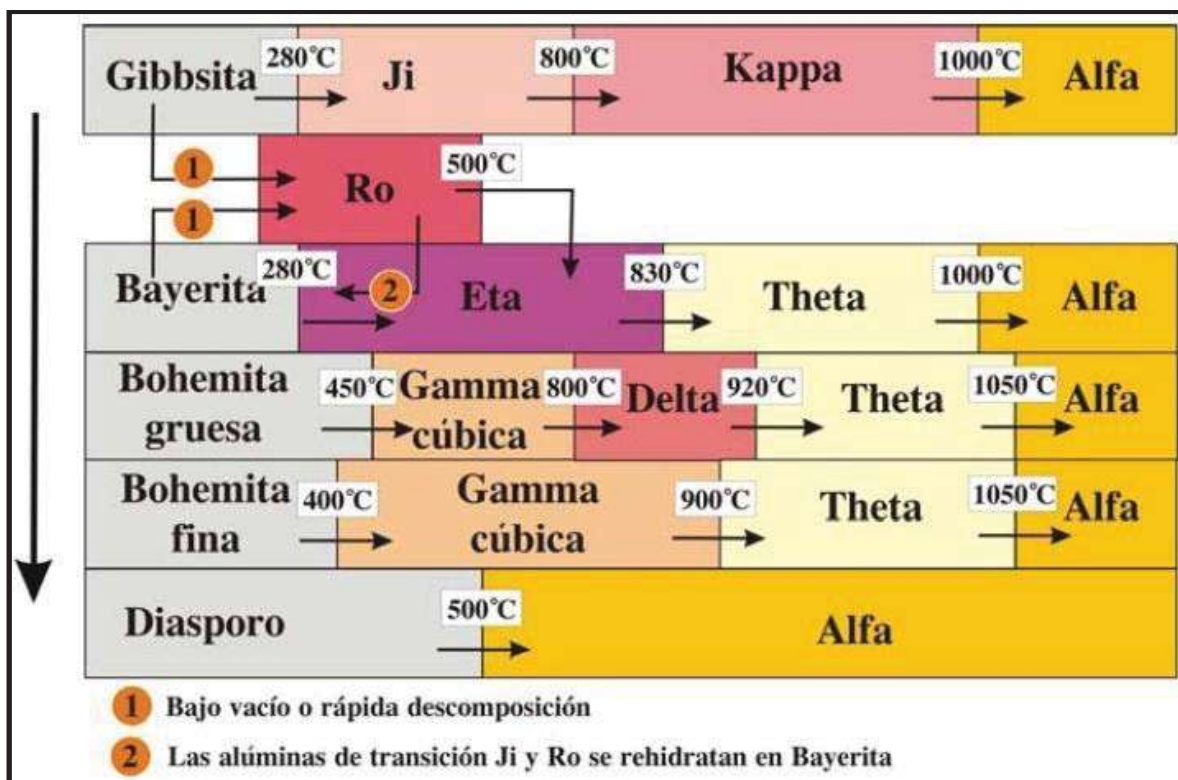


Figura 1.2. Rutas de formación de α -alúmina en función del precursor empleado [43].

La estructura de la α -alúmina es la única forma estable a temperaturas superiores a 1200°C. Algunas de las propiedades más destacadas de la α -alúmina son su alta dureza (20-25GPa) [44,45], su elevada temperatura de fusión (2100°C), su resistencia a la abrasión, su alta resistencia mecánica, química (elevada resistencia ante ácidos y bases), eléctrica (buen aislante eléctrico) y, finalmente, su alta conductividad térmica (30 W/m K a 100°C) [46].

1.6.3. Propiedades catalíticas de la alúmina

La alúmina es un óxido semiconductor que presenta propiedades ópticas y propiedades catalíticas convencionales, de gran aplicación, es además un cerámico considerado de alta tecnología con amplias aplicaciones como material estructural debido a sus buenas propiedades mecánicas. En cuanto a sus propiedades catalíticas se pueden encontrar un gran número de referencias, entre las que podemos citar algunas [47-49], como los sitios ácidos intrínsecos en su superficie, que ha sido validado en la reacción de deshidratación de alcoholes. Por otro lado, la

γ -alúmina es la fase catalítica más utilizada comercialmente en la reacción de Clauss, teniendo en cuenta que la alúmina puede quimisorber el H_2S . Así mismo, la superficie de la alúmina activada con tratamiento térmico a 670 K, usualmente la γ y la η -alúmina poseen tanto sitios ácidos como básicos [50]. Su presencia ha sido demostrada por la fuerte adsorción de moléculas ácidas y básicas. Las reacciones en las que la alúmina es activa son: disociación del enlace H-H, reacciones de isomerización, reacciones de deshidratación de alcoholes, dehidrohalogenación, hidratación, deaminación, entre otras [48,51,52]. La alúmina es un catalizador ampliamente utilizado aprovechando su gran área superficial, su actividad catalítica en diferentes reacciones y sus excelentes propiedades como soporte.

1.6.4. Aplicaciones de la alúmina

Son muchas las aplicaciones en las que se puede emplear la alúmina. Así, las alúminas de transición, especialmente la forma γ , tiene aplicaciones industriales como material adsorbente en los procesos de separación [53], catalizadores o soportes de catalizadores [54-56], recubrimientos [57-59] y abrasivos suaves [60], debido al tamaño de partícula fino, a su elevada área superficial y a la actividad catalítica de su superficie. En función de la densidad, la alúmina con una densidad alrededor del 99.8%, se emplea como material refractario en aplicaciones que requieren una elevada temperatura dado su elevado punto de fusión ($2100^\circ C$). La alúmina con densidades del 80-94.5% se emplea generalmente como aislante eléctrico o como componente mecánico en aplicaciones a bajas temperaturas. Dada su elevada dureza, la alúmina es el mejor candidato para su uso en herramientas de corte, rodamientos, sellos, válvulas, componentes de bombas, etc. En 1913, la empresa Thomson-Houston Company ya había patentado un material de alúmina sinterizada para este tipo de aplicaciones [61].

La alúmina es un prototipo de cerámica conocida como biocompatible y por ello es ampliamente empleada en aplicaciones biomédicas, destacándose su uso en implantes (cerámica dental, prótesis de huesos, etc.) [59,62].

1.7. MATERIALES MESOPOROSOS

1.7.1. Definición

Un material mesoporoso, es aquel sólido inorgánico cuya distribución de diámetro de poro se encuentra dentro del régimen mesoporoso (2-50 nm), de acuerdo con la definición dada por la IUPAC. Al referirnos a materiales mesoporosos estamos describiendo que existe un ordenamiento de poros de largo alcance, aún cuando las paredes de estos materiales son amorfas [63].

1.7.2. Síntesis de materiales cerámicos porosos

Una de las primeras rutas de procesamiento propuestas para la síntesis de materiales con porosidad altamente controlada es la del uso de templantes y surge en el campo de la biología en la década de 1940, cuando Pauling y Campbell [64] plantean la preparación de anticuerpos artificiales utilizando antígenos como agentes templantes. Tiempo después, en el año de 1949, Dickey [65] logró sintetizar por la técnica sol-gel, una membrana de sílice con características de alta selectividad, utilizando anaranjado de metilo como templante; Dickey menciona el control en la morfología y tamaño de poro por la técnica que en su publicación nombró como “*molecular templating*”. Es por ello que, cuando se refiere a un agente formador de poro, se usa el término templante haciendo alusión al término en inglés template [66]. En términos generales, un agente templante puede definirse como una estructura central en torno a la que, se formará una segunda estructura que se consolida formando una matriz, de manera que al remover dicho templante ya sea por calcinación o por el uso de un disolvente se creará una cavidad con la configuración que el templante imprimió [67]. En base a lo anterior, se puede establecer que el tamaño de poro obtenido está en función del tamaño del templante, sin embargo, esto no es así ya que existe un encogimiento debido a la calcinación generando poros de menor tamaño. En 1992, científicos de *Mobil Oil Research and Developed* anunciaron la síntesis de una familia de materiales mesoporosos denominada como M41S usando surfactantes catiónicos para ensamblar silica aniónica [68-70]. Los materiales que componen la familia son tres: (Mobil Composition of Matter) MCM-41

(P6MM 2D fase hexagonal), MCM-48 (LA3D fase cúbica) y MCM-50 (fase laminar), las áreas superficiales obtenidas son extremadamente altas ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) y el tamaño de poro (1.5 a 10 nm) preciso son algunas de las muchas cualidades que han despertado el interés por este tipo de materiales [71]. La fase orgánica que se utiliza en la síntesis de materiales mesoestructurados son macromoléculas tipo antipáticas, entre las cuales se encuentran los surfactantes. La utilidad de éstos (en particular MCM-41 y MCM-48) se manifiesta en sus mesoestructuras que brindan un acceso molecular de largo alcance a las cavidades y superficies internas, por ello se consideran excelentes catalizadores y con gran capacidad de adsorción. Una vez descubierto el material MCM-41 los científicos se enfocaron en el estudio de los principales temas que son: 1) Caracterización; 2) Mecanismos de formación; 3) La síntesis de nuevos materiales tipo MCM-41; 4) Control de la morfología; y 5) Aplicaciones tecnológicas.

El material compuesto cerámico/templante puede prepararse por diferentes métodos: por prensado de una mezcla de polvos, procesamiento sol-gel, por impregnación de precursores cerámicos o suspensiones coloidales en los arreglos micelares del agente templante.

La variedad de materiales utilizados como templantes pueden ser tanto de origen natural como sintético y pueden ser sales, líquidos, metales, polímeros, etc. La técnica utilizada para la extracción del material formador de poro, se elige según la naturaleza del templante. Para el caso de un templante orgánico, el compuesto se calcina diseñando un ciclo de calentamiento adecuado para evitar el colapso de la estructura cerámica porosa, a temperaturas cuyo rango va desde los 200 a los 600°C. La desventaja principal de este método es la emisión de los productos de combustión. Cuando los templantes son inorgánicos, suele utilizarse la extracción con solventes. En todos los casos la matriz cerámica debe estar parcialmente consolidada para evitar su colapso durante el proceso de extracción.

Una variante novedosa del uso de templates como ruta de procesamiento es el uso de emulsiones, las principales ventajas son: la fácil incorporación del template (fase emulsionada) por agitación mecánica, la obtención de tamaños pequeños de poro al utilizar líquidos inmiscibles los cuales exhiben una baja energía interfacial y la fácil remoción del formador de poro.

1.7.3. Ingeniería molecular de materiales mesoestructurados

Los surfactantes: son moléculas anfifílicas que contienen grupos polares e hidrofóbicos. Estas moléculas contienen un grupo polar que es la cabeza y una larga cadena de carbonos hidrofóbica. En comparación con moléculas polares o no polares, las moléculas anfifílicas poseen propiedades muy particulares al entrar en contacto con el agua. Su grupo polar forma enlaces de hidrógeno con la molécula del agua, mientras que la cadena de carbonos hidrofóbica se agrega debido a las interacciones hidrofóbicas. Estas propiedades hacen que los surfactantes sean solubles en agua. En solución acuosa, se forman estructuras esféricas llamadas micelas, cada una de ellas contiene muchas moléculas de surfactante. Debido a su naturaleza anfifílica, los surfactantes son capaces de solubilizar compuestos hidrofóbicos en medio acuoso. Los surfactantes también se conocen como detergentes, porque éstos disminuyen la tensión superficial del agua [72,73]. Existen varios surfactantes con gran número de combinaciones de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos. Basados en la naturaleza del grupo hidrofílico, éstos se pueden clasificar en surfactantes iónicos, aniónicos y no-iónicos.

Los surfactantes iónicos: contienen un grupo en la cabeza con carga positiva o negativa. Por ejemplo, el dodecil sulfato de sodio, el cual contiene un grupo sulfato cargado negativamente es un surfactante aniónico, el bromuro de cetil-trimetilamonio que tiene una carga positiva en el grupo trimetilamonio es un surfactante catiónico. Existe repulsión entre grupos con cargas iguales de las moléculas de los surfactantes en las micelas. Más aún, el tamaño de las micelas está determinado por el efecto combinado de la atracción de tipo hidrofóbica dependiente del tamaño de la cadena y las fuerzas de repulsión de los grupos iónicos. Consecuentemente, para

neutralizar la carga del grupo de la cabeza incrementando la concentración del contraión, genera una micela grande. El tamaño de la micela también se incrementa con el incremento de la cadena larga de alquilos.

Los surfactantes aniónicos: tienen un grupo hidrofóbico esférico rígido, adicionalmente al grupo carboxilo aniónico al final de la cadena de carbonos también tienen grupos hidroxilos en la estructura. Debido a esto, no existe una cabeza polar bien definida. En su lugar la molécula tiene una fase polar y otra apolar. Los surfactantes aniónicos forman pequeños agregados, estos se pueden conjugar con grupos glicérol al final del grupo carboxílico. Las micelas formadas por estos surfactantes son como riñones debido a la rigidez de su estructura. Así como para los surfactantes iónicos, el tamaño de la micela está relacionado con la concentración del contraión debido al bajo pKa (5-6) y a la baja solubilidad del surfactante aniónico, por lo que su utilidad está limitada al rango de pH alcalino [72].

Los surfactantes no-iónicos: no presentan carga, la cabeza hidrofílica, consiste en grupos de polioxietileno como el BRIJ o el TRITON. En general, los surfactantes no-iónicos son mejores para romper el enlace lípido-lípido y la interacción lípido-proteína. De aquí que éstos son considerados no desnaturizantes y son ampliamente utilizados en el aislamiento de proteínas en membranas en su forma biológicamente activa. A diferencia de los surfactantes iónicos, las sales presentan un efecto mínimo en el tamaño de las micelas formadas por los surfactantes no-iónicos. Surfactantes con grupos de polioxietileno, pueden contener grupos de alquilpolietilenos éter con fórmula general $C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_xOH$ o un anillo fenol entre la cadena alquilo y el éter. TRITON X-100 y NP40 pertenecen a la última clase. La cadena de polietileno forma anillos al azar que, consecuentemente, son removidos al final de la coraza hidrofóbica de las micelas. Surfactantes con una cadena corta de polioxietilenos forman agregados y soluciones viscosas en agua a temperatura ambiente, sin embargo, con cadenas largas estos no se agregan.

Concentración crítica micelar: otro factor a tomar en cuenta en la formación de la solución micelar es la concentración crítica micelar conocida por sus siglas en inglés como CMC (critical Micell Concentration), que significa, la mínima concentración de surfactante que se requiere para la formación de al menos unas cuantas micelas. Cuando la solución tiene concentraciones no mucho mayores a la CMC: se tienen micelas con forma esférica; en el interior se localizan los grupos hidrofóbicos extendidos y en el exterior los grupos hidrofílicos hidratados. Los cambios en la temperatura, concentración del surfactante y la presencia de aditivos, puede causar variaciones en la forma y tamaño de la micela. Conforme se aumenta la concentración del surfactante, aparecen nuevas fases, y siempre en el mismo orden esferas, cilindros, lamelar, cilindros inversos y esferas inversas [74].

Para explicar la formación de las fases se han propuesto diferentes modelos y los parámetros que se deben tomar en cuenta son: interacciones hidrofóbicas entre las cadenas orgánicas, las restricciones geométricas en el empaquetamiento, el intercambio molecular entre los agregados, la entropía y entalpía de empaquetamiento, y la repulsión electrostática entre las cabezas polares. Uno de los parámetros que sirve para predecir la estructura micelar es el factor g conocido como parámetro de empaquetamiento molecular, en base al modelo desarrollado por Tanford e Israelavichvili [75,76] basados en el tamaño y la forma de los agregados en el equilibrio, mediante principios termodinámicos generales. En el 2002 R. Nagarajan [77] mostró el efecto de la cadena de carbonos del surfactante en el parámetro de empaquetamiento molecular.

1.8. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS CERÁMICAS

Existen varias formas de preparar recubrimientos y películas cerámicas sobre sustratos, entre las cuales figuran: rociado por plasma al vacío, deposición química en fase vapor (como sputtering) [78], deposición física en fase vapor, sol-gel por inmersión, electrodeposición o deposición electroforética [79], etc. En este apartado sólo se discute el método empleado: la deposición electroforética (EPD, por sus

siglas en inglés), que consiste en la deposición de películas mediante la aplicación de un campo eléctrico.

1.8.1. Deposición Electroforética (EPD)

La electrodeposición de materiales cerámicos se lleva a cabo mediante electrofóresis, en donde, las partículas se mueven hacia el sustrato por la aplicación de un campo eléctrico [80-91]. El equipo de deposición por electrofóresis no requiere fuertes inversiones, ya que consta de una celda electroforética que consiste en un recipiente en el que se introducen la suspensión o solución precursora y los electrodos. Generalmente, se utilizan dos electrodos, un contraelectrodo y un electrodo de trabajo o sustrato sobre el cual se deposita el material; en algunos casos, se utilizan electrodos de referencia para mantener el control de las propiedades eléctricas, siendo importante mantener los electrodos paralelos y siempre a la misma distancia para mantener constante la geometría del sistema. De esta forma, se asegura que en el volumen de solución haya un campo eléctrico homogéneo (figura 1.3).

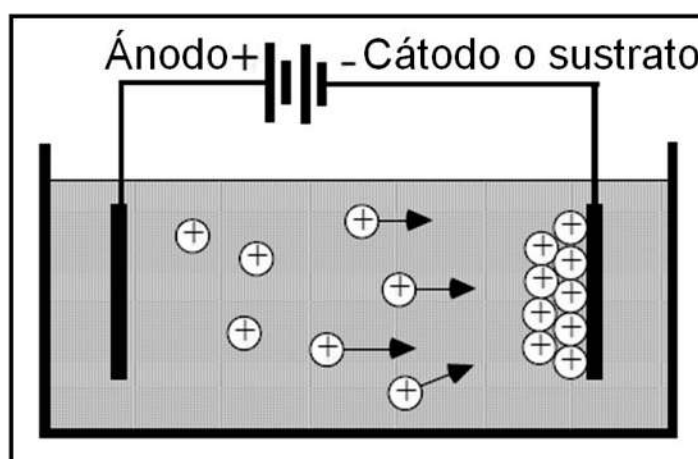
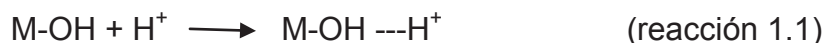


Figura 1.3. Celda electroforética [92].

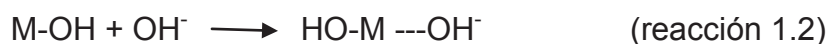
Las partículas suspendidas en un líquido polar se cargan superficialmente, esta carga superficial en una suspensión acuosa depende, del pH del medio. La superficie de la partícula coloidal que se obtiene puede estar cargada positivamente o negativamente. Las partículas coloidales están cargadas positivamente a valores

bajos de pH, al incrementar el valor del pH se reduce la magnitud de la carga positiva superficial en los soles. La fuerza repulsiva entre las partículas se reduce y el sol coagula para formar un gel.

La carga de las partículas coloidales depende del medio en que se encuentren, en medio ácido las partículas se cargan así:



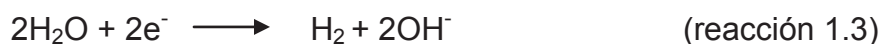
En medio básico las partículas se cargan así:



Alrededor de la partícula cargada se crea una doble capa eléctrica iónica según establece la teoría de Helmholtz y Stern. Esta teoría propone que la partícula cargada superficialmente genera un potencial superficial ψ_s , debido a lo cual, atrae iones de signo contrario o contraiones. Los contraiones rodean la partícula formando una monocapa fuertemente adherida a la superficie de la misma, que recibe el nombre de capa rígida, alrededor de esta monocapa se crea una nube de iones de ambos signos que crea la capa difusa, en la que la concentración de contraiones va disminuyendo al aumentar la distancia a partir de la superficie de la partícula. La estabilidad electroquímica de las partículas viene determinada por la acción de la interacción partícula-líquido (doble capa) y partícula-partícula (interacción entre las dos dobles capas desarrolladas por las partículas). Las especies que se forman durante el proceso de gelificación en el electrodo de trabajo pueden ser óxidos, hidróxidos o complejos poliméricos los cuales son depositados y posteriormente, mediante tratamiento térmico, se convierten en los óxidos correspondientes [93-96].

Las reacciones químicas más importantes que se llevan a cabo en la celda electroforética incluyen la reducción del agua y la formación de moléculas de oxígeno.

Principales reacciones catódicas:



Principales reacciones anódicas:



Estas reacciones producen los iones hidroxilos necesarios para la hidrólisis.

El proceso de obtención de películas por electrosíntesis se lleva a cabo mediante deposición catódica o anódica, vía hidrólisis de los iones metálicos o complejos que se precipitan al estar en medio básico electro-generado en las inmediaciones del electrodo. El interés en las películas preparadas por EPD se debe a que estas películas se obtienen con un espesor muy uniforme y la velocidad de depósito es constante [91].

P. Sarkar y P. S. Nicholson [91], en su trabajo discuten los mecanismos que se llevan a cabo durante la deposición electroforética, así como la cinética de la deposición. Ellos definen la deposición electroforética (EPD) como una combinación de dos procesos. El primero, la electroforesis, que es el movimiento de las partículas por la acción de una corriente eléctrica. Las partículas con carga negativa tenderán a

migrar hacia el ánodo, mientras que las partículas con carga positiva lo harán hacia el cátodo. El segundo proceso, la deposición, que es la aglomeración de partículas para producir una masa densa.

X. Jiang y col. [97], reportaron la preparación de películas de alúmina mesoporosa ordenada, usando el copolímero tribloque Pluronic P-123 como agente direccionante de la estructura, y su conversión estructural a nanopilares de γ -alúmina mediante calcinación. En este trabajo se sintetizaron películas de alúmina mesoporosa usando, Tween 20 como agente direccionante de la estructura. Ya que con este surfactante se obtienen áreas superficiales específicas más altas en comparación con otros surfactantes [63,98,99].

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

El precursor orgánico utilizado fue el tri-sec-butoxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$), como solventes se emplearon alcohol butílico ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) y agua desionizada. Los surfactantes/templantes utilizados fueron: Tween-20 ($\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{O}_{26}$), Pluronic F-127, Bromuro de cetil-trimetil-amonio CETAB ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) y Dodecil sulfato de sodio ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$). El pH de la suspensión fue ajustado con HNO_3 . Los precursores empleados en la impregnación de la alúmina mesoporosa fueron: hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de sodio (NaOH), todos estos reactivos fueron de la marca Sigma-Aldrich.

2.2. PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

Como sustrato se emplearon placas de acero inoxidable 316L, cuyas dimensiones son $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$, las cuales son pulidas y posteriormente sometidas a un baño de acetona para su limpieza, después lavadas con agua desionizada mediante ultrasonido durante 5 minutos y finalmente secadas para ser utilizadas.

2.3. SÍNTESIS DE LOS POLVOS DE ALÚMINA MESOPOROSA

Se prepararon cinco muestras de alúmina mesoporosa empleando diferentes surfactantes, con la finalidad de escoger la muestra con mayor área superficial específica.

Por un lado, se preparó una solución acuosa de surfactante con una relación másica de 1:9, la cual se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 30 min. Por otro lado, se preparó otra solución con el tri-sec-butoxido de aluminio (la relación másica del surfactante respecto al butóxido fue de 1:1) y el alcohol butílico, la cual se dejó agitando durante 10 min. Ambas soluciones se incorporaron y se hicieron reaccionar con agitación vigorosa durante 6 horas. Transcurrido ese tiempo, se procedió a secar las muestras a 100°C durante 24 horas. Finalmente, las muestras

fueron calcinadas a 500°C durante 1 hora con una velocidad de calentamiento de 1°C/minuto. El diagrama del proceso de síntesis se presenta en la figura 2.1.

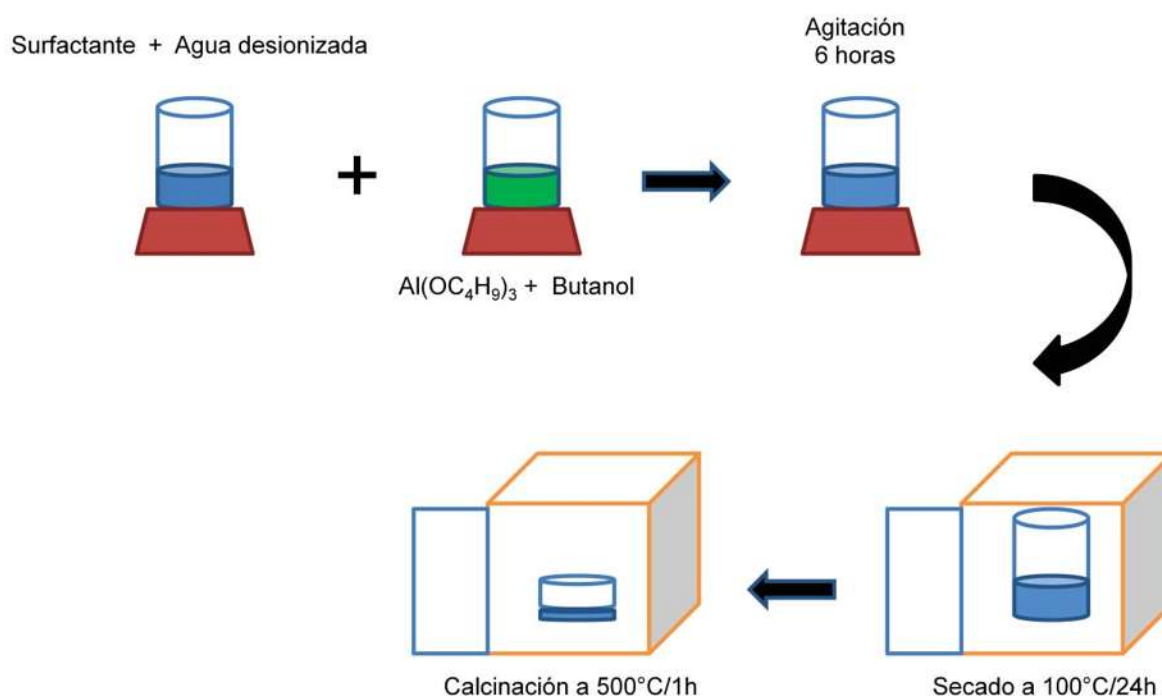


Figura 2.1. Diagrama del proceso de síntesis de los polvos de alúmina mesoporosa.

Las condiciones de síntesis y nomenclatura para cada muestra de alúmina mesoporosa preparada con un surfactante diferente se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Nomenclatura y condiciones de síntesis de las muestras preparadas con diferentes surfactantes.

Butanol (ml)	Tipo de surfactante	Surfactante	Muestra
3	-	-	Al ₂ O ₃ SS
3	Neutro	Tween 20	Al ₂ O ₃ CT
3	Neutro	Pluronic F-127	Al ₂ O ₃ CP
3	Catiónico	CETAB	Al ₂ O ₃ CCETAB
3	Aniónico	Dodecil sulfato de sodio	Al ₂ O ₃ CDSS

2.4. IMPREGNACIÓN DE LOS POLVOS DE ALÚMINA MESOPOROSA CON IONES DE K Y Na

La impregnación de los polvos de alúmina mesoporosa se llevó a cabo por el método de mojado incipiente. Se prepararon tres soluciones acuosas de KOH, con concentraciones 0.95M, 2.13M, 5.68M (concentración elegida a conveniencia debido al volumen necesario para llenar los poros del material) y tres soluciones acuosas de NaOH, con concentraciones 1.49M, 3.36M y 8.97M. Posteriormente, se pesó la cantidad necesaria de las muestras de alúmina mesoporosa (muestra Al₂O₃ CT ó Al₂O₃) para impregnarlas con 10, 20 y 40 % en peso de K⁺ ó Na⁺. Por último, las muestras impregnadas se secaron a 80°C durante 12 horas para después ser caracterizadas. Las condiciones para la impregnación de cada una de las muestras de alúmina se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Nomenclatura y condiciones para la impregnación de las muestras de alúmina mesoporosa.

Concentración de KOH (M)	Volumen de KOH (ml)	Al ₂ O ₃ (g)	K (% peso)	Al ₂ O ₃ (% peso)	Muestra
-	0	0.15	0	100	Al ₂ O ₃
0.95	0.5	0.15	10	90	10K-Al ₂ O ₃
2.13	0.5	0.15	20	80	20K-Al ₂ O ₃
5.68	0.5	0.15	40	60	40K-Al ₂ O ₃
Concentración de NaOH (M)	Volumen de NaOH (ml)	Al ₂ O ₃ (g)	Na (% peso)	Al ₂ O ₃ (% peso)	Muestra
1.49	0.5	0.15	10	90	10Na-Al ₂ O ₃
3.36	0.5	0.15	20	80	20Na-Al ₂ O ₃
8.97	0.5	0.15	40	60	40Na-Al ₂ O ₃

Las muestras 20Na-Al₂O₃ y 40Na-Al₂O₃ se polimerizaron (obteniéndose una sustancia plástica demasiado dura) durante el secado a 80°C, por lo tanto, ya no se caracterizaron, y solo se presentan los resultados de la caracterización de la muestra 10Na-Al₂O₃.

2.5. SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE ALÚMINA MESOPOROSA

Las películas de alúmina mesoporosa se sintetizaron con el surfactante que resultó en la mayor área superficial, en este caso Tween 20.

Al igual que con los polvos de alúmina mesoporosa, por un lado, se preparó una solución acuosa de surfactante, la cual se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 30 min. Por otro lado, se preparó otra solución con el tri-sec-butóxido de aluminio y el alcohol butílico, la cual se dejó agitando durante 10 min. Ambas soluciones se incorporaron y se hicieron reaccionar con agitación vigorosa durante 6 horas. Después del tiempo de reacción, se cambia el pH de la suspensión a pH 2 adicionándole HNO_3 . Por último, se realizó la deposición electroforética, para la cual, se utiliza un recipiente en el que se introducen la suspensión y los electrodos conectados a una fuente de poder de voltaje variable (ver figura 2.2) marca lambda LA-300. Las variables operativas que se utilizaron fueron el voltaje aplicado de 8 volts y el tiempo de 2 minutos. Una vez depositada la película se extrae de la suspensión y se lleva a un tratamiento térmico a 500°C por 2 horas con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

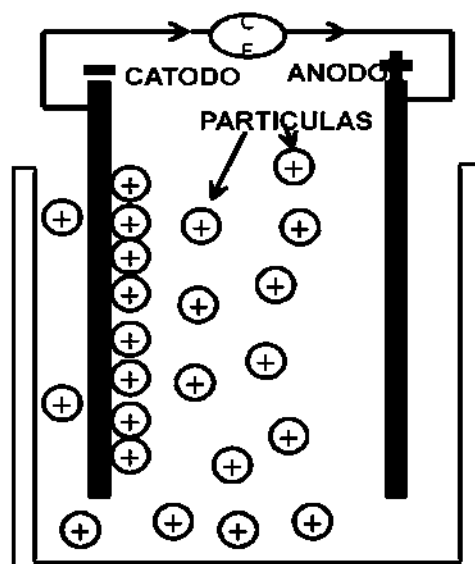


Figura 2.2. Celda electroforética empleada en la síntesis de las películas de alúmina mesoporosa.

2.6. TRATAMIENTO TÉRMICO

2.6.1. Polvos de alúmina mesoporosa

A partir de la temperatura ambiente, a 25°C, se inicia el calentamiento con una velocidad de 1°C/min, hasta alcanzar los 350°C, permaneciendo a esta temperatura por dos horas para permitir la total liberación de las especies orgánicas residuales y del surfactante. Posteriormente, se sigue elevando la temperatura con la misma velocidad de calentamiento, hasta llegar a 400°C, permaneciendo a esta temperatura por tres horas. Finalmente, se sigue elevando la temperatura con la misma velocidad de calentamiento, hasta llegar a 500°C, permaneciendo a esta temperatura por una hora para permitir el ordenamiento estructural y la cristalización de la alúmina (figura 2.3).

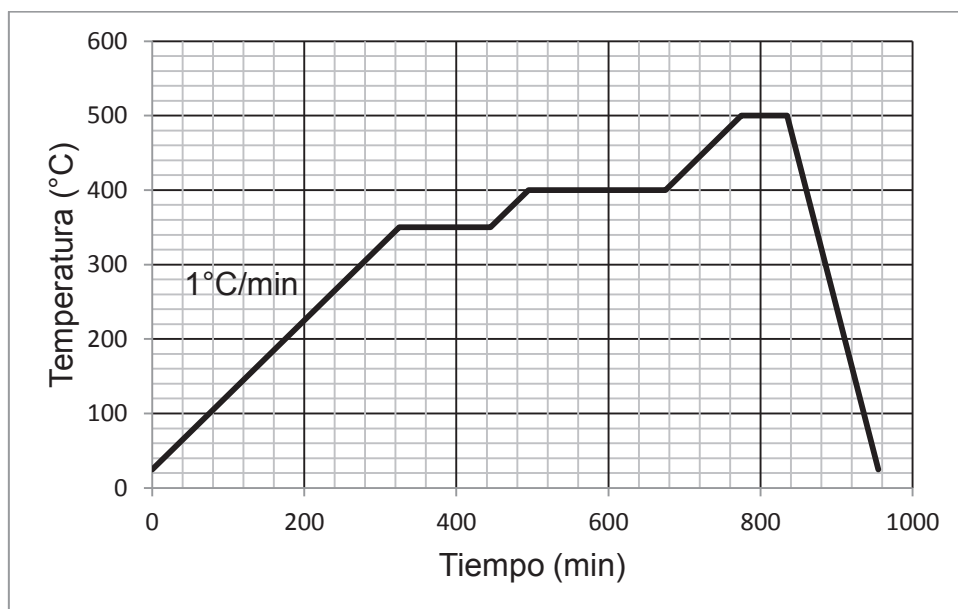


Figura 2.3. Ciclo de calcinación de los polvos.

2.6.2. Películas de alúmina mesoporosa

A partir de la temperatura ambiente, a 25°C, se inicia el calentamiento con una velocidad de 5°C/min, hasta alcanzar los 200°C, permaneciendo a esta temperatura por media hora para permitir la total liberación de las especies orgánicas residuales y del surfactante. Posteriormente, se sigue elevando la temperatura con la misma

velocidad de calentamiento, hasta llegar a 500°C, permaneciendo a esta temperatura por dos horas para permitir el ordenamiento estructural y la cristalización de la alúmina (figura 2.4).

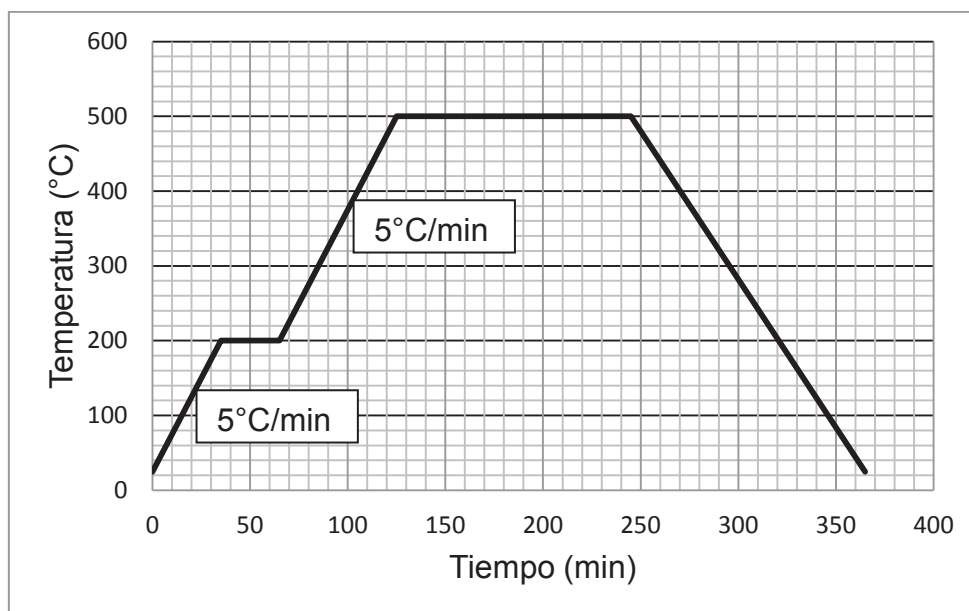


Figura 2.4. Ciclo de calcinación de las películas.

2.7. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras sintetizadas en el presente trabajo de investigación fueron caracterizadas mediante las siguientes técnicas:

2.7.1. Adsorción de nitrógeno

Esta técnica fue usada para determinar el área superficial específica BET, la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro de las muestras. El punto de inicio es la determinación de las isotermas de adsorción, que es el volumen de nitrógeno adsorbido respecto a su presión relativa en condiciones criogénicas (-196°C). El equipo empleado fue el Belsorp-mini II de BEL Japan del IIM-UNAM. Tiene una sensibilidad de medición de 0.35-200 nm en diámetro de poro y para determinar área superficial es de 0.01 m²/g como área mínima de detección. Antes de la medición de adsorción, las muestras se desgasificaron a 80°C durante 24 horas en vacío, en el equipo Belprep-Vacil de la misma compañía.

2.7.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para observar la nanoestructura de los polvos y películas de alúmina mesoporosa mediante el microscopio electrónico de barrido se utilizó el equipo JEOL modelo JSM-6400 del IIM-UMSNH. Las muestras fueron montadas sobre una cinta de grafito, las cuales se recubrieron con una película de cobre para hacerlas conductoras y con esto, mejorar las imágenes obtenidas en el MEB.

2.7.3. Difracción de rayos X (DRX)

Los materiales en estudio fueron caracterizados mediante esta técnica, empleando un difractómetro de polvos Bruker AXS D8 ADVANCE del IIM-UNAM, usando radiación Cu K α ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$), operando a un voltaje de 30kV y 40 mA de corriente, el goniómetro se operó desde 5° hasta 80° en 2 θ con un tamaño de paso de 0.017°/0.4seg. Para difracción de rayos X de bajo ángulo se empleó el equipo Siemens Diffraktometer D5000 del IIM-UNAM, usando radiación Co K α ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$), operando a un voltaje de 34kV y 30 mA de corriente, en un intervalo de medición de 1 a 5° de 2 θ con un tamaño de paso de 0.02°/5seg.

2.7.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Por medio del microscopio electrónico de transmisión se observó la mesoporosidad y se logró el análisis nanoestructural y cristalográfico de las muestras. Este análisis se realizó usando el equipo marca PHILIPS modelo TECHNAI 200 con filamento de emisión de campo del IIM-UMSNH. Para la preparación de la muestra, se tomó una cantidad muy pequeña de polvo y se dispersó en alcohol isopropílico mediante ultrasonido por 5 minutos, después, se colocó una gota de esta suspensión en una rejilla de cobre tipo hole con recubrimiento de carbón, se secó y se colocó en el portamuestras del equipo para su análisis.

2.7.5. Análisis termogravimétrico (ATG)

Esta técnica de caracterización fue empleada para llevar a cabo los experimentos de captura de CO₂ con las muestras de alúmina mesoporosa pura o sin impregnar (sintetizadas con diferentes surfactantes) y en las muestras de alúmina mesoporosa

impregnadas con los iones de los metales alcalinos. Las muestras obtenidas después de la impregnación fueron molidas en un mortero de ágata y colocadas en el portamuestras para su análisis. El equipo empleado para este análisis fue una termobalanza modelo Q5000SA de TA Instruments del IIM-UNAM. Este sistema opera bajo condiciones controladas de temperatura (de temperatura ambiente hasta 85°C) y humedad (de 0-80% humedad relativa). Cuenta con una termobalanza ultra sensible, así como con una cámara de humedad que mantiene una atmósfera uniforme en la muestra permitiendo que los materiales puedan regenerarse “in-situ” empleando condiciones controladas. Estos experimentos fueron llevados a cabo usando N₂ o CO₂, ambos de Praxair (grado 4.8 y 4.0, respectivamente), como gases de arrastre y agua destilada como el precursor de vapor, usando en todos los casos un flujo total de gas de 100mL/min. Primero, diferentes isotermas de vapor de agua fueron generadas a 60°C, variando la humedad relativa, de 0 a 80% en la adsorción y después de 80 a 0% en la desorción. Después del análisis realizado a las muestras utilizando N₂, experimentos similares se llevaron a cabo, pero ahora utilizando CO₂ como gas de arrastre.

Para el análisis termogravimétrico, los experimentos se realizaron en atmósfera de CO₂ de temperatura ambiente hasta 800°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, en una termobalanza modelo Q500HR de TA Instruments.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los polvos de alúmina mesoporosa sintetizados con diferentes surfactantes. Posteriormente, se presentan los resultados de la caracterización del sustrato y los resultados de la caracterización de las películas de alúmina mesoporosa. Por último, se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de la alúmina mesoporosa impregnada con 10, 20 y 40% en peso de K^+ y 10% en peso de Na^+ , así como los resultados obtenidos en la evaluación de la capacidad de estos materiales para captura de CO_2 .

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE ALÚMINA MESOPOROSA SINTETIZADOS CON DIFERENTES SURFACTANTES

3.1.1. Área superficial específica BET

Se probaron diferentes surfactantes en la síntesis de alúmina mesoporosa para obtener una muestra con alta área superficial específica y así mejorar la superficie disponible para depositar los iones de los metales alcalinos.

Los resultados de área superficial específica (S_{BET}), volumen de poros total y diámetro de poro promedio, se reportan en la tabla 3.1, donde podemos ver que el área superficial específica más alta la obtuvo la muestra de alúmina mesoporosa sintetizada con Tween 20 (muestra Al_2O_3 CT) y el diámetro de poro promedio de la misma, se encuentra dentro del rango mesoporoso, el cual es de 7.98 nm.

Los polvos de alúmina mesoporosa obtenidos por la descomposición de diferentes surfactantes tienen diferentes valores de área superficial y estructura de poro, debido a que el área superficial aumenta con el aumento de la longitud de la cadena de carbonos del surfactante. La remoción del templante orgánico de esta estructura híbrida por calcinación a $500^\circ C$ causa la formación de la estructura mesoporosa. Como la longitud de la cadena de carbonos del dodecil sulfato de sodio

($C_{12}H_{25}O_4SNa$) es más corta que la del bromuro de cetil-trimetil-amonio conocida como CETAB ($C_{19}H_{42}BrN$), y ésta a su vez más corta que la del Tween 20 ($C_{58}H_{114}O_{26}$), el volumen de poro de los polvos de alúmina de las muestras Al_2O_3 CT y Al_2O_3 CCETAB, es más alto que el de la muestra Al_2O_3 CDSS. La presencia del surfactante en la síntesis de las muestras dió como resultado polvos de alúminas mesoporosas con áreas superficiales más altas y volumen de poro también más alto, excepto para la muestra Al_2O_3 CDSS, la cual, tiene un valor menor que la muestra sintetizada sin surfactante (muestra Al_2O_3 SS), esto se debió a que la temperatura de calcinación no fue suficiente para esta muestra, ya que contenía carbono residual atrapado en su estructura. También se observa como el área superficial aumenta con el aumento de la longitud de la cadena de carbonos del surfactante.

Tabla 3.1. Propiedades texturales de los polvos de alúmina mesoporosa sintetizados con diferentes surfactantes.

MUESTRA	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g) ^a	D_p (nm) ^b
Al_2O_3 SS	238.57	0.3812	2.41
Al_2O_3 CT	496.66	1.0557	7.98
Al_2O_3 CP	300.01	0.7195	2.41
Al_2O_3 CCETAB	310.27	0.8107	1.22
Al_2O_3 CDSS	7.45	0.0214	2.74

^a Volumen de poros total por adsorción de N_2 a $P/P_0 = 0.975$.

^b Tamaño de poro promedio estimado de la curva de desorción de las isotermas, basado en el modelo BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

La muestra Al_2O_3 CT, tiene área superficial específica más alta que la reportada por Bhanudas Naik y col. [100], quienes sintetizaron polvos de γ -alúmina mesoporosa usando una solución acuosa basada en una ruta química y calcinando a $550^\circ C$ por 2 horas. En este método ellos usaron nitrato de aluminio como precursor y ácidos carboxílicos (con diferentes longitudes de cadena) en combinación con trietanolamina (TEA) empleados como agentes direccionantes de la estructura. En el área superficial específica de BET y en el análisis del tamaño de poro, ellos

observaron que los polvos de alúmina sintetizados tienen alta área superficial, aproximadamente de 376 m²/g, con una distribución de tamaño de poro angosta. Benjing Xu y col. [101], prepararon una serie de alúminas mesoporosas usando un grupo selecto de moléculas sacarosas incluyendo: glucosa, sucrosa, fécula y β -ciclodextrin como agentes direccionantes de la estructura en sistemas acuosos, con isopropóxido de aluminio como precursor, calcinando a 600°C por 6 horas. Ellos reportaron áreas de 404, 464, 299 y 260 m²/g, respectivamente, con los diferentes templates.

3.1.2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaño de poro

En las figuras 3.1 a 3.5 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y la distribución de tamaño de poro de las muestras de alúmina mesoporosa sintetizadas con diferentes surfactantes. Todas las muestras presentaron isotermas del tipo IV, características de materiales mesoporosos. La curva de histéresis es del tipo H1, lo que sugiere poros con geometría cilíndrica [102] y un alto grado de uniformidad, esto se da para todas las muestras, excepto en la muestra de alúmina sintetizada sin surfactante (muestra Al₂O₃ SS), en la cual, la curva de histéresis es del tipo H2, lo que sugiere la formación de poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (frecuentemente denominados como poros tipo cuello de botella o cónico) [100]. La distribución de tamaño de poro de todas las muestras confirma la mesoporosidad de las alúminas de acuerdo a la definición dada por la IUPAC [103] para los materiales mesoporosos. Un tipo similar de isotermas fue obtenido por C. Lesaint y col. [104], para muestras de alúmina preparada usando Pluronic F-127 a 150°C, las cuales fueron designadas como isotermas tipo IV. Otro tipo similar de isotermas fue obtenido por Bhanudas Naik y col. [100], para polvos de γ -alúmina mesoporosa sintetizados usando nitrato de aluminio como precursor y calcinando a 550°C por 2 horas.

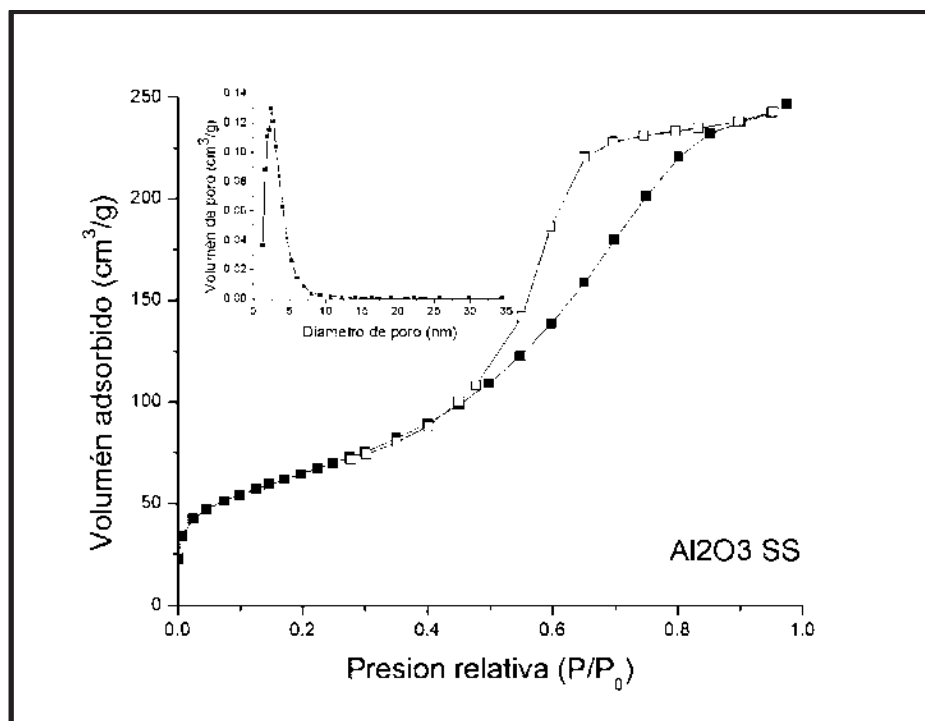


Figura 3.1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro de la muestra de alúmina mesoporosa sintetizada sin surfactante.

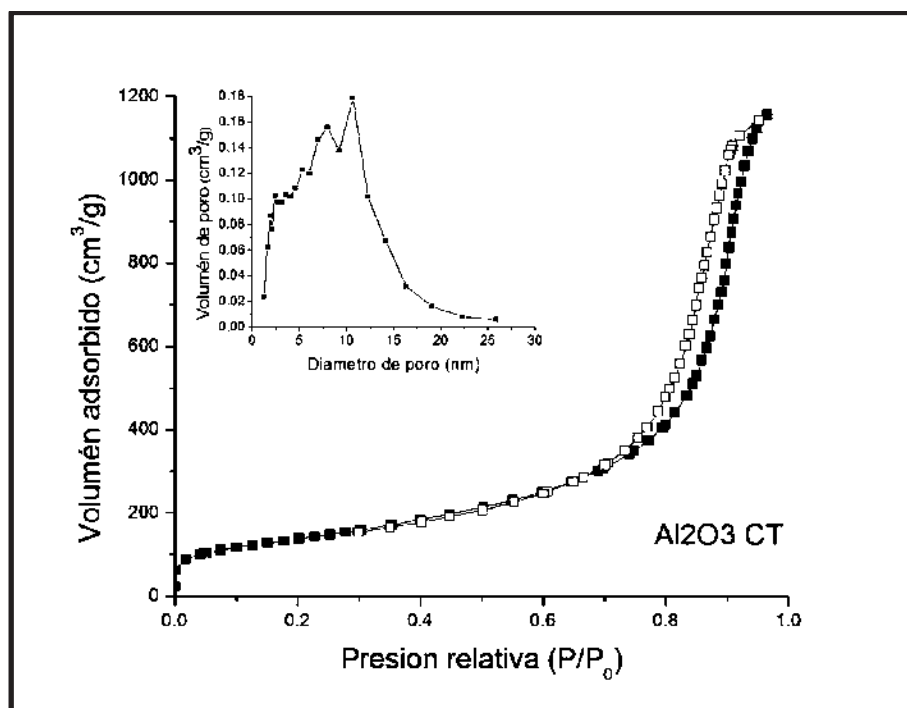


Figura 3.2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro de la muestra de alúmina mesoporosa sintetizada con Tween 20.

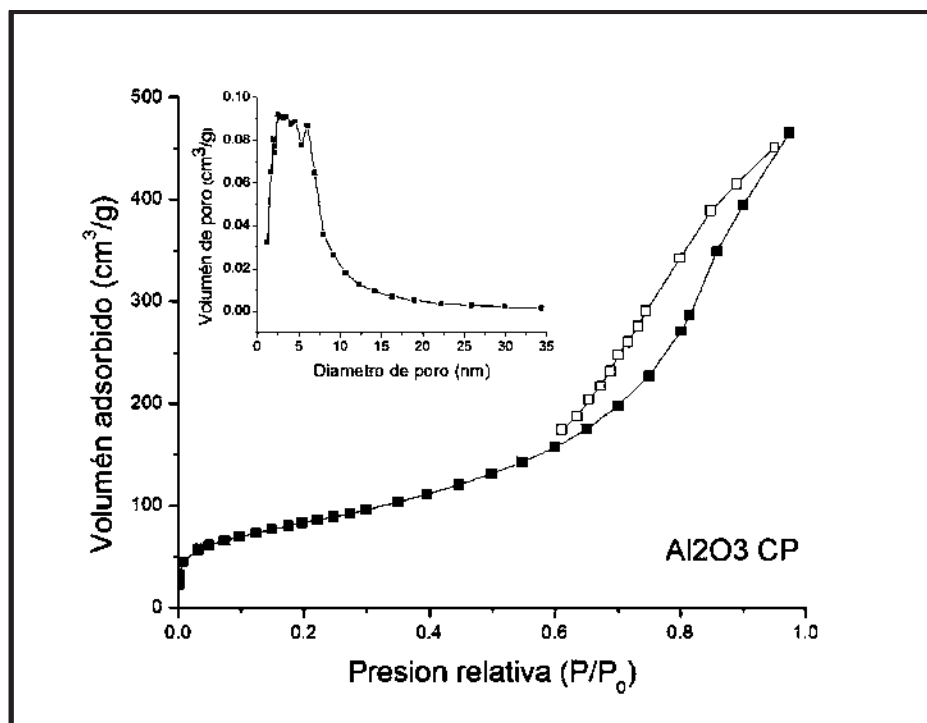


Figura 3.3. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro de la muestra de alúmina mesoporosa sintetizada con Pluronic F-127.

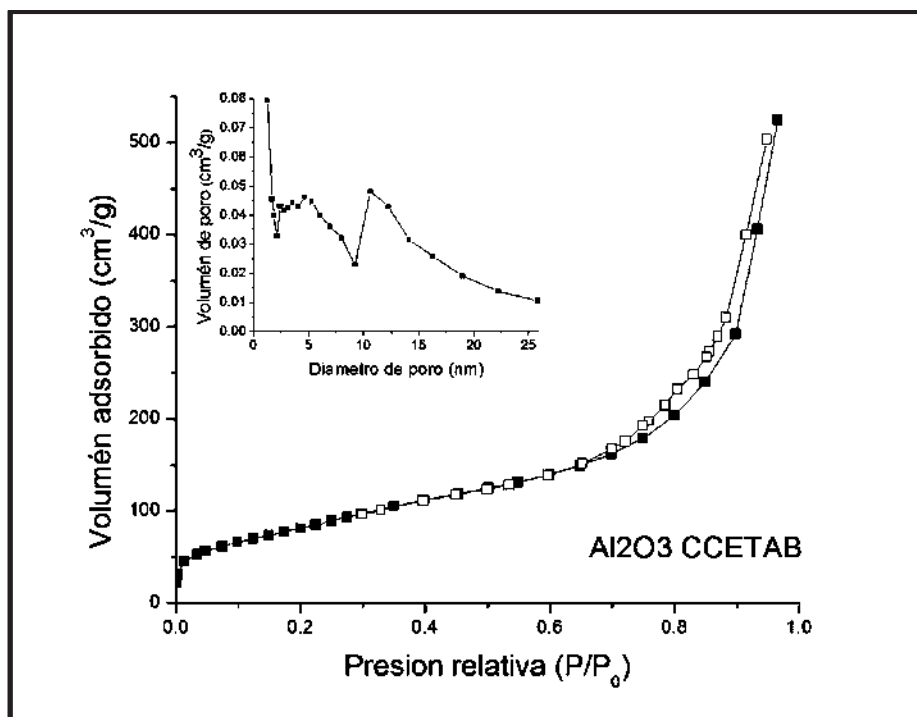


Figura 3.4. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro de la muestra de alúmina mesoporosa sintetizada con CETAB.

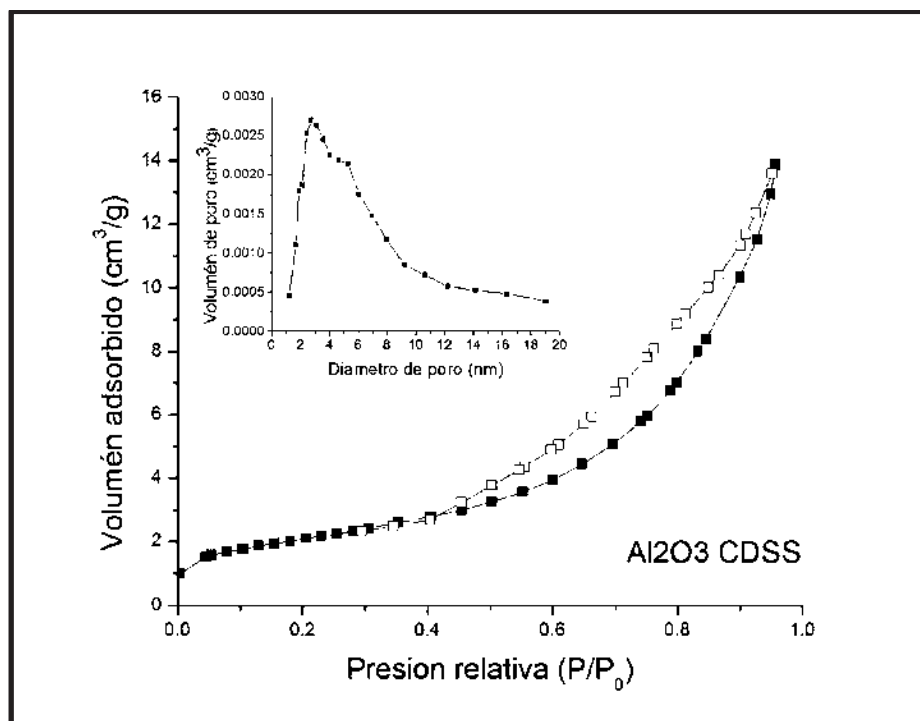


Figura 3.5. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro de la muestra de alúmina mesoporosa sintetizada con dodecil sulfato de sodio.

3.1.3. Experimentos de adsorción de vapor de agua

Estos experimentos se realizaron utilizando vapor de agua con N_2 , para dilucidar los diferentes procesos fisicoquímicos producidos por el vapor de agua exclusivamente, ya que el N_2 es un gas inerte. La termobalanza del equipo se mantuvo en condiciones controladas de temperatura y variando la humedad relativa (HR) de 0 a 80% en la adsorción y de 80 a 0% en la desorción; valores favorables para la regeneración de acuerdo a lo reportado por H. Pfeiffer y col. [105].

En la figura 3.6, se muestran las isotermas de sorción-desorción en atmósfera de N_2 - H_2O a 60°C de las muestras de alúmina mesoporosa sintetizadas sin surfactante y con diferentes surfactantes. Todas las muestras presentan isotermas de tipo III, durante el proceso de adsorción, según la clasificación de la IUPAC [106,107]. Además, todas estas isotermas presentan lazos de histéresis y solo el de la alúmina sintetizada con Tween 20 cierra completamente, por lo que, este comportamiento sugiere que el proceso de sorción-desorción de vapor de agua con esta muestra es

totalmente reversible. Los lazos de histéresis de las otras muestras no son cerrados, es decir, que estas muestras experimentaron una pequeña ganancia de peso al término del proceso de desorción, debido a la adsorción química o quimisorción de H_2O (agua capturada por el material), lo que impide la reversibilidad del proceso.

Es evidente que la ganancia en peso de H_2O que se ve en el proceso de sorción-desorción de vapor de agua durante la etapa de adsorción es debida a procesos de fisisorción y no de quimisorción, perdiéndose ésta por el efecto de la temperatura en la etapa de desorción, considerándose de esta manera como un proceso totalmente reversible para el caso de la muestra Al_2O_3 CT.

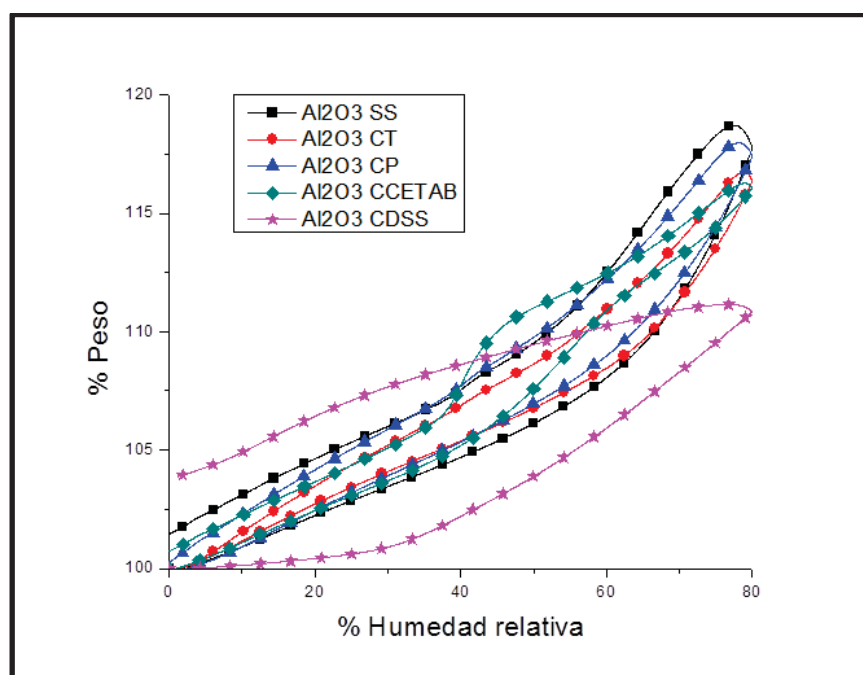


Figura 3.6. Isotermas de sorción-desorción en atmósfera de N_2 - H_2O a $60^\circ C$ de la alúmina mesoporosa sintetizada sin surfactante y con diferentes surfactantes.

3.1.4. Análisis termogravimétrico

En la figura 3.7, se muestran el análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de CO_2 de las muestras de alúmina mesoporosa sintetizadas sin surfactante y con diferentes surfactantes, las cuales fueron calcinadas a $500^\circ C$. En todas las muestras hay una pérdida de peso con el aumento de la temperatura. Estas pérdidas de peso

corresponden a dos procesos diferentes, uno de eliminación de humedad y otro de deshidroxilación. En este caso, las muestras debieron atrapar agua espontáneamente del medio ambiente, lo que produjo estos dos procesos. La pérdida de peso debido a la desorción de agua aumentó de la siguiente manera: muestra Al_2O_3 CDSS < muestra Al_2O_3 CCETAB < muestra Al_2O_3 CP < muestra Al_2O_3 SS < muestra Al_2O_3 CT. Por lo tanto, la muestra Al_2O_3 CT presentó mayor pérdida de peso a menor temperatura (muestra con mayor área superficial específica). Otra cosa que se tiene que señalar de estos termogramas es que, las muestras Al_2O_3 CDSS, Al_2O_3 CP y Al_2O_3 CT presentaron una ligera ganancia en peso debido a la adsorción de CO_2 . Mientras que en la muestra Al_2O_3 CDSS se inicio la adsorción a partir de los 430°C , en las muestras Al_2O_3 CP y Al_2O_3 CT esto se inicio hasta los 650°C . De estos resultados, podemos decir que la alúmina mesoporosa es capaz de adsorber CO_2 a $T \geq 430^\circ\text{C}$ en condiciones secas. Por lo tanto, el vapor de agua parece mejorar la adsorción de CO_2 a temperaturas más bajas [108].

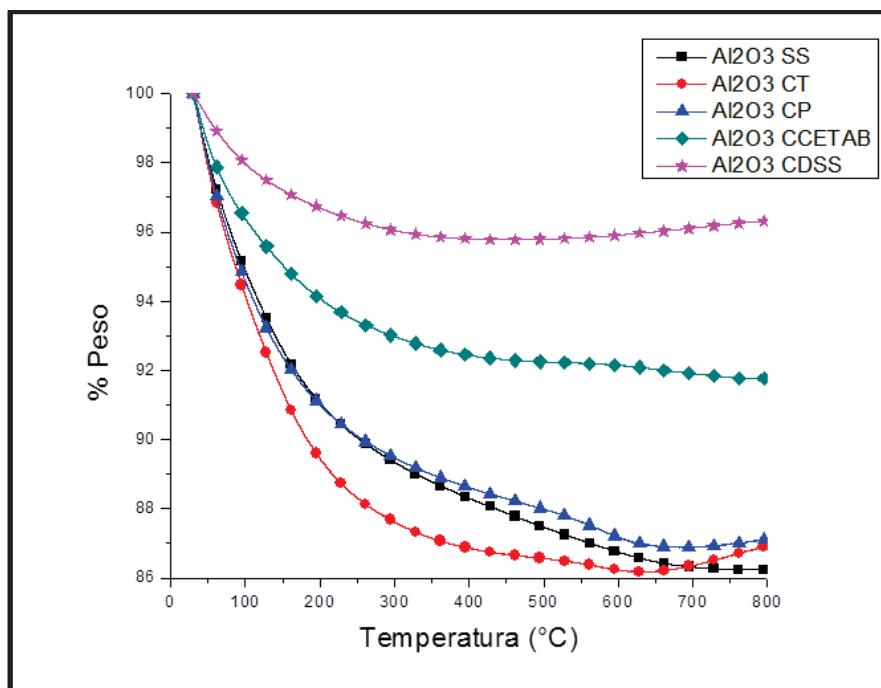


Figura 3.7. ATG en atmósfera de CO_2 , con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 800°C de la alúmina mesoporosa sintetizada sin surfactante y con diferentes surfactantes.

3.1.5. Difracción de rayos X

Debido a que la muestra Al_2O_3 CT presentó mayor área superficial específica ($496.66 \text{ m}^2/\text{g}$) con respecto a las demás muestras, a esta muestra se le realizó un estudio de difracción de rayos X, para identificar la fase de alúmina presente en la muestra calcinada a 500°C . La figura 3.8, muestra el patrón de difracción de rayos X, correspondiente a la muestra Al_2O_3 CT. Este difractograma indica que se trata de una muestra compuesta por una fase amorfa y una cristalina, ya que los picos anchos de baja intensidad observados corresponden a la fase γ -alúmina. Estos picos anchos se deben a que el tamaño de cristal es pequeño, de acuerdo a la relación de Debye-Scherrer, que indica que el tamaño de cristal es inversamente proporcional al ancho en la parte media del pico de difracción. El patrón de difracción presenta tres picos anchos, ubicados en 37° , 46° y 66° de 2θ , que corresponden a los planos (311), (400) y (440) de la fase γ -alúmina [109-111] según la tarjeta JCPDS 79-1558.

Las diferentes fases obtenidas de alúmina, dependen fuertemente del método de síntesis y del tamaño de partícula, lo cual ha sido reportado por diferentes investigadores en estudios para varios sistemas; en el caso de la alúmina, las fases η , δ y γ son reportadas como fases de transición o metaestables, por lo que, las condiciones de su obtención varían de acuerdo a las condiciones de síntesis como se expresó anteriormente. La fase γ -alúmina generalmente aparece en el rango de 400 a 700°C y la fase δ -alúmina comúnmente aparece reportada a temperaturas de 800 - 1000°C [112,113].

La figura 3.9, muestra el patrón de DRX de bajo ángulo de la muestra Al_2O_3 CT. El único pico de difracción ancho en 1.397° de 2θ , confirma la estructura mesoporosa de la alúmina [110]. Un patrón de DRX de bajo ángulo similar fue reportado por Chao Chen y col. [114], para alúmina mesoporosa sintetizada por el método sol-gel con tratamiento hidrotérmico, usando isopropóxido de aluminio como precursor. Benjing Xu y col. [101], reportaron que los patrones de DRX de todas las muestras que ellos prepararon, presentaban un sólo pico de difracción a bajos ángulos (1 - $10^\circ 2\theta$), lo que significa la presencia de materiales mesoporosos.

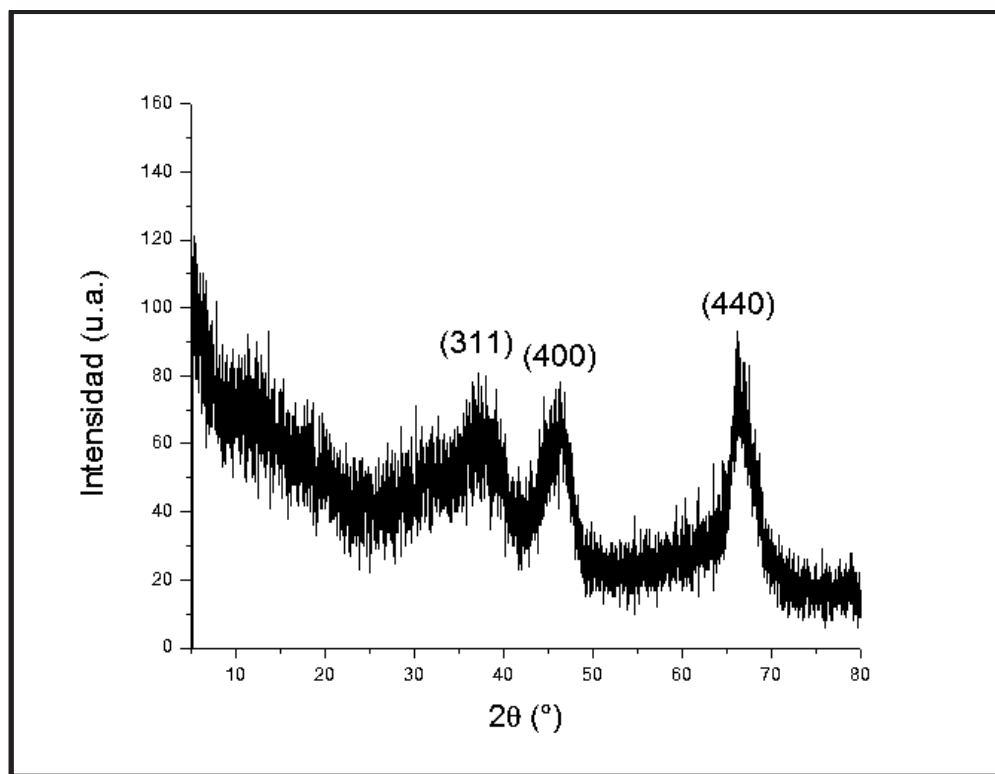


Figura 3.8. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Al₂O₃ CT.

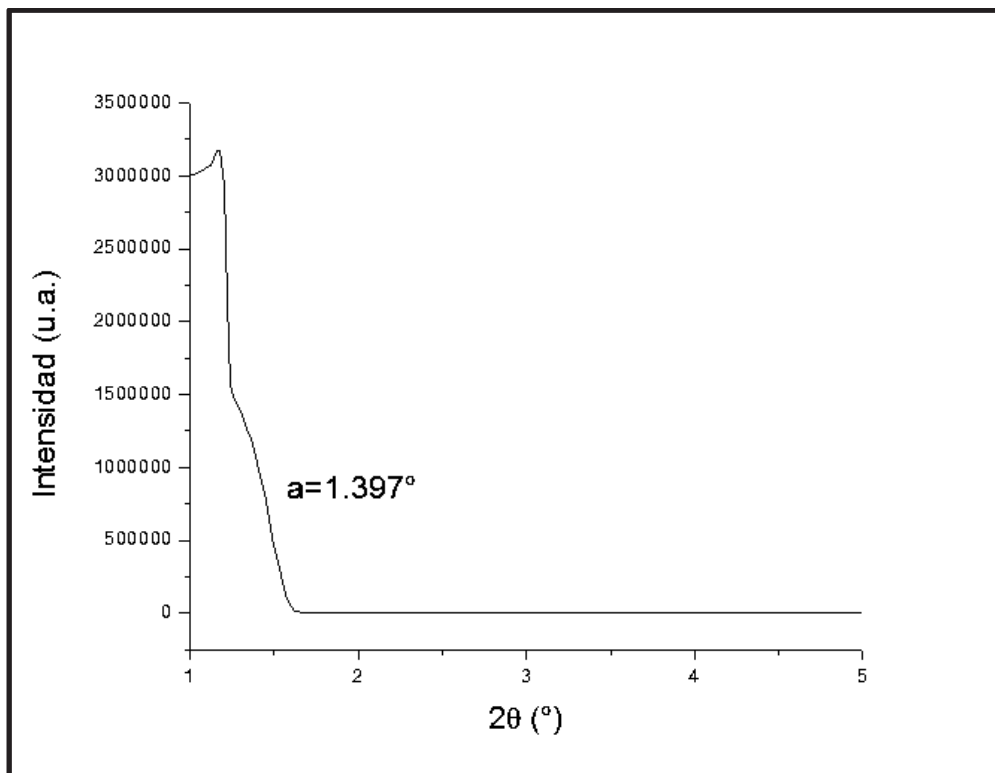


Figura 3.9. Patrón de DRX de bajo ángulo de la muestra Al₂O₃ CT.

3.1.6. Microscopía electrónica de barrido

En la figura 3.10, se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de la muestra Al_2O_3 CT, donde se observan tamaños de agregados primarios (figura 3.10(a)) hasta de $20\ \mu\text{m}$, formados por agregados secundarios (figura 3.10(b)) del orden de los $100\ \text{nm}$ y éstos a su vez, formados por partículas esféricas nanométricas que podrían ser $< 50\ \text{nm}$, según se observa en la figura 3.10(c).

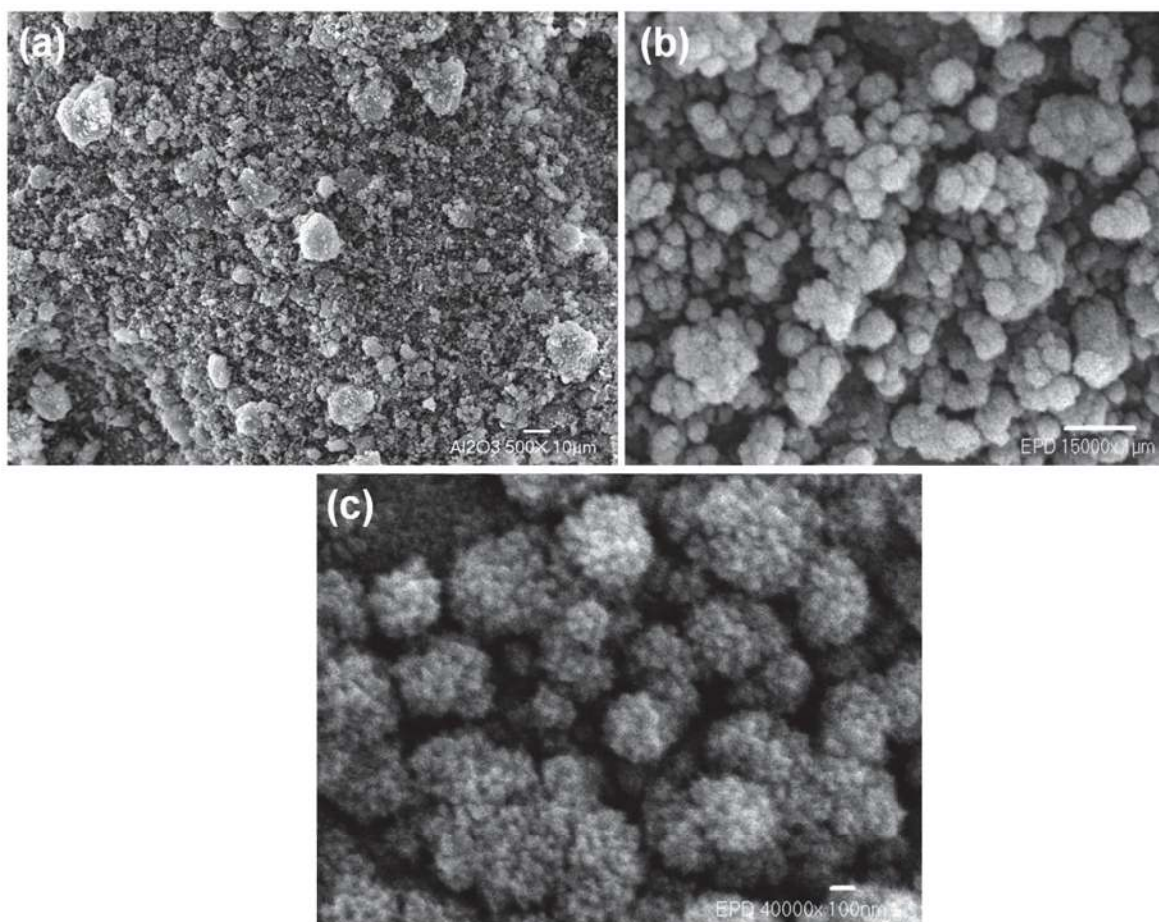


Figura 3.10. Imágenes obtenidas por MEB de la muestra Al_2O_3 CT a: (a) 500X, (b) 15,000X y (c) 40,000X.

La figura 3.11, muestra el análisis elemental por EDS realizado a la muestra Al_2O_3 CT, donde se observa la presencia de los picos correspondientes al aluminio y oxígeno (de la alúmina), así como los picos correspondientes al cobre (por el

recubrimiento que se hizo a la muestra para hacerla conductora al haz de electrones) y carbono (por la cinta con la que se adhirió la muestra al portamuestras).

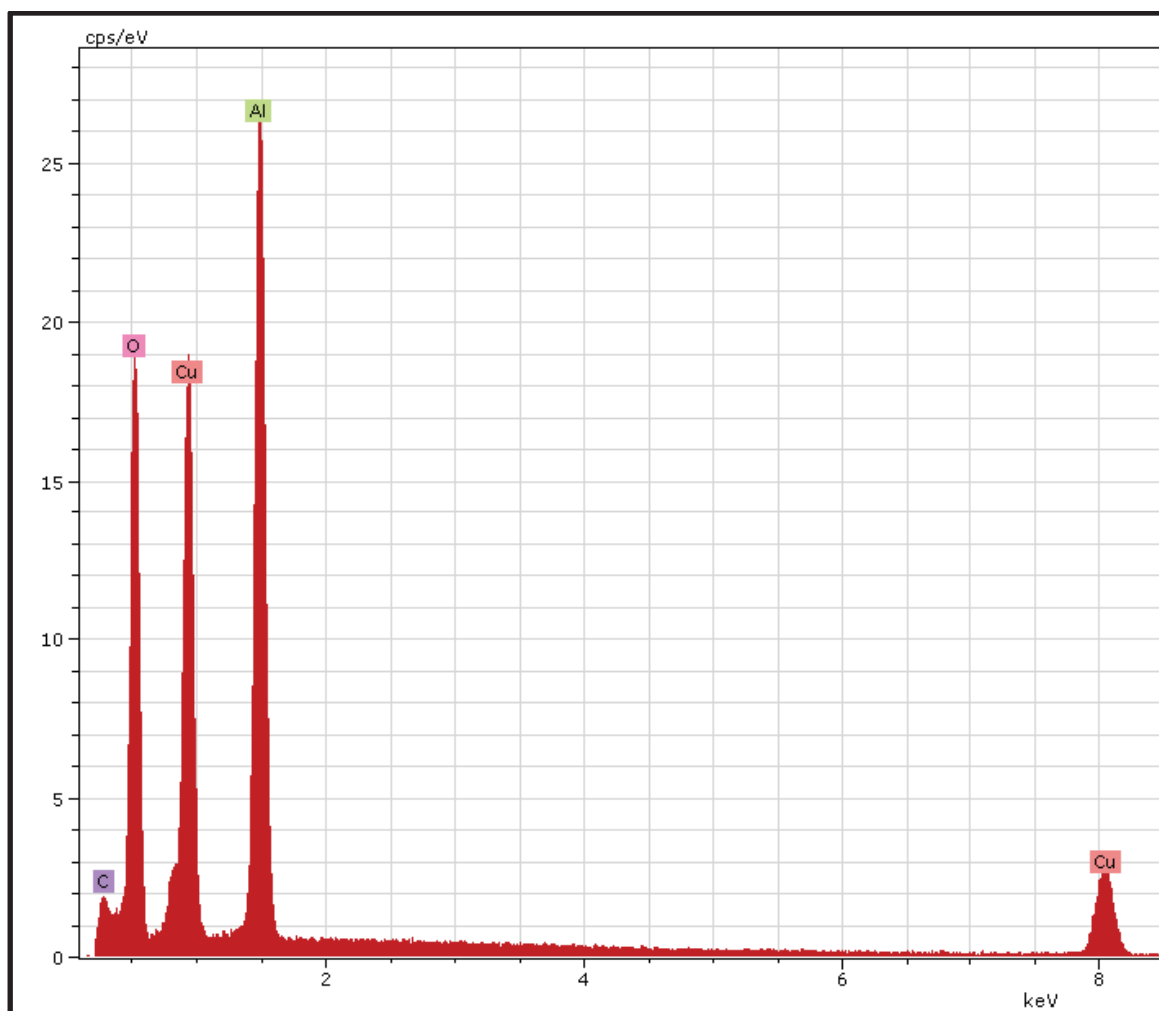


Figura 3.11. Análisis elemental mediante EDS de la muestra Al₂O₃ CT.

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO Y DE LAS PELÍCULAS DE ALÚMINA MESOPOROSA

3.2.1. Microscopía electrónica de barrido

Se tomó la imagen de la superficie limpia del sustrato para compararla con la superficie del sustrato una vez que ésta sea recubierta. La figura 3.12, muestra la imagen obtenida por MEB del acero inoxidable 316L empleado como sustrato, donde se observa una superficie prácticamente bien pulida y sin defectos.

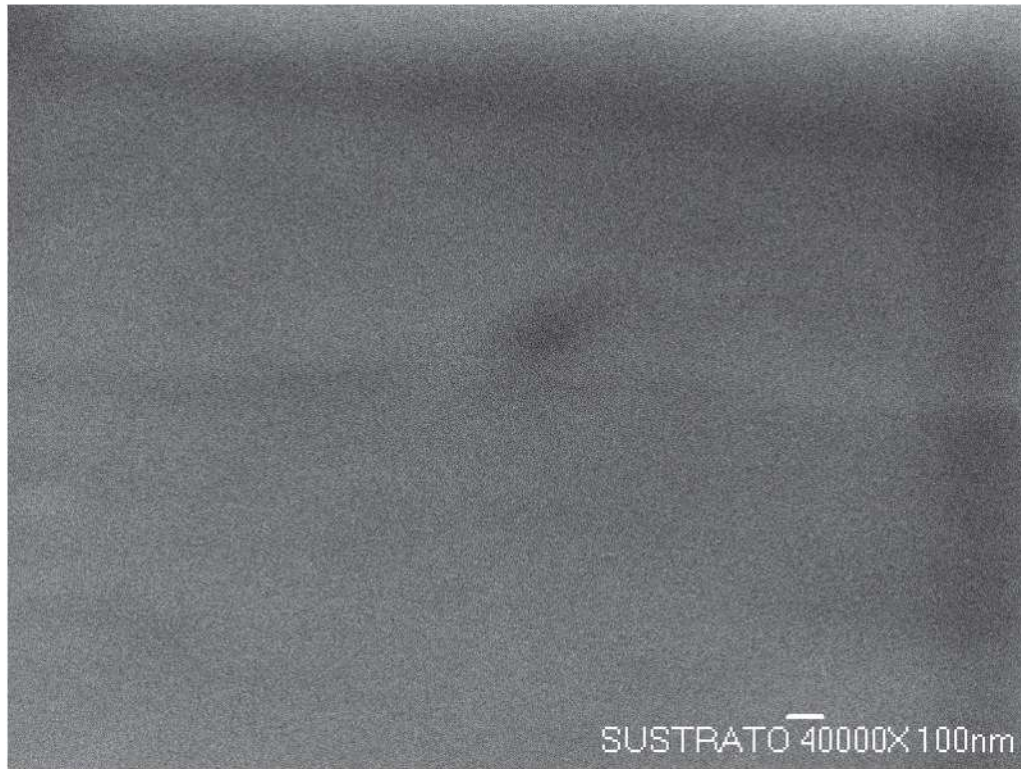


Figura 3.12. Imagen obtenida por MEB del sustrato.

La figura 3.13, muestra el análisis elemental por EDS realizado al acero inoxidable 316L, usado como sustrato, donde se observa la presencia de los picos correspondientes a los elementos que forman dicho sustrato: Fe, C, Cr, Si, Mo y Ni. Este es un acero inoxidable austenítico, cuya composición química es: 0.035% C, 17% Cr, 0.75% Si, 12% Ni y 2.5% Mo, el cual se selecciono debido a su excelente resistencia a la corrosión.

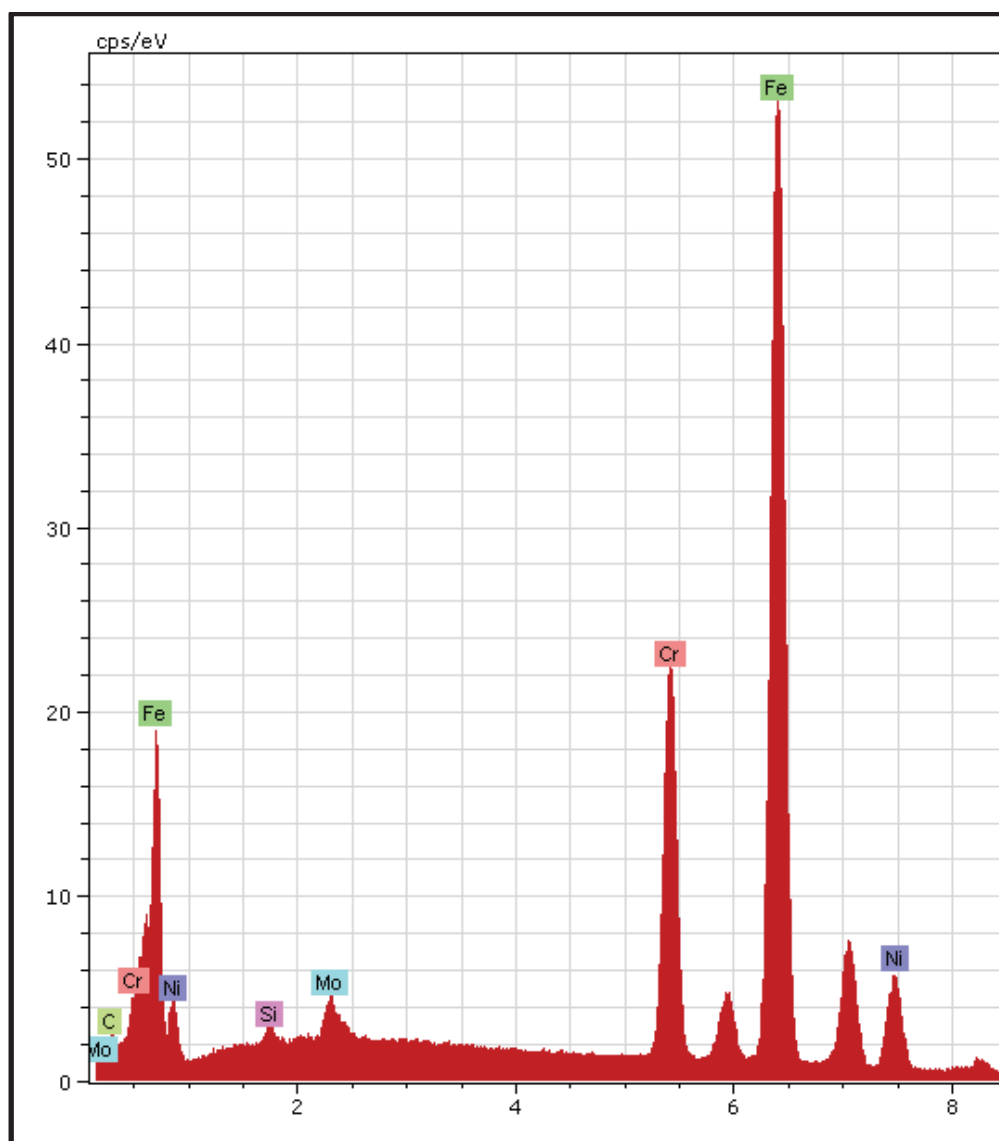


Figura 3.13. Análisis elemental mediante EDS del sustrato.

Las figuras 3.14 y 3.15, muestran las imágenes obtenidas por MEB de la película de alúmina mesoporosa depositada en el sustrato. En la figura 3.14, se muestra la película porosa con poros distribuidos homogéneamente, pero desordenados en naturaleza. También se puede ver que la película porosa recubre completamente al sustrato.

La figura 3.15(a), muestra la morfología de la película porosa de alúmina a 26,000X, donde se puede observar que el tamaño de los poros está en la región tanto macro como mesoporosa. La figura 3.15(b), es un aumento de la misma muestra hasta 40,000X. En la figura 3.15(c), se muestra la morfología de las partículas que forman la película porosa de alúmina a 50,000X, donde se puede observar que la película está nanoestructurada, formada por partículas semiesféricas con tamaños menores a 100 nm y agregados de partículas, y la figura 3.15(d), es un aumento de la misma hasta 70,000X.

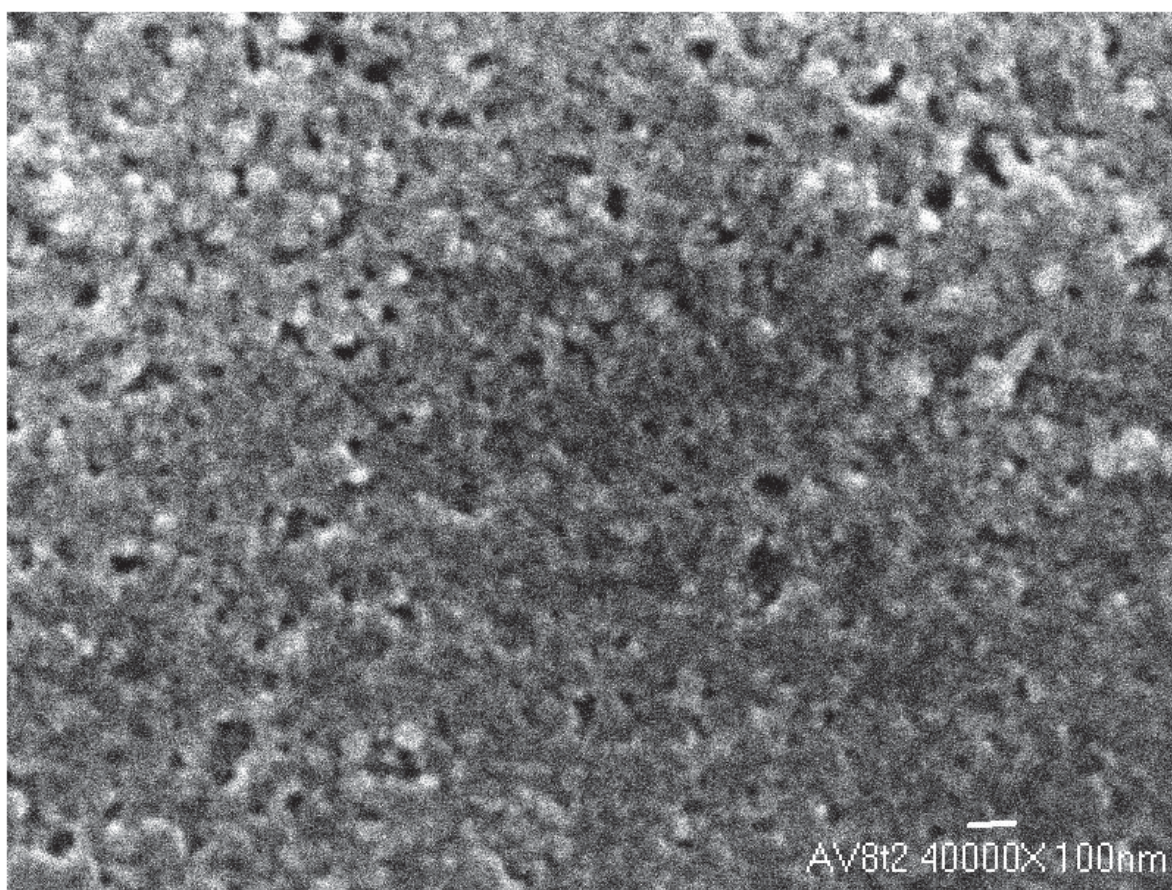


Figura 3.14. Imagen obtenida por MEB a 40,000X de la película de alúmina mesoporosa depositada en el sustrato.

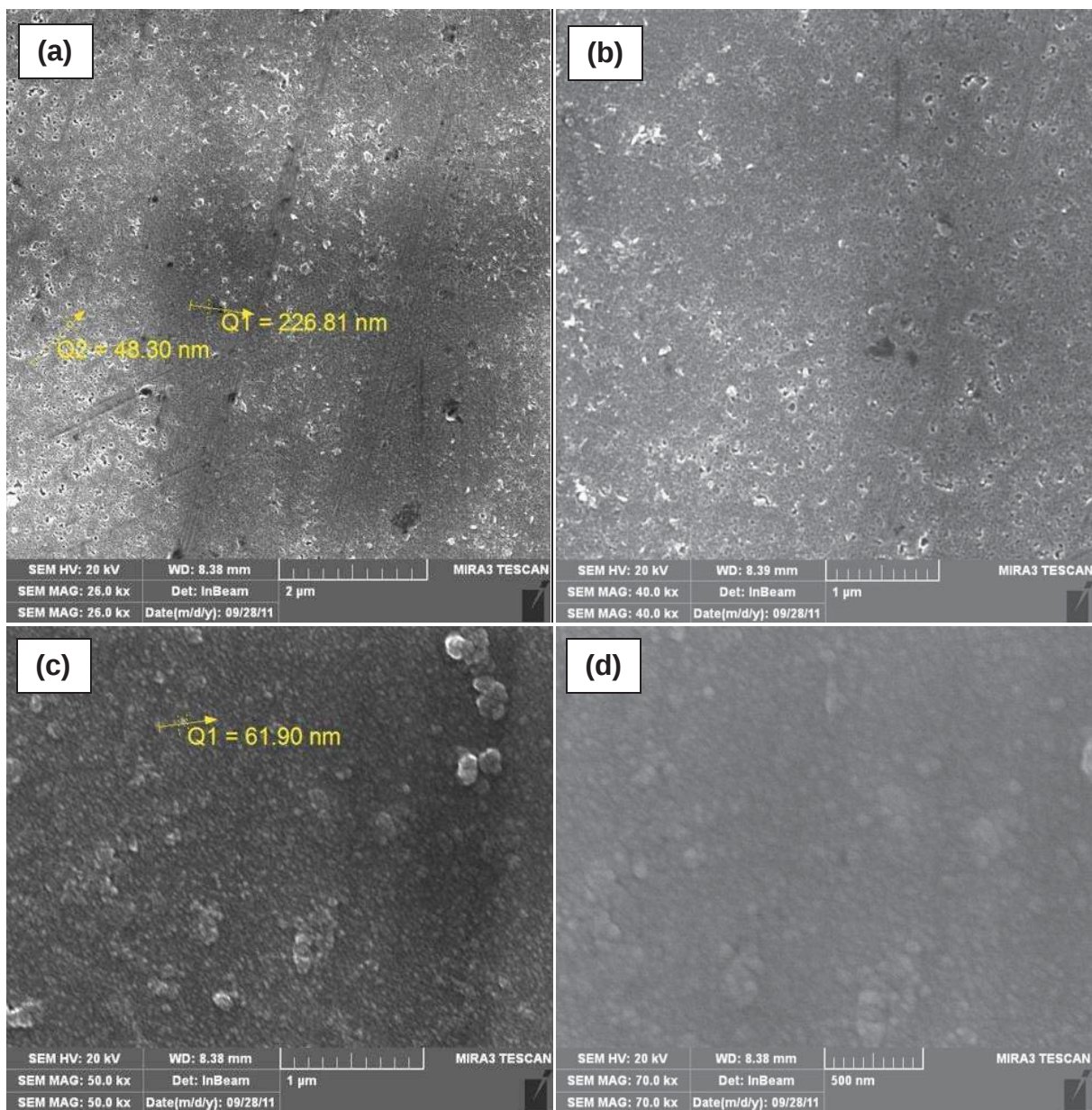


Figura 3.15. Imágenes obtenidas por MEB, de la película nanoestructurada de alúmina mesoporosa depositada en el sustrato a: (a) 26,000X, (b) 40,000X, (c) 50,000X y (d) 70,000X.

La figura 3.16, muestra el análisis elemental por EDS realizado a la película de alúmina mesoporosa depositada en el sustrato, donde se observa la presencia de los picos correspondientes al aluminio y oxígeno (elementos que forman la película), así como los picos correspondientes al cobre (por el recubrimiento que se hizo a la muestra para hacerla conductora al haz de electrones), carbono (por la cinta con la que se adhirió la muestra al portamuestras) y los picos correspondientes a los elementos que forman el sustrato: Fe, C, Cr, Si, Mo y Ni.

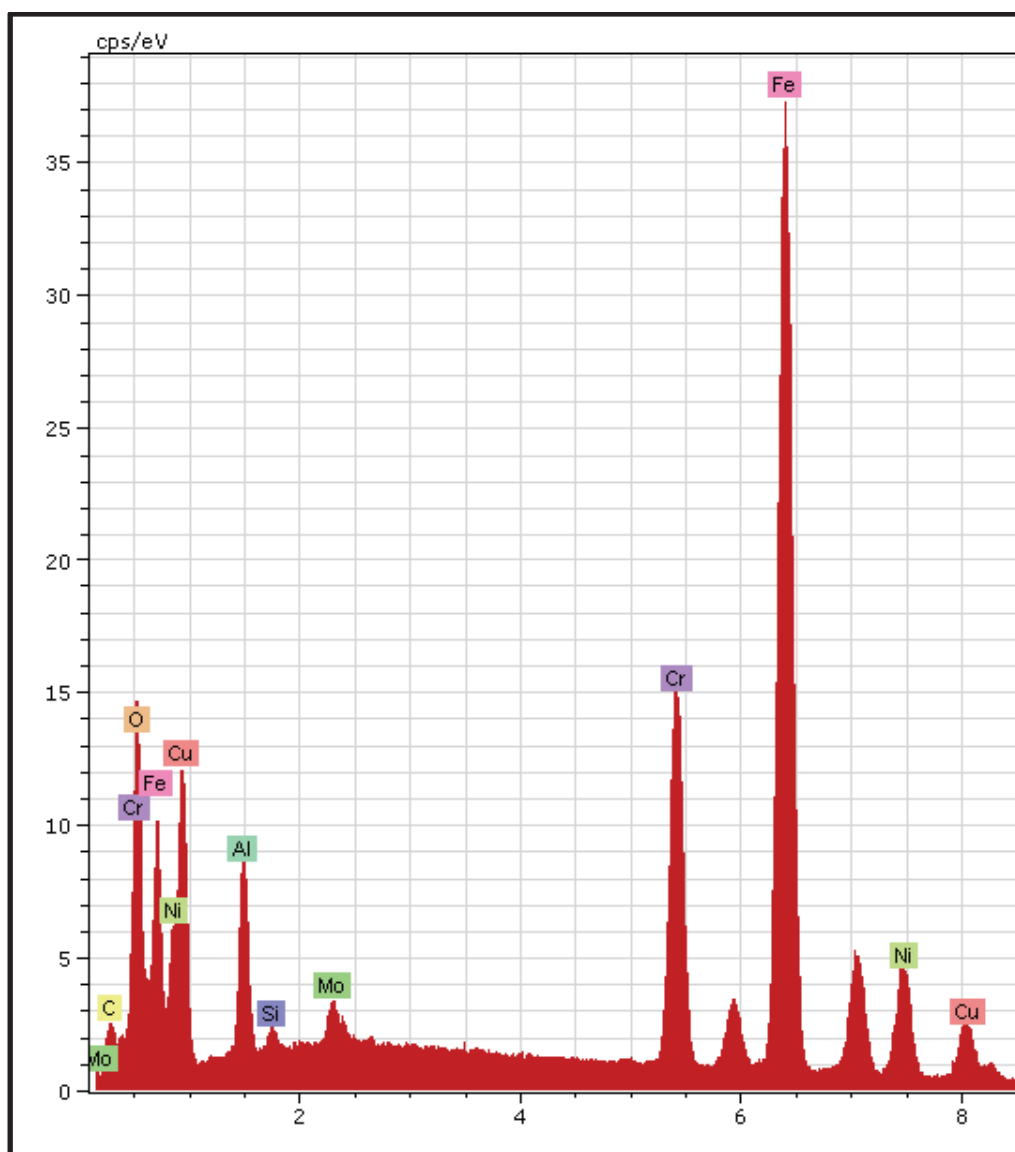


Figura 3.16. Análisis elemental mediante EDS de la película de alúmina mesoporosa depositada en el sustrato.

3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión

La figura 3.17(a), muestra la imagen obtenida por MET de campo claro de una fracción de película de alúmina desprendida del sustrato, donde se observa una película compacta homogénea; en la figura 3.17(b), se presenta el análisis elemental obtenido por EDS de la misma muestra, donde se presentan picos correspondientes a los elementos que forman la película Al, O, y Cu, que corresponde a la señal de la rejilla del portamuestras, así como la señal del C con el que se recubre la rejilla.

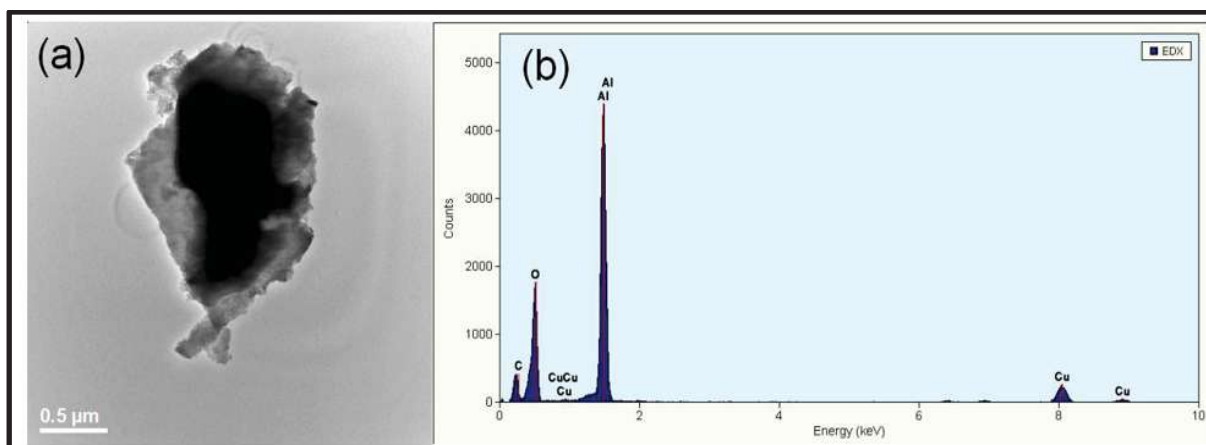


Figura 3.17. Imágenes obtenidas por MET de la película de alúmina mesoporosa: (a) imagen de campo claro, (b) espectro EDS correspondiente.

La figura 3.18, muestra imágenes obtenidas por MET de la película de alúmina mesoporosa: (a) imagen de campo claro y (b) imagen de campo oscuro. En estas imágenes se presenta la estructura de pequeños fragmentos de película de alúmina mesoporosa desprendida del sustrato. La figura 3.18(a), muestra una porosidad, la cual se caracteriza como una estructura porosa desordenada tipo lombriz de tierra o “worm-like” [112]; en la figura 3.18(b), se pueden ver puntos brillantes que corresponden a nanocristales orientados de la fase γ -alúmina.

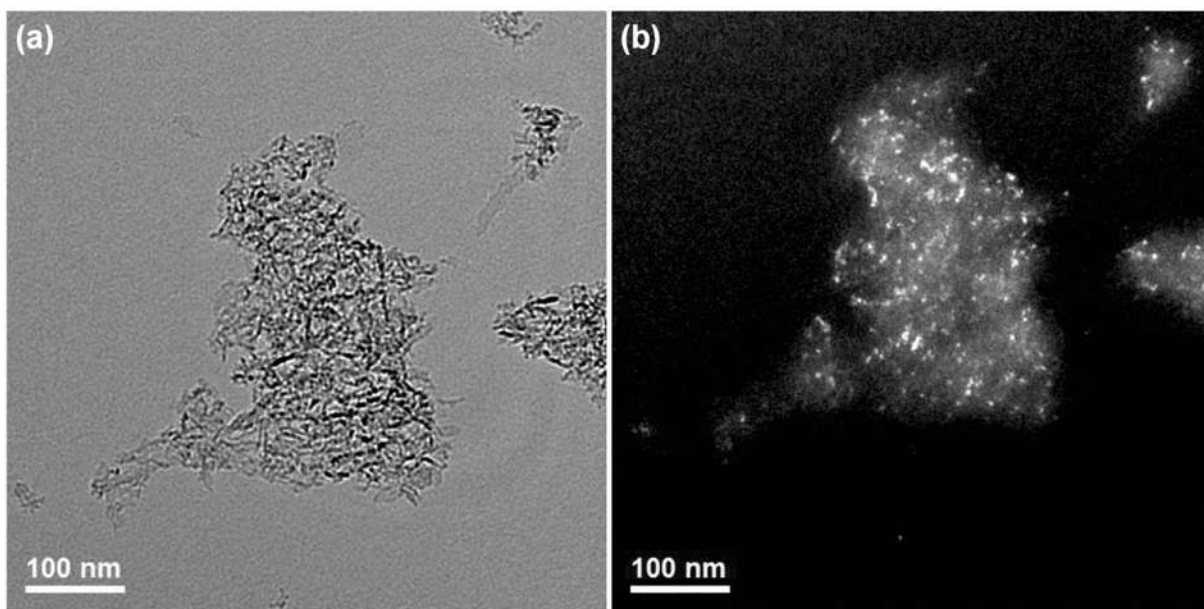


Figura 3.18. Imágenes obtenidas por MET de la película de alúmina mesoporosa: (a) imagen de campo claro y (b) imagen de campo oscuro.

La figura 3.19, muestra imágenes obtenidas por MET de alta resolución con desenfoque de la película de alúmina mesoporosa, (a) imagen subenfocada y (b) imagen sobreenfocada. La estructura mesoporosa del material puede observarse por microscopía electrónica de alta resolución empleando la técnica del desenfoque de la imagen, provocando que con el subenfoque y sobreenfoque de la imagen se produzca el contraste adecuado para que con la iluminación del haz de electrones puedan visualizarse los canales. La estructura porosa que tiene la muestra se presenta en esta figura, donde podemos apreciar la estructura tipo lombriz de tierra o “worm-like”; las partes claras y brillantes son los canales porosos formados una vez eliminado el surfactante Tween 20, y las paredes compuestas por el cerámico son las zonas oscuras. En estas imágenes se observan claramente los canales porosos interconectados a lo largo del material, estos canales porosos presentan una estructura desordenada que ha sido reportada como estructura porosa tipo “worm-like” por varios autores [112,115]. Esta estructura se presenta típicamente en materiales mesoestructurados. En la figura 3.19(b), se puede medir el diámetro de los canales porosos, el cual es de 2 nm; este valor coincide con el diámetro de poro promedio derivado de los datos de adsorción de N_2 (tabla 3.1).

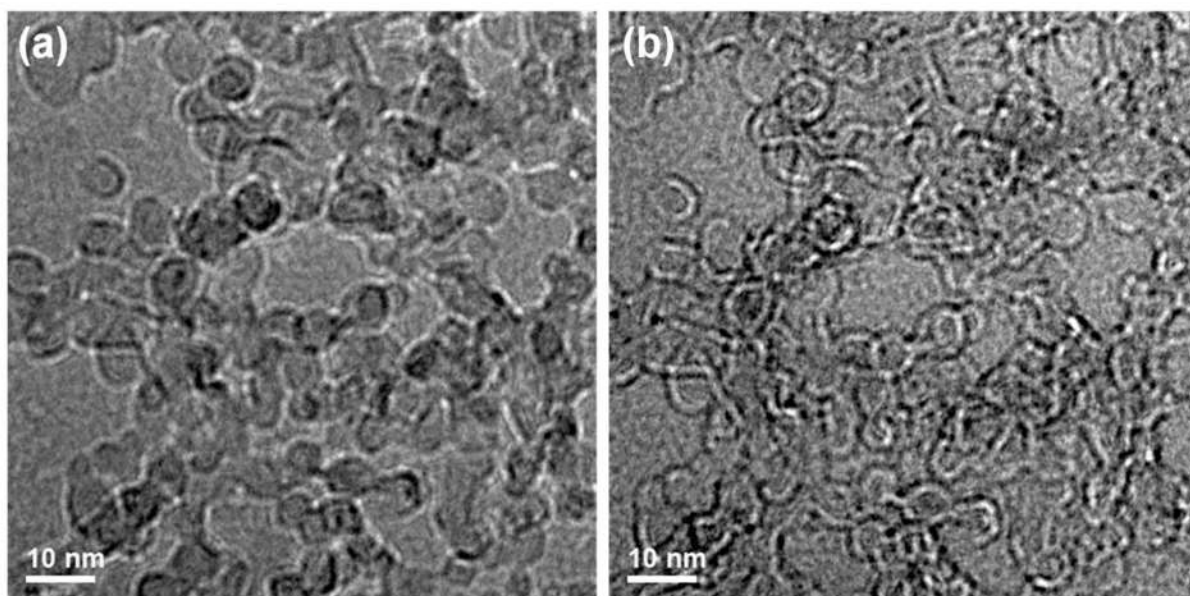


Figura 3.19. Imágenes obtenidas por MET de alta resolución con desenfoque de la película de alúmina mesoporosa (a) imagen subenfocada y (b) imagen sobreenfocada.

En la figura 3.20, se presentan las imágenes obtenidas por MET de alta resolución de la película de alúmina mesoporosa. La figura 3.20(a) muestra una nanopartícula, la cual se presenta indexada en la figura 3.20(b), presentando la fase γ -alúmina (tetragonal centrada en el cuerpo), cuyos parámetros de red, de acuerdo a la tarjeta JCPDS 74-4629, son: $a = 5.6520 \text{ \AA}$ y $c = 7.8710 \text{ \AA}$. Las distancias interplanares son $d_{(202)} = 2.29 \text{ \AA}$, $d_{(220)} = 1.99 \text{ \AA}$, $d_{(332)} = 1.26 \text{ \AA}$, $d_{(103)} = 2.38 \text{ \AA}$, que corresponden a la fase γ -alúmina.

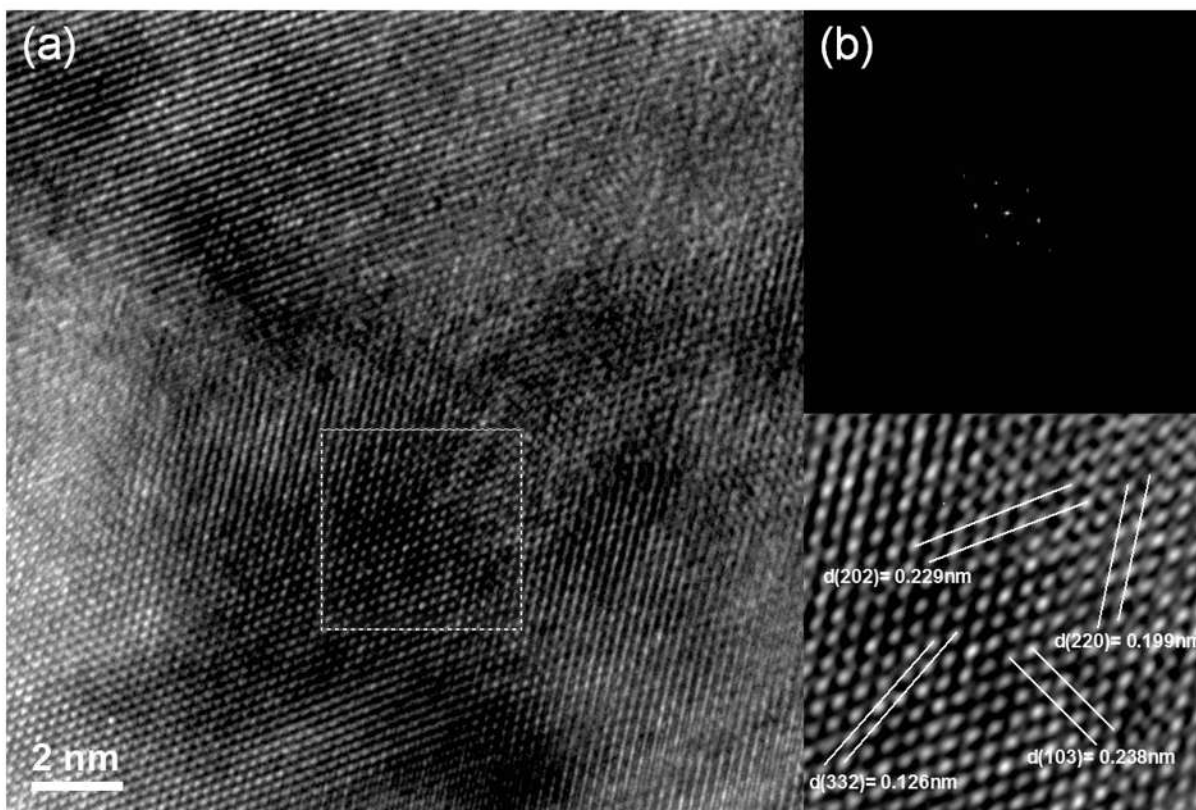


Figura 3.20. (a) Imagen obtenida por MET de alta resolución de la película de alúmina mesoporosa y (b) planos correspondientes a la fase γ -alúmina de acuerdo a la tarjeta JCPDS 74-4629 de rayos X.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ALÚMINA MESOPOROSA IMPREGNADA Y SU ESTUDIO EN LA CAPTURA DE CO_2

3.3.1. Área superficial específica BET

La figura 3.21 muestra el área superficial específica de la muestra de alúmina mesoporosa pura o sin impregnar y de las muestras de alúmina mesoporosa impregnadas con 10, 20 y 40% en peso de K^+ y 10% en peso de Na^+ . El área superficial específica se ve afectada por la presencia del agente promotor de basicidad (o agente captor de CO_2). Por lo tanto, el área superficial específica disminuye como una función de la cantidad de los iones de K presentes en las muestras de alúmina mesoporosa, debido a la introducción de una gran cantidad de estos iones dentro de los mesoporos de las muestras.

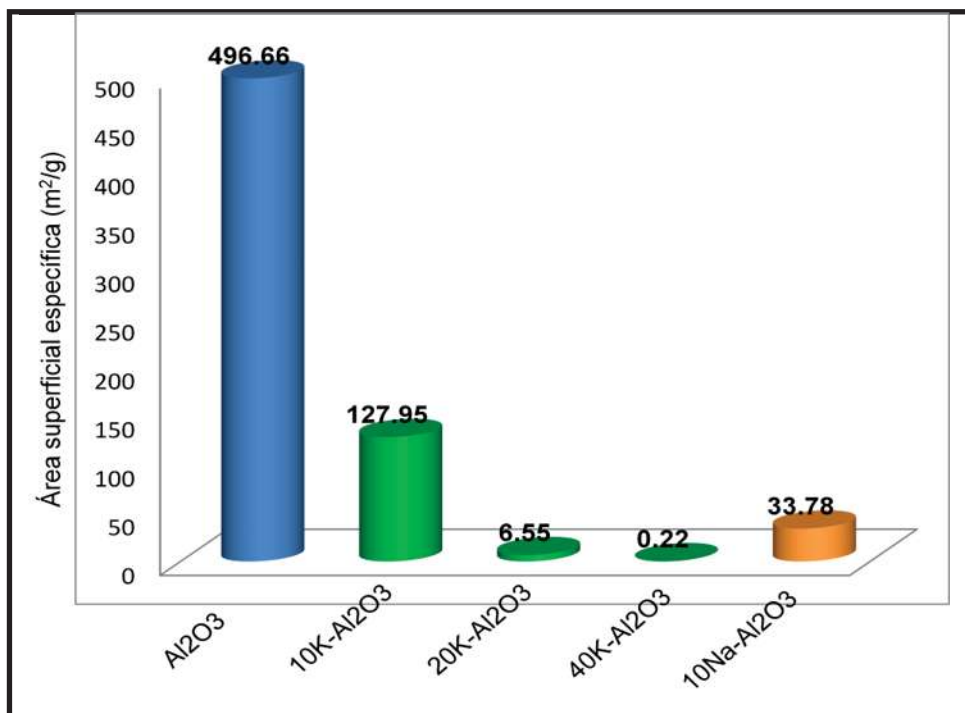


Figura 3.21. Modificación del área superficial específica después de la impregnación de las muestras.

3.3.2. Experimentos de captura de CO₂

Estos experimentos se realizaron utilizando vapor de agua con N₂ o CO₂ como gases de arrastre. Los experimentos iniciales, se llevaron a cabo con vapor de agua en presencia de N₂ para dilucidar los diferentes procesos fisicoquímicos producidos por el vapor de agua exclusivamente, ya que el N₂ es un gas inerte.

En la figura 3.22, se muestran las isotermas de sorción-desorción en atmósfera de N₂-H₂O a 60°C de la alúmina mesoporosa antes y después de ser impregnada. Aquí, se presentan dos tipos de isotermas durante el proceso de adsorción: el tipo V para la muestra 40K-Al₂O₃ y el tipo III para todas las demás muestras. Todas las isotermas presentan lazos de histéresis y solo los lazos de histéresis de la muestra Al₂O₃ y de la muestra 10K-Al₂O₃ son casi cerrados, por lo que, este comportamiento sugiere que el proceso de sorción-desorción de vapor de agua con estas muestras es prácticamente reversible. Los lazos de histéresis de las otras muestras no son cerrados, es decir, que estas muestras experimentaron una

pequeña ganancia de peso al término del proceso de desorción, debido a la quimisorción de H_2O , lo que impide la reversibilidad total del proceso. En esta misma figura podemos destacar que, con el aumento en el porcentaje de K^+ , se acelera la cinética de adsorción de H_2O con respecto a la muestra Al_2O_3 ; y que la ganancia en peso por el H_2O adsorbida, aumenta como una función de la cantidad de K^+ presente en las muestras de alúmina mesoporosa.

En la muestra 40K- Al_2O_3 se observa un aumento de peso muy importante cuando se alcanzan valores de humedad relativa entre el 35 y el 80%, obteniendo una ganancia de 73% en peso al final de la etapa de adsorción, esta ganancia en peso se atribuye tanto a la fisisorción como a la quimisorción de H_2O por condensación capilar, debido a la presencia de mesoporos en la muestra. El H_2O fisisorbida se pierde por el efecto de la temperatura en la etapa de desorción, quedando al final de esta etapa únicamente el H_2O quimisorbida en la muestra, lo cual impide la reversibilidad completa del proceso. Las muestras Al_2O_3 y 10K- Al_2O_3 prácticamente no retuvieron H_2O al final del experimento. Después, la ganancia en peso de H_2O aumenta como una función de la cantidad de K^+ presente en las muestras de alúmina mesoporosa. Mientras que las muestras 20K- Al_2O_3 y 40K- Al_2O_3 obtuvieron una ganancia de 6 y 8% en peso respectivamente, la muestra 10Na- Al_2O_3 presentó la mayor ganancia en peso, 8.5%.

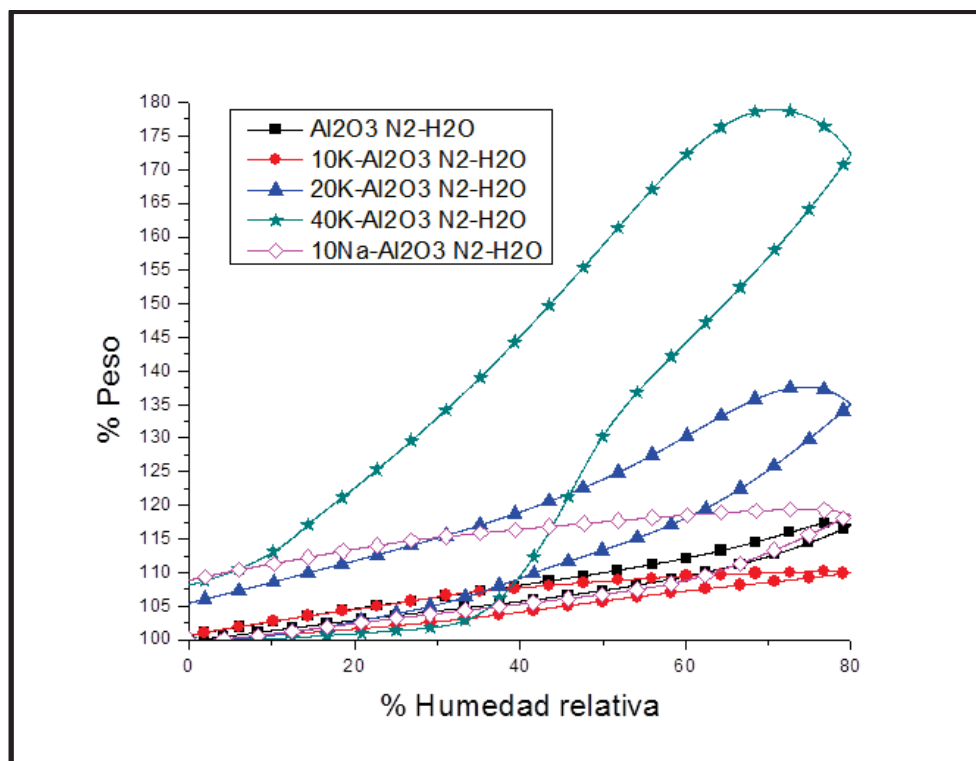


Figura 3.22. Isotermas de sorción-desorción en atmósfera de N_2 - H_2O a $60^\circ C$ de la alúmina mesoporosa antes y después de ser impregnada.

Después de los análisis realizados utilizando N_2 , experimentos similares se llevaron a cabo, utilizando en este caso, CO_2 como gas de arrastre. En las figuras 3.23, 3.24 y 3.25, se muestran las isotermas de sorción-desorción en atmósfera de CO_2 - H_2O a $40^\circ C$, $60^\circ C$ y $80^\circ C$ respectivamente, de las muestras de alúmina mesoporosa antes y después de ser impregnadas. Aquí también se presentan dos tipos de isotermas, durante el proceso de adsorción: el tipo V para las muestras 20K- Al_2O_3 y 40K- Al_2O_3 y el tipo III para todas las demás muestras. Es evidente que todas las isotermas presentan lazos de histéresis, y ninguno de ellos cierra, esto se debe a la ganancia en peso de H_2O y CO_2 después del proceso de desorción en todo el intervalo de temperaturas. Por lo tanto, podemos decir que se trata de un proceso irreversible, debido a que la adsorción de H_2O y CO_2 involucra reacción química, lo que produce la formación de un nuevo compuesto ($K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$) sobre la superficie del adsorbente, lo cual se corroboró mediante las técnicas de difracción de rayos X y análisis elemental por EDS.

Las isothermas correspondientes a la muestra Al_2O_3 , indican que el proceso de sorción-desorción de CO_2 - H_2O a 40°C , con esta muestra es prácticamente reversible, ya que la ganancia en peso ($\sim 14\%$) que se ve al final de la etapa de adsorción es debida al H_2O fisisorbida, perdiéndose ésta por el efecto de la temperatura en la etapa de desorción. También se observa que, con el aumento en el porcentaje de K^+ presente en las muestras de alúmina mesoporosa, se acelera la cinética de adsorción de CO_2 y H_2O . Esto además promueve una mayor ganancia en peso al término del proceso de sorción-desorción. De nuevo, como en el caso del N_2 , en la muestra 40K- Al_2O_3 se observa un aumento de peso muy importante, pero ahora, cuando se alcanzan valores de humedad relativa entre el 20 y el 80%, obteniendo una ganancia de 36.5, 27 y 36.5% en peso al final de la etapa de adsorción a las temperaturas de 40, 60 y 80°C respectivamente, esta ganancia en peso se atribuye tanto a la fisisorción como a la quimisorción de CO_2 y H_2O mediante condensación capilar, debido a la presencia de mesoporos en la muestra. El CO_2 y H_2O fisisorbidos se pierden por el efecto de la temperatura en la etapa de desorción, quedando al final de esta etapa únicamente el CO_2 y H_2O quimisorbidos en la muestra, lo que hace que el proceso sea irreversible.

La muestra Al_2O_3 tratada a 40, 60 y 80°C , presentó una ganancia en peso de 1, 2 y 2% respectivamente, al final de la etapa de desorción. Después, la ganancia en peso de CO_2 y H_2O aumenta como una función de la cantidad de K^+ presente en las muestras de alúmina mesoporosa, obteniéndose para las muestras 10K- Al_2O_3 ; 20K- Al_2O_3 y 40K- Al_2O_3 tratadas a 40, 60 y 80°C , una ganancia en peso de 3, 3 y 5%; 12.5, 9 y 16% y 27.5, 21 y 25% respectivamente. Mientras que la muestra 10Na- Al_2O_3 tratada térmicamente a 40, 60 y 80°C , presentó una ganancia en peso de 14.5, 12 y 8% respectivamente, lo que indica que para esta muestra, la ganancia en peso de CO_2 y H_2O disminuye como una función de la temperatura debido a una velocidad de evaporación mayor, promovida por el aumento de la temperatura. Por lo tanto, las ganancias en peso al final de la etapa de desorción, utilizando CO_2 , fueron tres veces mayores que aquellas obtenidas utilizando N_2 .

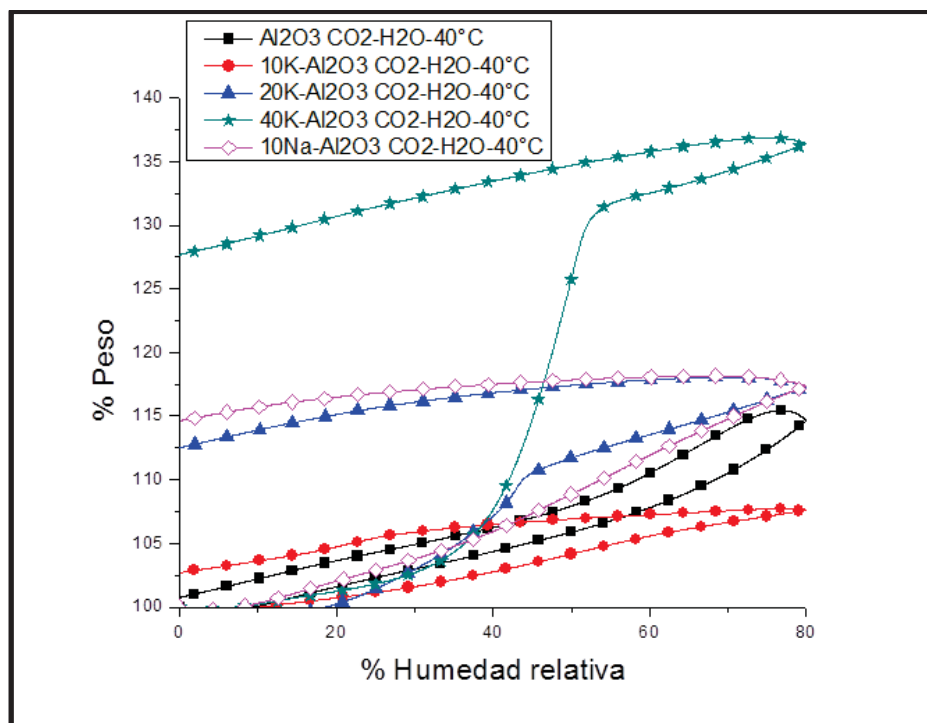


Figura 3.23. Isothermas de sorción-desorción en atmósfera de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 40°C de la alúmina mesoporosa antes y después de ser impregnada.

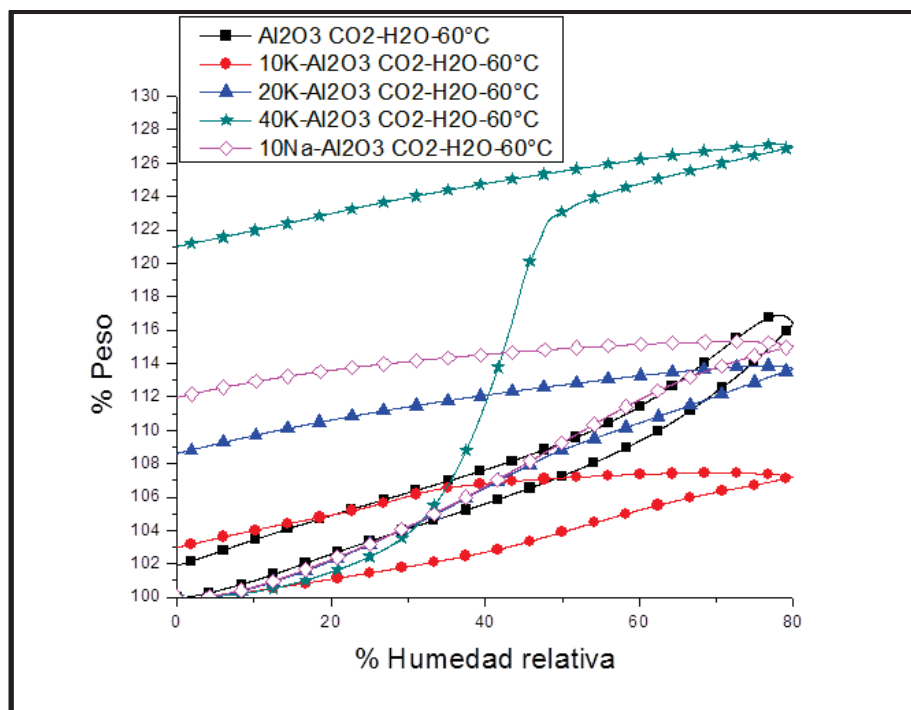


Figura 3.24. Isothermas de sorción-desorción en atmósfera de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 60°C de la alúmina mesoporosa antes y después de ser impregnada.

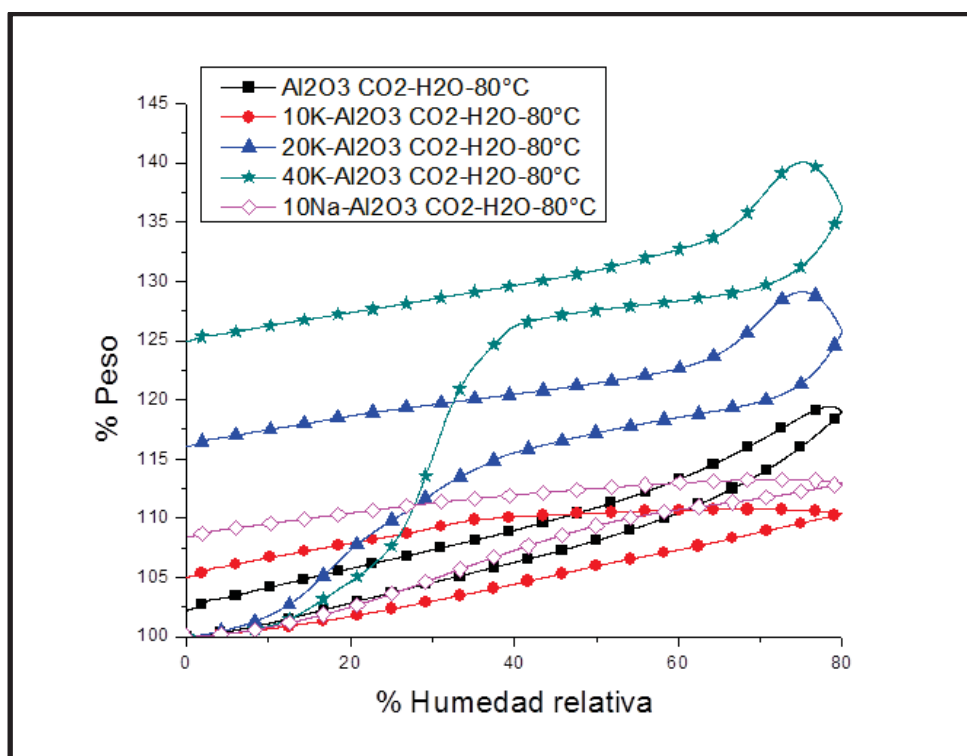


Figura 3.25. Isotermas de sorción-desorción en atmósfera de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 80°C de la alúmina mesoporosa antes y después de ser impregnada.

En la tabla 3.2, se presentan los porcentajes de ganancia en peso obtenidos al final de la etapa de desorción para cada una de las muestras a las diferentes temperaturas, tanto en atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ como de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Tabla 3.2. Porcentajes de ganancia en peso al final del proceso de sorción-desorción a diferentes temperaturas.

Atmosfera	T ($^\circ\text{C}$)	Al_2O_3	10K- Al_2O_3	10Na- Al_2O_3	20K- Al_2O_3	40K- Al_2O_3
$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	40	1%	3%	14.5%	12.5%	27.5 %
	60	2%	3%	12%	9%	21%
	80	2%	5%	8%	16%	25%
$\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$	60	0.5%	0.5%	8.5%	6%	8%

Haciendo una comparación de la ganancia en peso obtenida al final del proceso de sorción-desorción en atmósfera de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ entre las muestras Al_2O_3 y $40\text{K-Al}_2\text{O}_3$, se puede ver que, con la incorporación de K^+ en la muestra de alúmina mesoporosa, aumentó la capacidad de adsorción hasta en un 25% aproximadamente, debido a que aumentaron los sitios básicos de adsorción en la superficie de la muestra. Por otra parte, es importante destacar que el área superficial de las muestras impregnadas no desempeña un factor crucial en el proceso de captura de CO_2 , ya que aunque la porosidad y el área superficial disminuyen, esto no impide la quimisorción de CO_2 y H_2O .

En la figura 3.26, se muestran las isotermas de sorción-desorción en atmósfera de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas para la muestra $40\text{K-Al}_2\text{O}_3$, debido a que esta es la muestra que presentó mayor ganancia en peso después de la etapa de desorción (de 21 a 27.5% en peso). En esta muestra se observa que la temperatura y la humedad relativa desempeñan un papel importante en el proceso de sorción-desorción; durante la etapa correspondiente a la adsorción, ya que las muestras ganan peso como una función de la temperatura hasta un 48% de humedad relativa, a partir de ahí, se inicia el llenado de los poros mediante condensación capilar para la muestra tratada a 60°C . Al final de la etapa de desorción, la ganancia en peso disminuye como una función de la temperatura, debido a una velocidad de evaporación mayor promovida por el aumento de la temperatura.

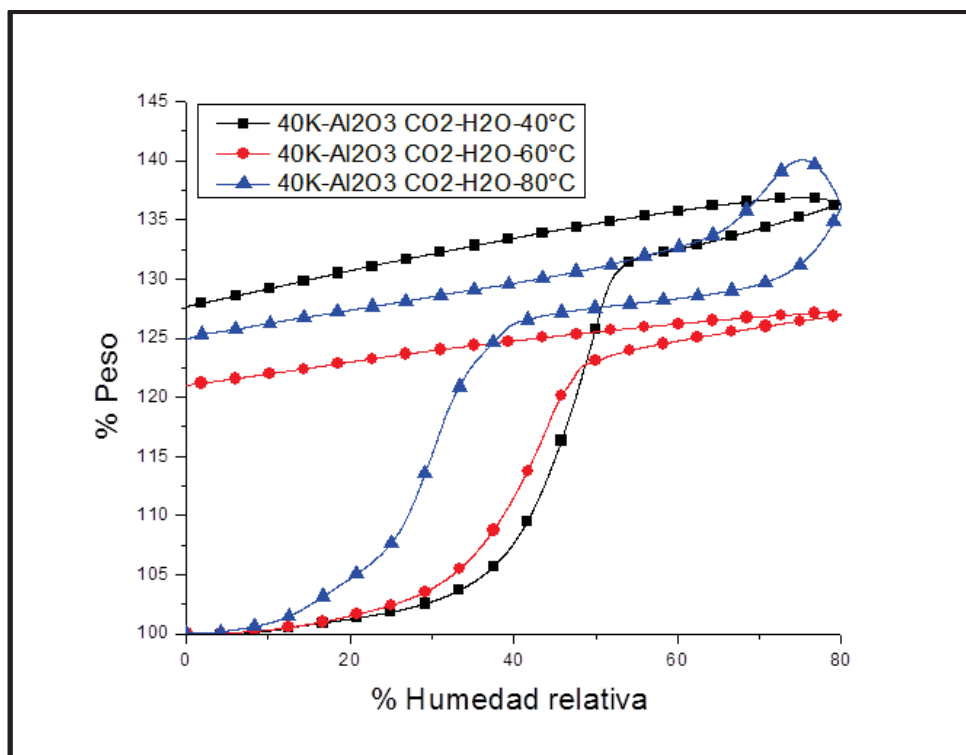


Figura 3.26. Isotermas de sorción-desorción en atmósfera de CO₂-H₂O a diferentes temperaturas para la muestra 40K-Al₂O₃.

3.3.3. Análisis termogravimétrico

En la figura 3.27, se muestra el análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de CO₂ de las muestras de alúmina mesoporosa antes y después de ser impregnadas. En todas las muestras hay una pérdida en peso con el aumento de la temperatura. Las muestras de alúmina mesoporosa impregnadas con una solución acuosa de KOH, las cuales fueron secadas a 80°C por 12 horas para su posterior análisis, presentaron dos pérdidas de peso bien definidas. En primer lugar, perdieron un 11% en peso atribuido a un proceso de deshidratación (entre la temperatura ambiente y 220°C); de tal porcentaje, una parte corresponde al agua adsorbida, mientras que la otra parte corresponde al agua estructural. Posteriormente, las muestras perdieron de 8 a 11% más de su peso, dependiendo de la muestra, lo que corresponde a un proceso de deshidroxilación (entre 220 y 800°C). La muestra que presentó mayor pérdida en peso (22% en total), fue la muestra 10K-Al₂O₃, la cual tiene mayor área superficial específica, de entre las muestras impregnadas. Por lo que se puede decir,

que la pérdida en peso está directamente relacionada con el área superficial específica de las muestras. La muestra Al_2O_3 perdió en total un 16% en peso, que corresponde a dos procesos diferentes, uno de deshidratación y otro de deshidroxilación. En este caso, la muestra debió atrapar agua espontáneamente del medio ambiente, lo que produjo estos dos procesos.

También hubo adsorción de CO_2 por parte de las muestras, pero mediante este análisis no se pudo demostrar ya que fueron mayores las pérdidas en peso de H_2O y grupos OH^- , con respecto a la ganancia en peso de CO_2 . Esto se confirma mediante DRX y con el análisis elemental por EDS.

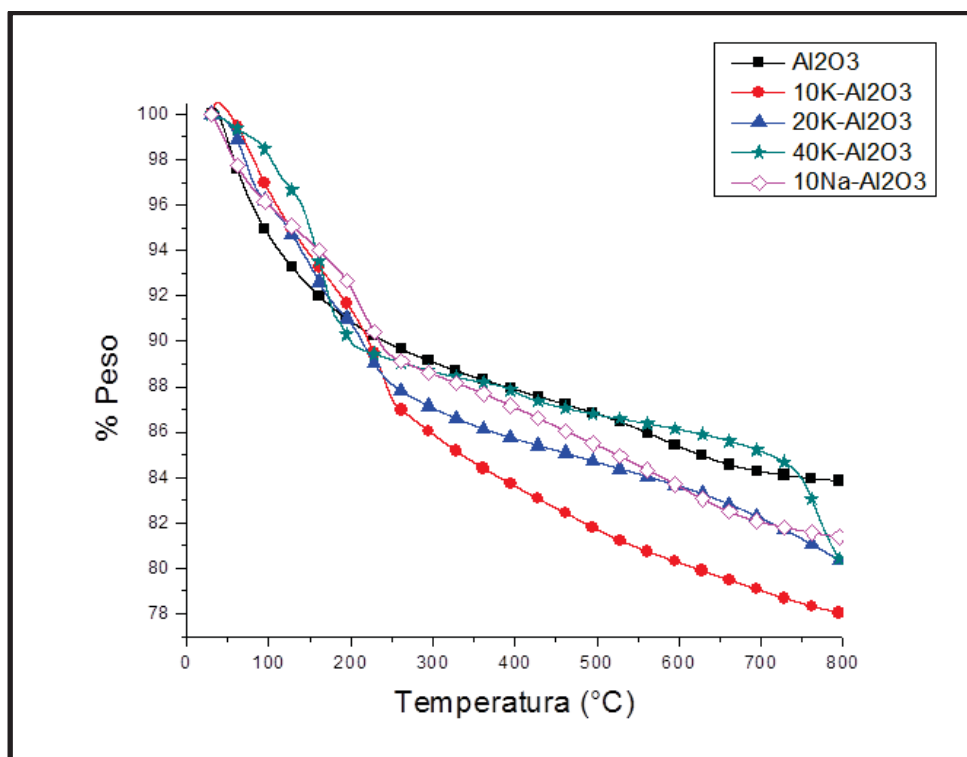


Figura 3.27. ATG en atmósfera de CO_2 , con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 800°C de la alúmina mesoporosa antes y después de ser impregnada.

3.3.4. Difracción de rayos X

La figura 3.28, muestra el patrón de difracción de rayos X realizado a la muestra 40K-Al₂O₃ después de ser empleada en la captura de CO₂. Los picos ubicados entre 12.5° y 42° de 2θ, corresponden a los planos del compuesto K₂CO₃·1.5H₂O según la tarjeta JCPDS 11-0655, formado por la adsorción química de CO₂ y H₂O en la superficie de la muestra 40K-Al₂O₃, debido a la siguiente reacción:

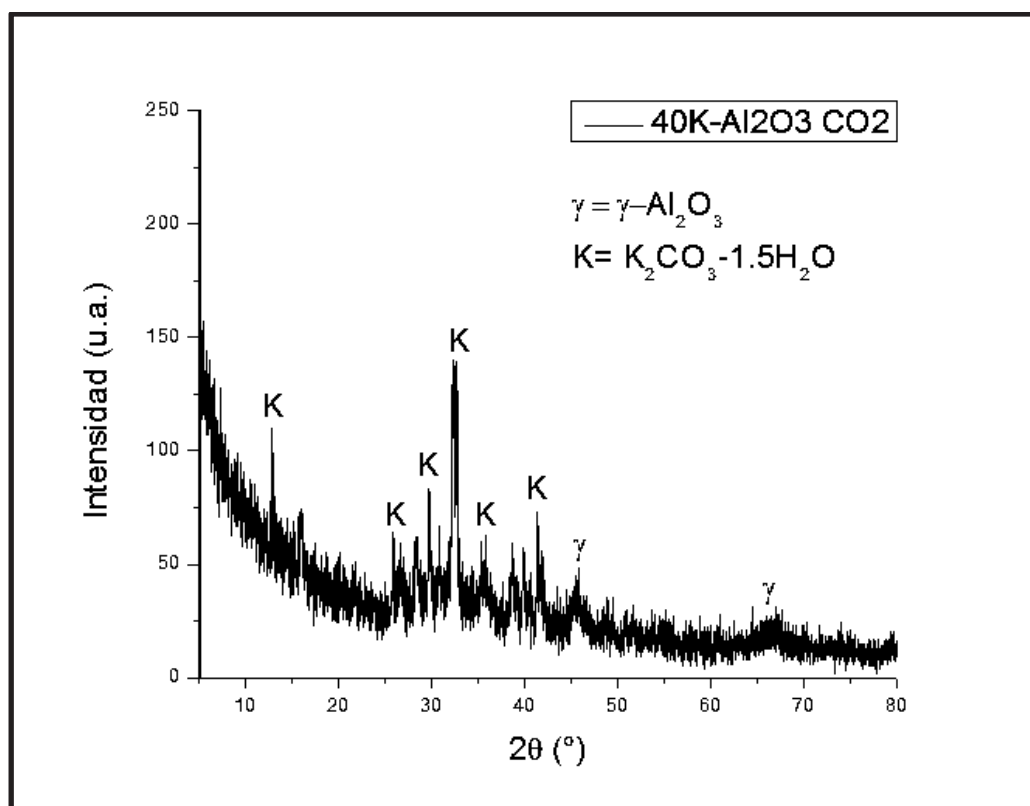
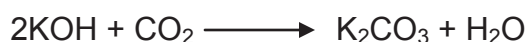


Figura 3.28. Patrón de difracción de rayos X de la muestra 40K-Al₂O₃, después de ser empleada en la captura de CO₂.

3.3.5. Microscopía electrónica de barrido

Las muestras de alúmina mesoporosa impregnadas con 10, 20 y 40% en peso de K⁺ y 10% en peso de Na⁺, fueron caracterizadas mediante MEB, para analizar la morfología y textura de la superficie de las muestras, y así, conocer el efecto de la incorporación de los iones en las características morfológicas del material.

En la figura 3.29, se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la muestra 10K-Al₂O₃, donde se observan tamaños de agregados primarios (figura 3.29(a)) hasta de 40 μ m, formados por agregados secundarios (figura 3.29(b)) del orden de los 100 nm y éstos a su vez, formados por partículas esféricas nanométricas que podrían ser < 50 nm, según se observa en la figura 3.29(c).

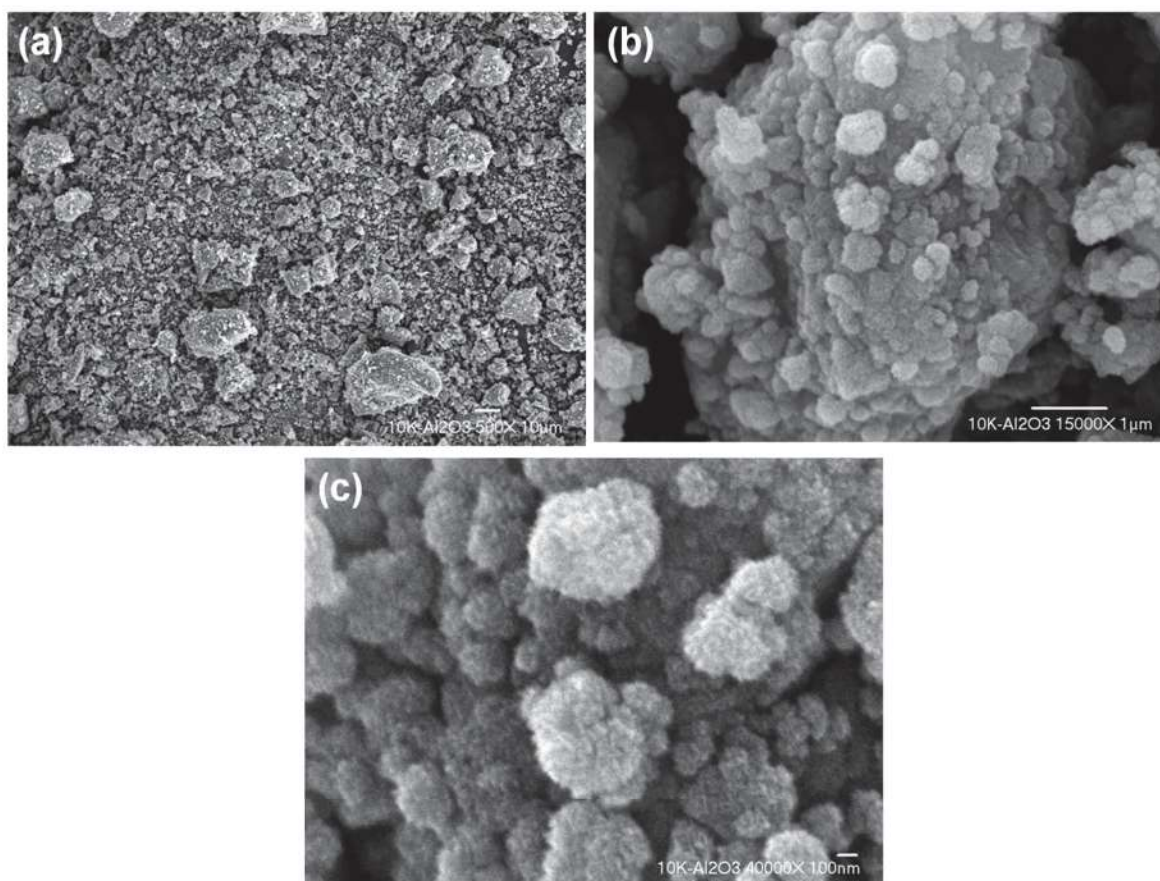


Figura 3.29. Imágenes obtenidas por MEB de la muestra 10K-Al₂O₃ a: (a) 500X, (b) 15,000X y (c) 40,000X.

La figura 3.30, muestra el análisis elemental por EDS realizado a la muestra 10K-Al₂O₃, donde se observa la presencia de los picos correspondientes al aluminio, oxígeno y potasio (de la muestra), así como los picos correspondientes al cobre (por el recubrimiento que se hizo a la muestra para hacerla conductora al haz de electrones) y carbono (por la cinta con la que se adhirió la muestra al portamuestras).

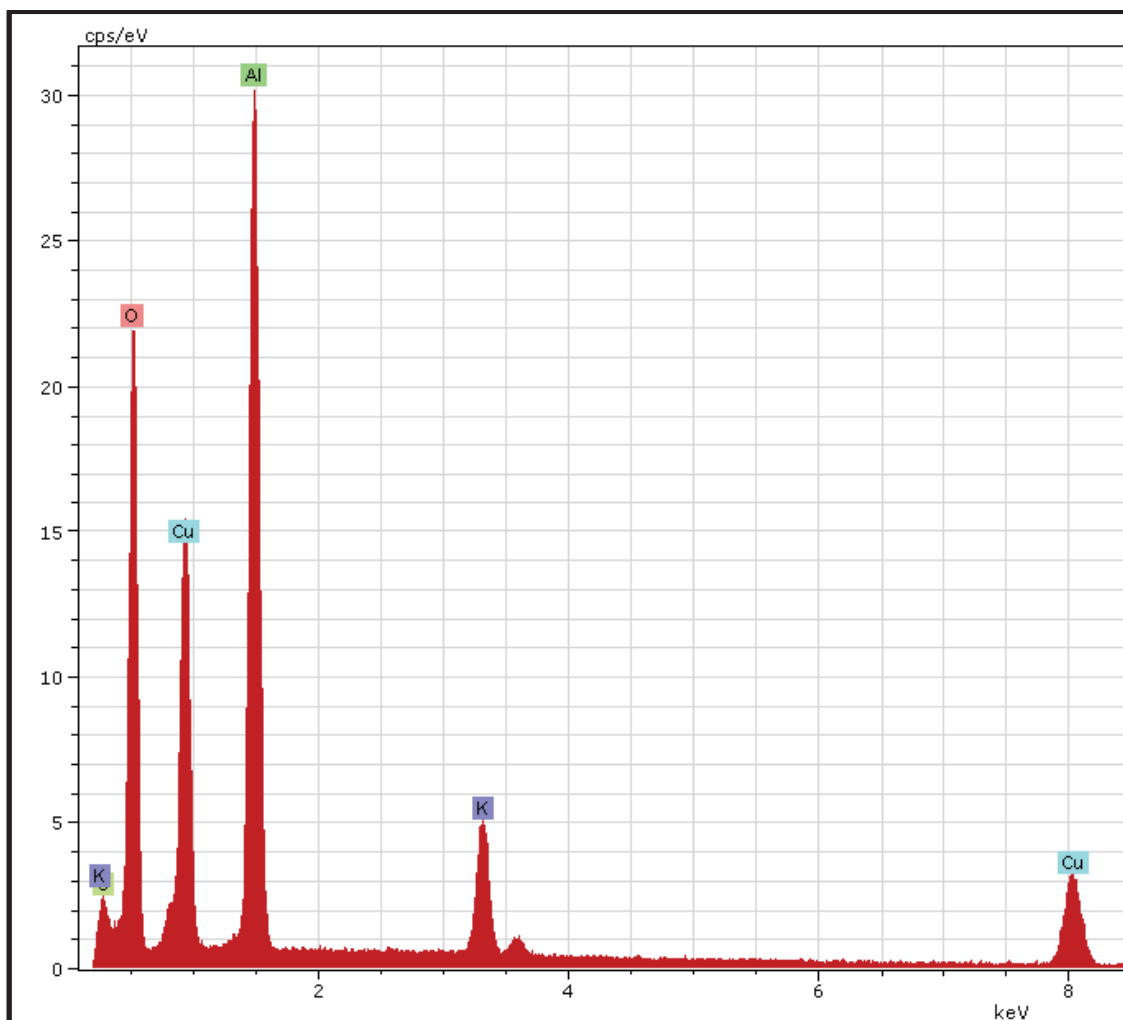


Figura 3.30. Análisis elemental mediante EDS de la muestra 10K-Al₂O₃.

En la figura 3.31, se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la muestra 10Na-Al₂O₃, donde se observan tamaños de agregados primarios (figura 3.31(a)) hasta de 30 μm , formados por agregados secundarios (figura 3.31(b)) del orden de los 100 nm y éstos a su vez, formados por partículas esféricas nanométricas que podrían ser < 50 nm, según se observa en la figura 3.31(c).

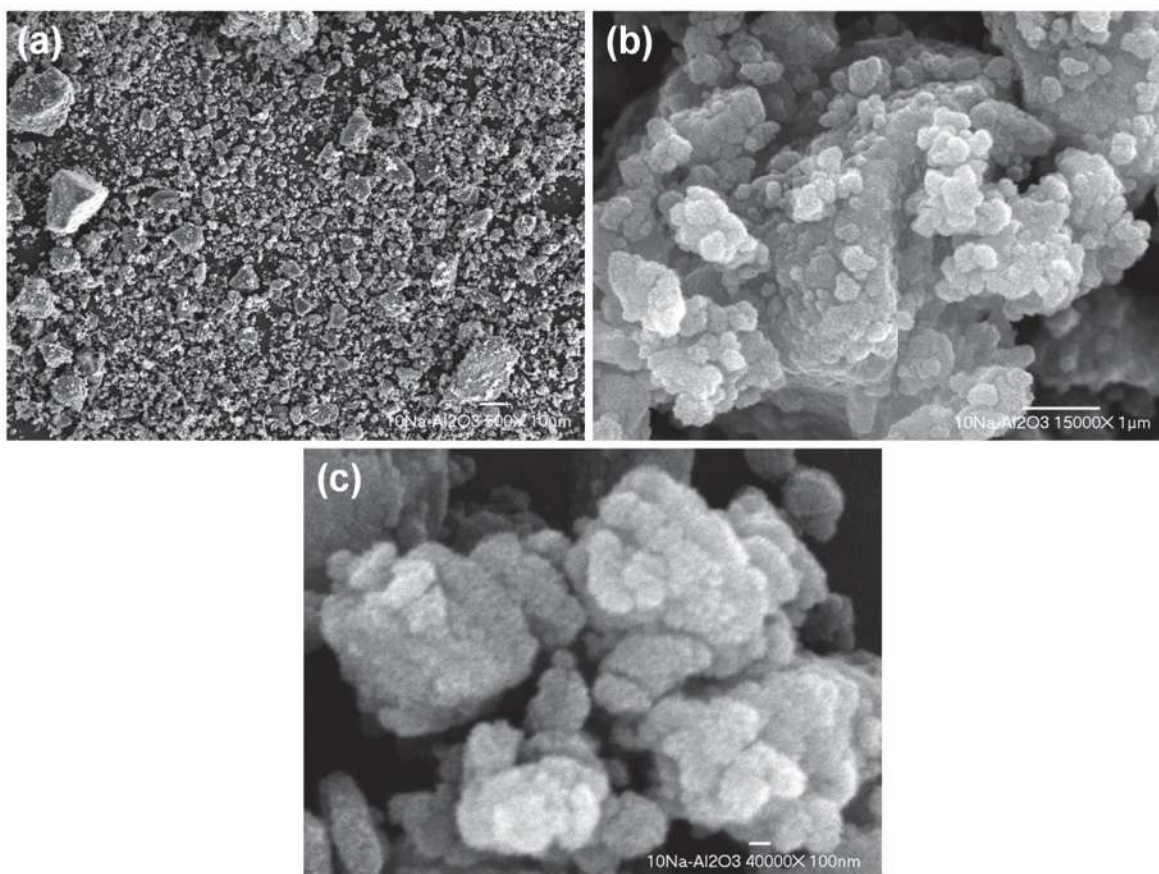


Figura 3.31. Imágenes obtenidas por MEB de la muestra 10Na-Al₂O₃ a: (a) 500X, (b) 15,000X y (c) 40,000X.

La figura 3.32, muestra el análisis elemental por EDS realizado a la muestra 10Na-Al₂O₃, donde se observa la presencia de los picos correspondientes al aluminio, oxígeno y sodio (de la muestra), así como los picos correspondientes al cobre (por el recubrimiento que se hizo a la muestra para hacerla conductora al haz de electrones) y carbono (por la cinta con la que se adhirió la muestra al portamuestras).

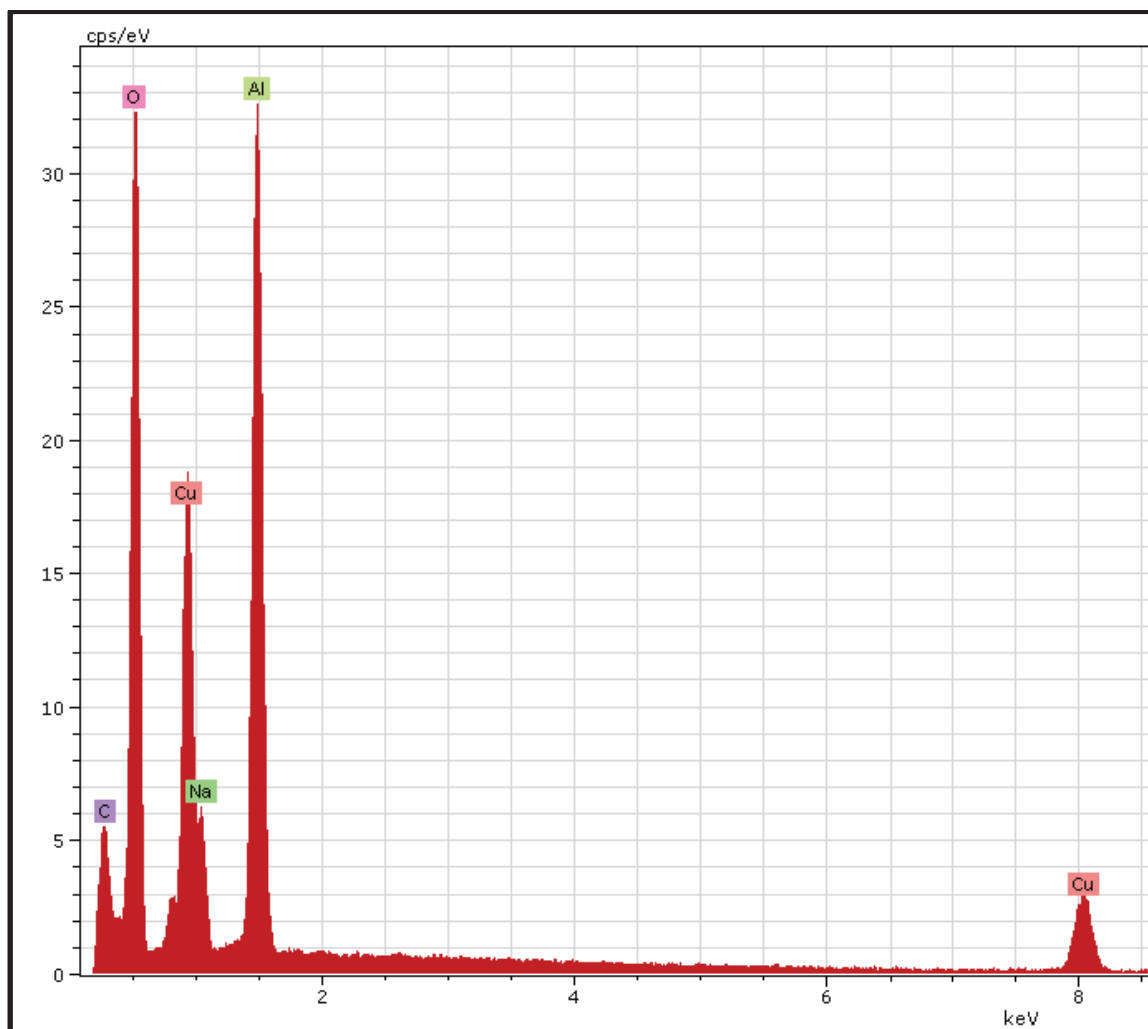


Figura 3.32. Análisis elemental mediante EDS de la muestra 10Na-Al₂O₃.

En la figura 3.33, se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la muestra 20K-Al₂O₃, donde se observan tamaños de agregados primarios (figura 3.33(a)) hasta de 50 μm , formados por agregados secundarios (figura 3.33(b)) del orden de los 500 nm y éstos a su vez, formados por partículas esféricas nanométricas que podrían ser < 50 nm, según se observa en la figura 3.33(c).

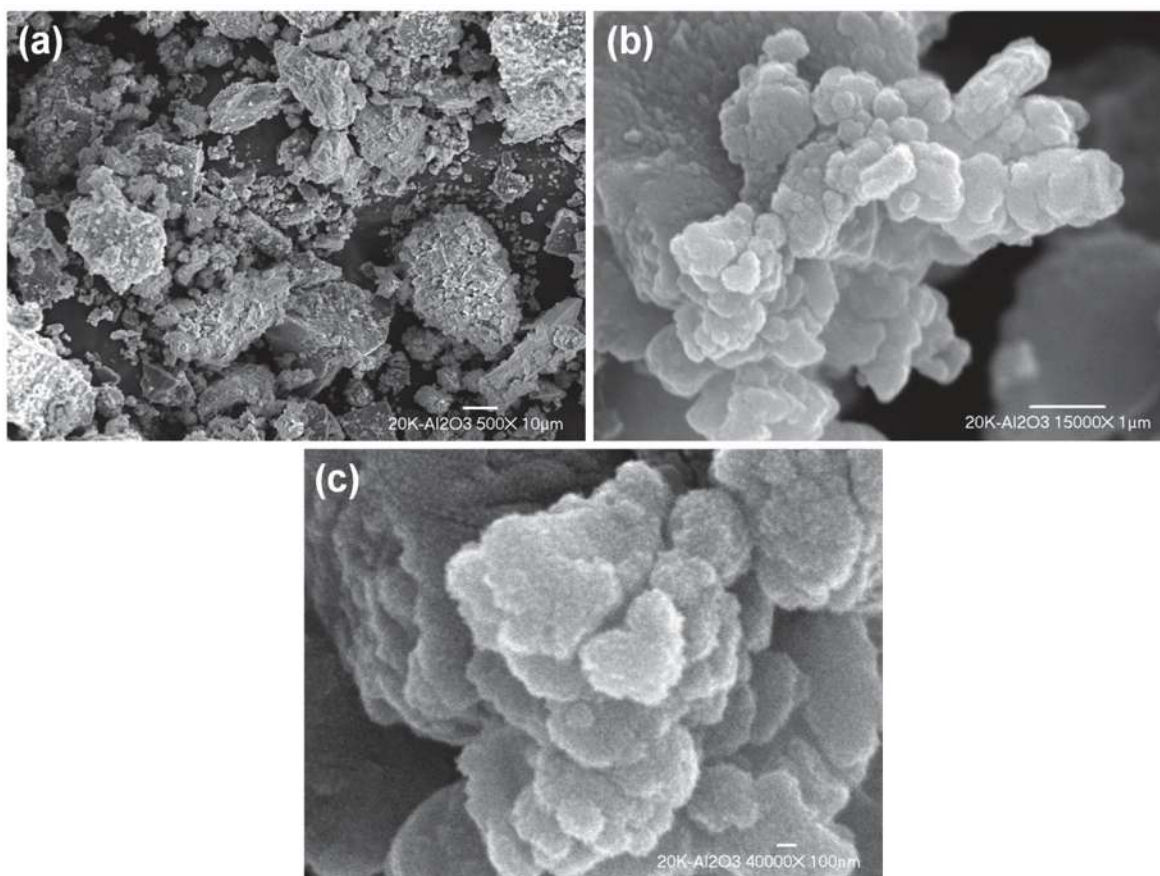


Figura 3.33. Imágenes obtenidas por MEB de la muestra 20K-Al₂O₃ a: (a) 500X, (b) 15,000X y (c) 40,000X.

La figura 3.34, muestra el análisis elemental por EDS realizado a la muestra 20K-Al₂O₃, donde se observa la presencia de los picos correspondientes al aluminio, oxígeno y potasio (de la muestra), así como los picos correspondientes al cobre (por el recubrimiento que se hizo a la muestra para hacerla conductora al haz de electrones) y carbono (por la cinta con la que se adhirió la muestra al portamuestras).

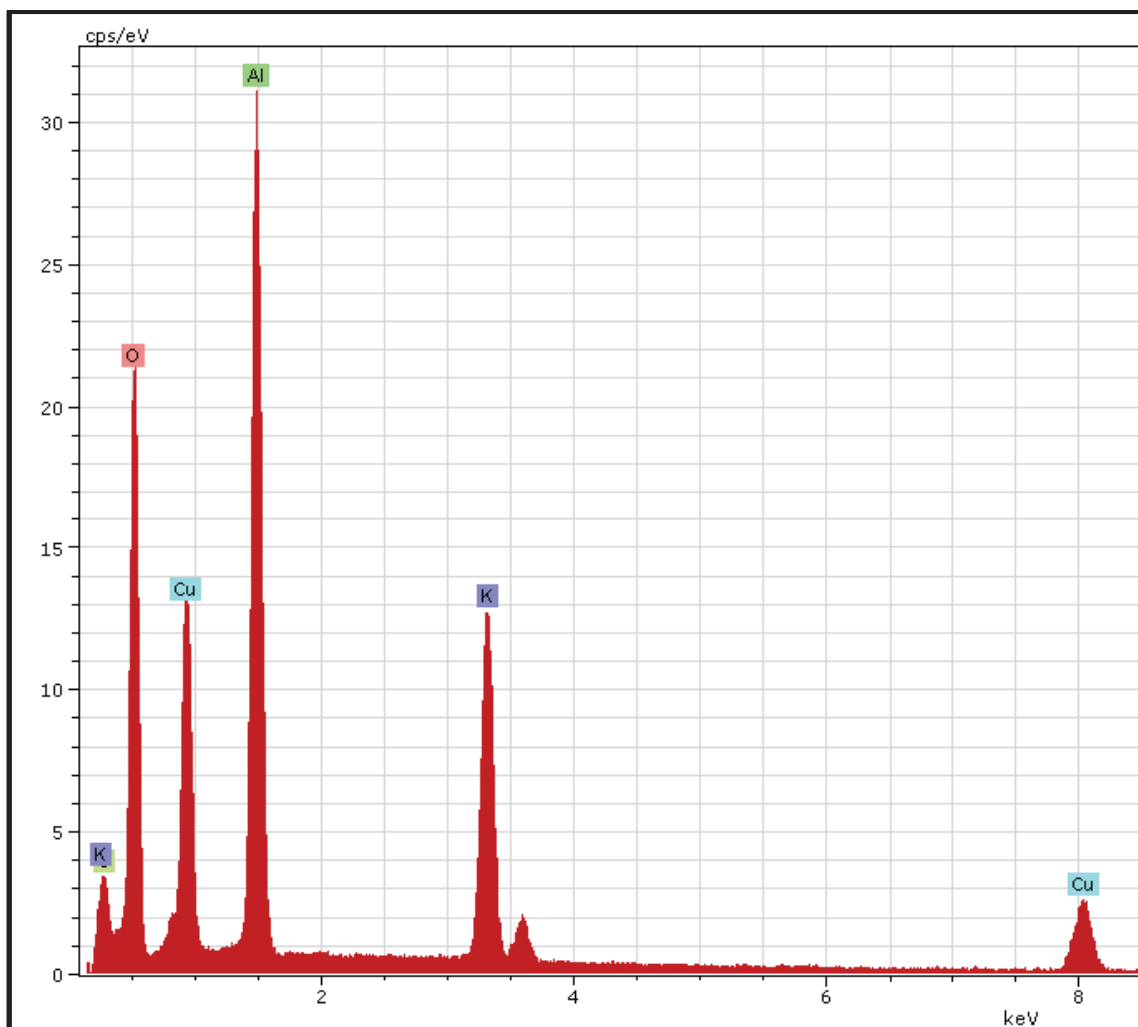


Figura 3.34. Análisis elemental mediante EDS de la muestra 20K-Al₂O₃.

En la figura 3.35, se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la muestra 40K-Al₂O₃, donde se observan tamaños de agregados primarios (figura 3.35(a)) hasta de 100 μm , formados por agregados secundarios (figura 3.35(b)) del orden de los 500 nm y éstos a su vez, formados por partículas esféricas nanométricas que podrían ser < 50 nm, según se observa en la figura 3.35(c). De estos resultados podemos concluir, que al aumentar la cantidad de iones de K en las muestras de alúmina mesoporosa, se produce un aumento en el tamaño de los agregados y esto a su vez, ocasiona la disminución del área superficial específica de las muestras, lo cual se corroboró anteriormente mediante la adsorción de N₂.

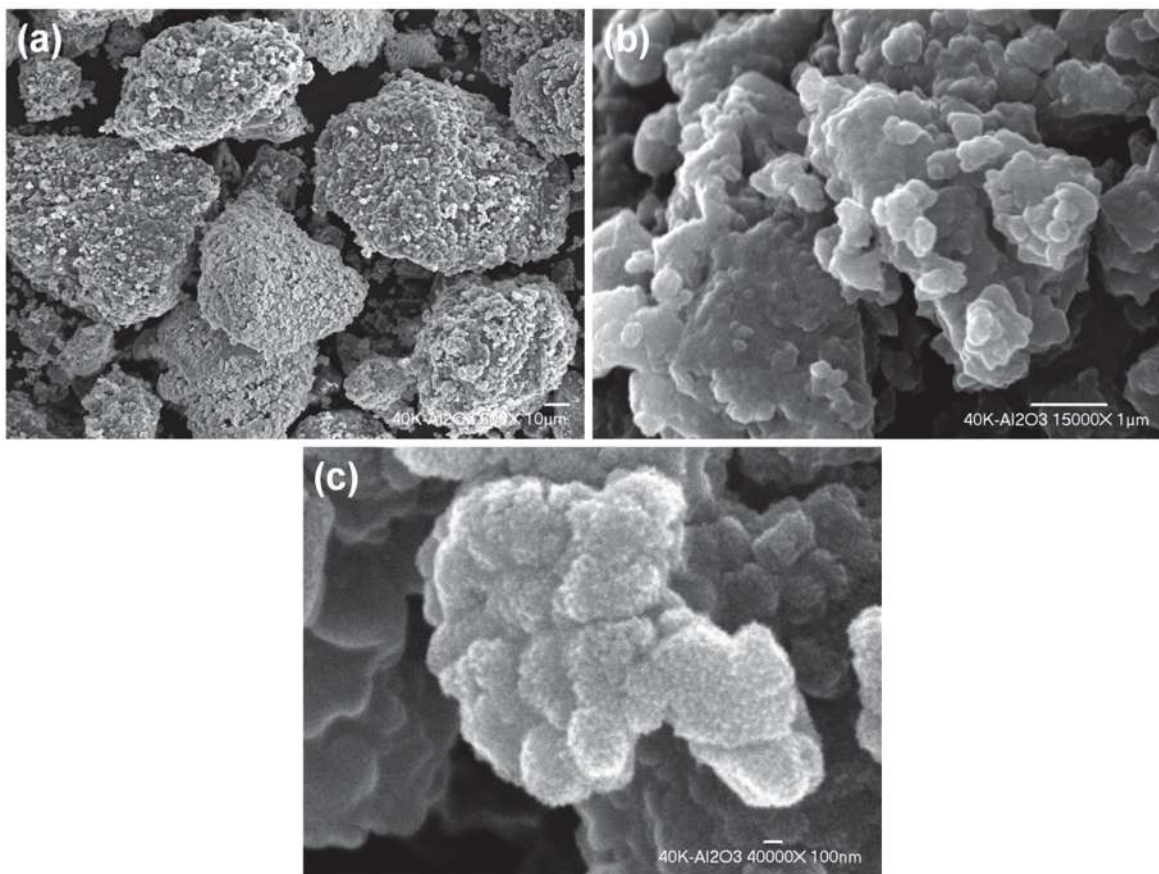


Figura 3.35. Imágenes obtenidas por MEB de la muestra 40K-Al₂O₃ a: (a) 500X, (b) 15,000X y (c) 40,000X.

La figura 3.36, muestra el análisis elemental por EDS realizado a la muestra 40K-Al₂O₃, donde se observa la presencia de los picos correspondientes al aluminio, oxígeno y potasio (de la muestra), así como los picos correspondientes al cobre (por el recubrimiento que se hizo a la muestra para hacerla conductora al haz de electrones) y carbono (por la cinta con la que se adhirió la muestra al portamuestras).

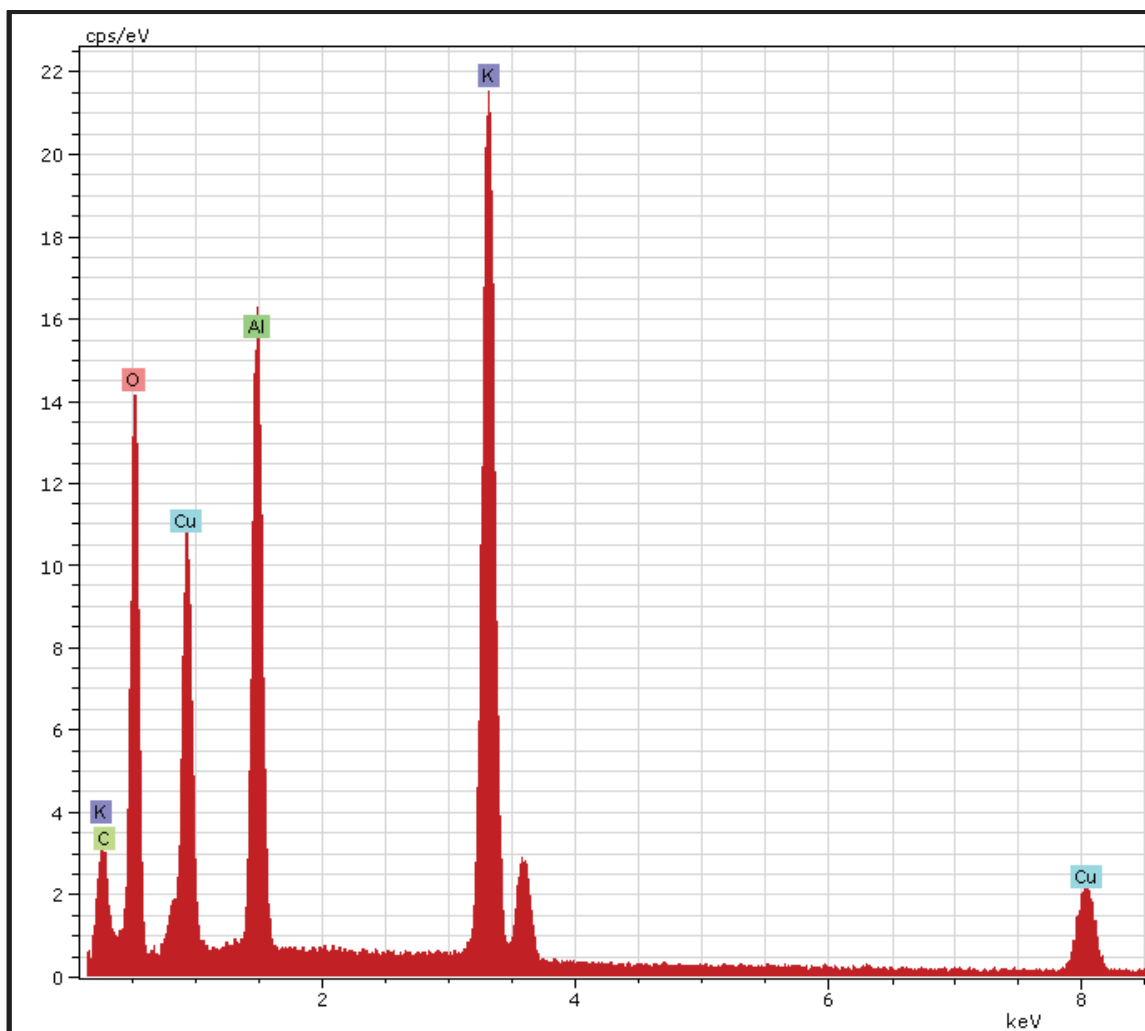


Figura 3.36. Análisis elemental mediante EDS de la muestra 40K-Al₂O₃.

En las cuatro muestras de alúmina mesoporosa impregnadas, el análisis elemental por EDS corroboró la presencia de Al, O y K ó Na. Los valores porcentuales obtenidos del análisis semicuantitativo del EDS (% en peso) para cada elemento en cada muestra se presentan en la tabla 3.3. Aunque este es solo un análisis superficial, mediante esta técnica podemos apreciar cualitativamente como va aumentando el porcentaje de K en las muestras con mayor cantidad de iones del mismo.

En la figura 3.37, se presentan las imágenes obtenidas por MEB de la muestra 40K-Al₂O₃, después de ser empleada en la captura de CO₂, a: (a) 5000X, (b) 15,000X y

(c) 40,000X. En estas micrografías se puede observar cómo cambia drásticamente la morfología de los agregados, en los que las partículas están compactadas más densamente, obteniéndose superficies más lisas. Los tamaños de los agregados varían desde 200 nm hasta 3 μm aproximadamente.

Tabla 3.3. Análisis semicuantitativo de las muestras de alúmina mesoporosa impregnadas, obtenido por EDS en el MEB.

Elemento	10K-Al ₂ O ₃	10Na-Al ₂ O ₃	20K-Al ₂ O ₃	40K-Al ₂ O ₃
Al	11.50%	11.63%	16.66%	10.47%
O	85.03%	84.71%	69.29%	60.51%
K	3.47%	-	14.04%	29.01%
Na	-	3.66%	-	-

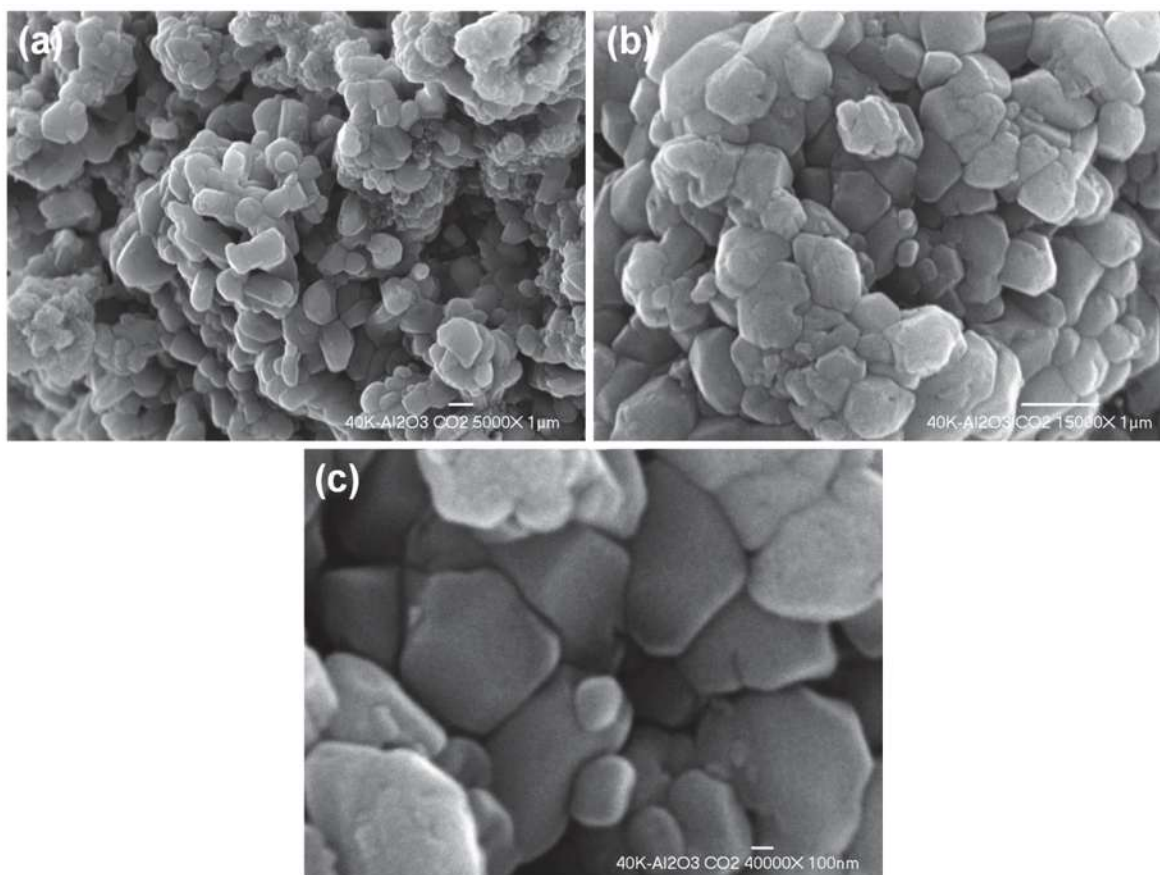


Figura 3.37. Imágenes obtenidas por MEB de la muestra 40K-Al₂O₃, después de ser empleada en la captura de CO₂, a: (a) 5000X, (b) 15,000X y (c) 40,000X.

La figura 3.38, muestra el análisis elemental por EDS realizado a la muestra 40K-Al₂O₃, después de ser empleada en la captura de CO₂, donde se observa la presencia de los picos correspondientes al aluminio, oxígeno y potasio de la muestra impregnada y la presencia del pico correspondiente al carbono del CO₂ capturado por la muestra, así como los picos correspondientes al cobre (por el recubrimiento que se hizo a la muestra para hacerla conductora al haz de electrones). En este caso, la muestra no se adhirió al portamuestras con cinta de carbono, sino que se dispersó en alcohol isopropílico, se colocó una gota de ésta en el portamuestras y, finalmente, se secó para ser analizada. De esta manera, se pudo detectar la señal correspondiente al carbono del CO₂ quimisorbido por la muestra.

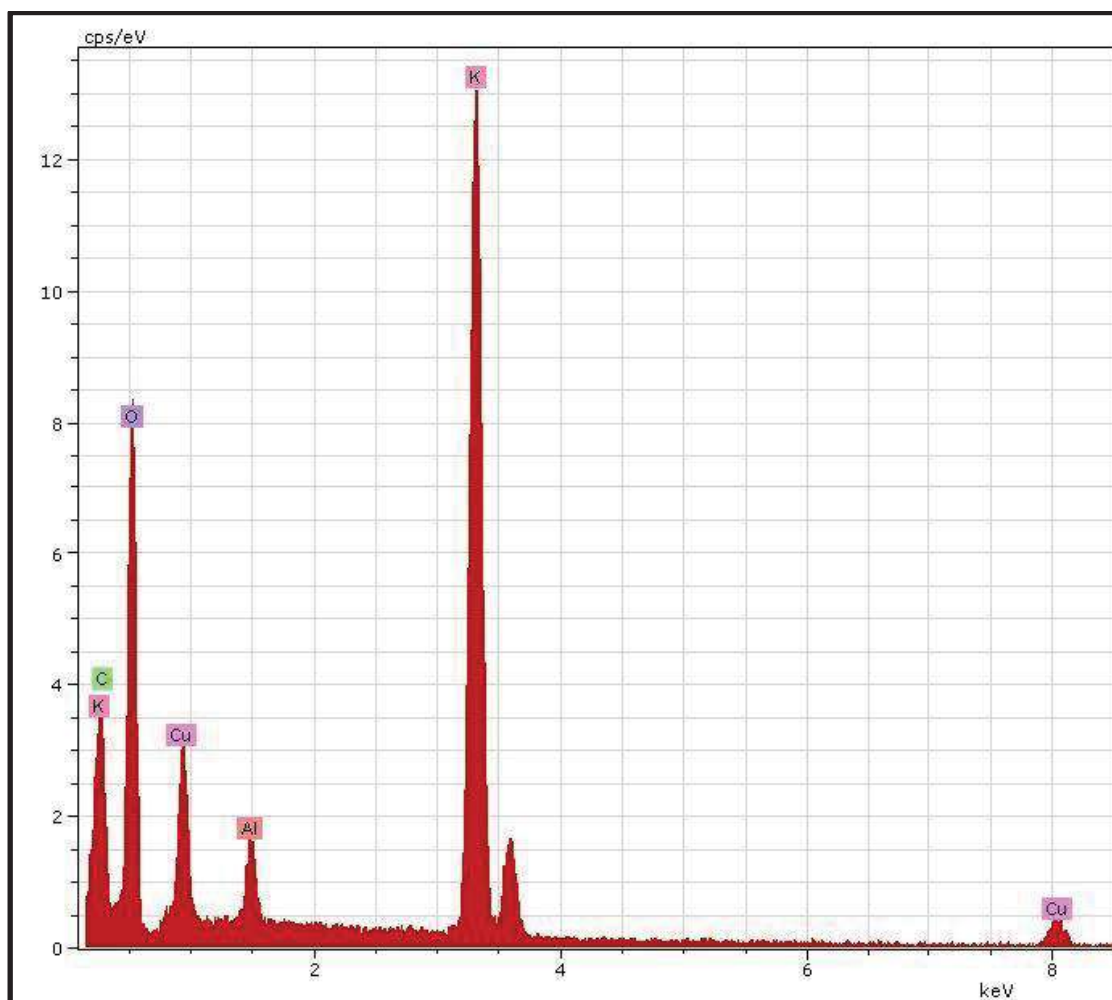


Figura 3.38. Análisis elemental mediante EDS de la muestra 40K-Al₂O₃, empleada en la captura de CO₂.

La figura 3.39, muestra el espectro de deconvolución de la muestra 40K-Al₂O₃, empleada en la captura de CO₂. Este espectro se obtiene cuando dos picos se encuentran traslapados. En este caso, se encontraban traslapados el pico del potasio y el pico del carbono.

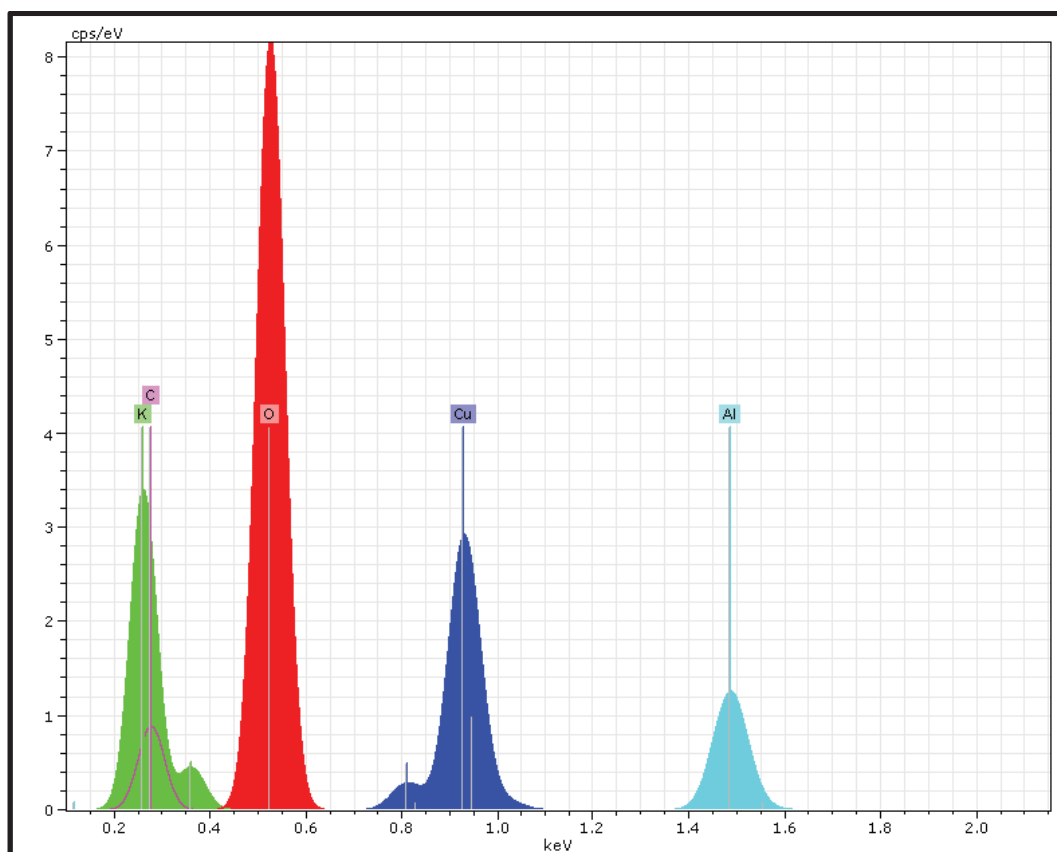


Figura 3.39. Espectro de deconvolución de la muestra 40K-Al₂O₃, empleada en la captura de CO₂.

3.3.6. Microscopía electrónica de transmisión

La figura 3.40(a), muestra la imagen obtenida del MET por medio de la técnica de contraste Z (ó HAADF) de la muestra 40K-Al₂O₃. Con esta técnica se pueden obtener imágenes de composición, donde las partes brillantes corresponden al elemento con mayor número atómico, y las partes oscuras al elemento con menor número atómico. De acuerdo con esto, los puntos oscuros corresponden a los poros presentes en la muestra. En la figura 3.40(b), se muestra el análisis elemental obtenido por EDS en el MET de la zona marcada en la figura 3.40(a). Este análisis

corroboró nuevamente la presencia de Al, O y K. Los valores porcentuales (% en peso) de cada elemento, obtenidos por el análisis superficial de la muestra, se presentan en el inserto.

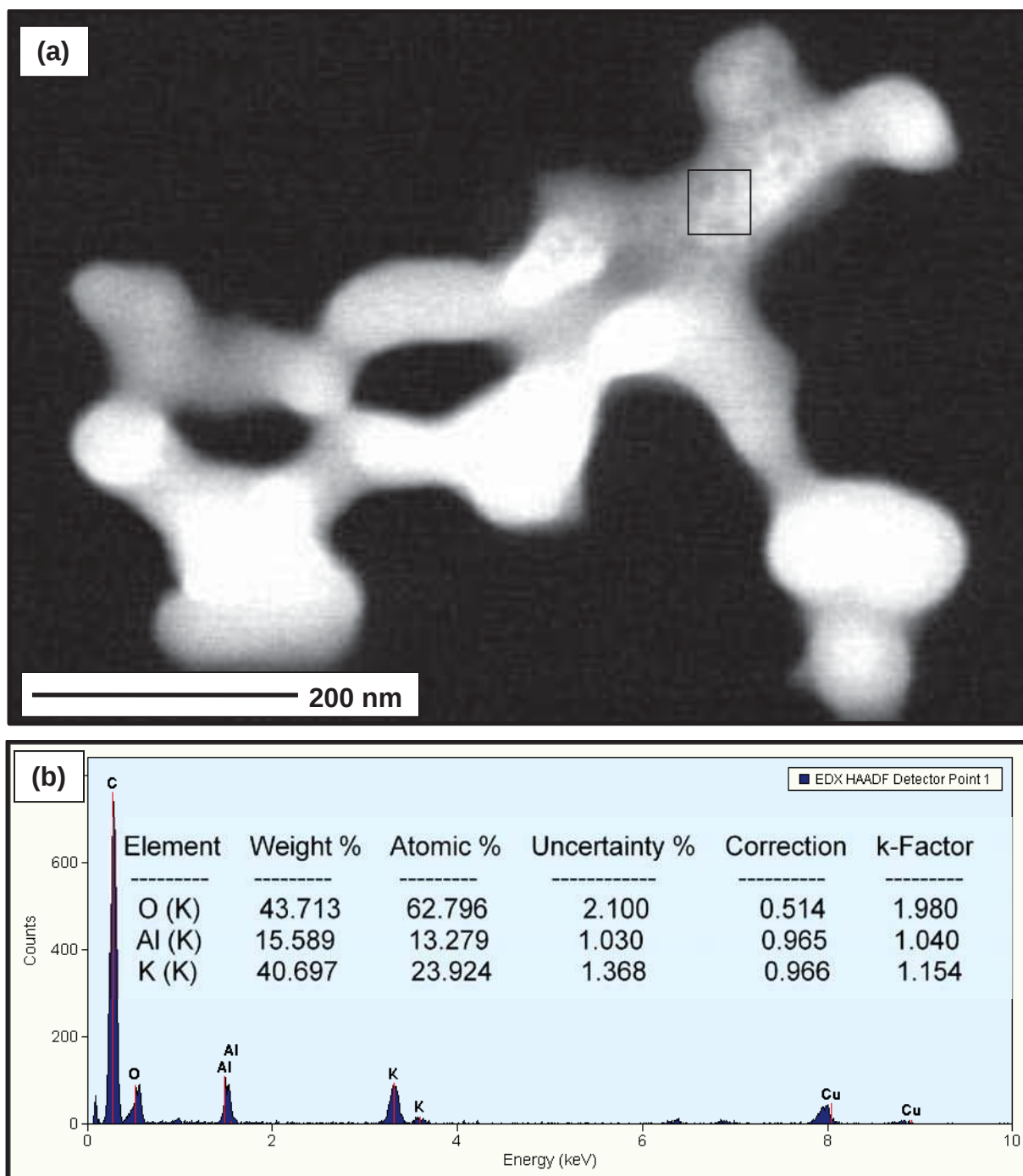


Figura 3.40. (a) Imagen obtenida del MET por medio de la técnica de contraste Z y (b) microanálisis de la muestra 40K-Al₂O₃.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

1. Alúmina mesoporosa en polvos y en películas, con un alto valor de área superficial y gran volumen de poros fue exitosamente sintetizada por el método sol-gel con autoensamblaje molecular y deposición electroforética respectivamente, empleando Tween 20 como un agente formador de poro.
2. Los polvos de alúmina mesoporosa sintetizados con el surfactante Tween 20, muestra Al₂O₃ CT, tienen un valor de área superficial específica de 496.66 m²/g, mayor al de las muestras sintetizadas con los surfactantes: Pluronic F-127, bromuro de cetil-trimetil-amonio y dodecil sulfato de sodio.
3. Los análisis mediante adsorción de N₂, DRX de bajo ángulo, MEB y MET de alta resolución, indican que la muestra de alúmina mesoporosa sintetizada con Tween 20, presenta poros con diámetros que corresponden a la región mesoporosa, pero que no están ordenados.
4. El análisis por DRX y MET de alta resolución, indica que la alúmina mesoporosa sintetizada utilizando Tween 20 como surfactante, está formada por una matriz amorfa conteniendo algunas nanopartículas cristalinas en fase γ -alúmina.
5. Las condiciones óptimas para la deposición electroforética de las películas de alúmina mesoporosa fueron: voltaje de 8 volts y el tiempo de depósito de 2 minutos. Se obtuvieron películas macro-mesoporosas libres de fracturas y uniformes sobre todo el sustrato.
6. Mediante el análisis elemental por EDS, DRX y por contraste Z en MET, así como por la disminución del área superficial correspondiente, se confirmó la presencia de K⁺ y Na⁺ en las muestras de alúmina mesoporosa.

-
7. El aumento en el tamaño de los agregados mostrado en las imágenes obtenidas por MEB de las muestras impregnadas con mayor porcentaje de K^+ (muestras 20K-Al₂O₃ y 40K-Al₂O₃), produce la disminución del área superficial específica de estos materiales, lo cual se determinó mediante la adsorción de N₂.
 8. De los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétrico, podemos decir que, la alúmina mesoporosa es capaz de adsorber CO₂ a $T \geq 430^{\circ}\text{C}$ en condiciones secas. Por lo tanto, con la presencia de vapor de agua se mejoró la adsorción de CO₂ a temperaturas más bajas (40-80°C).
 9. Los experimentos realizados utilizando N₂ como gas de arrastre, mostraron que la alúmina mesoporosa antes y después de ser impregnada es capaz de adsorber H₂O y que la ganancia en peso por el H₂O adsorbida, aumenta como una función de la cantidad de K^+ presente en las muestras de alúmina mesoporosa.
 10. En los experimentos realizados utilizando CO₂ como gas de arrastre, las ganancias en peso al final de la etapa de desorción fueron tres veces mayores que aquellas obtenidas utilizando N₂. Además, la ganancia en peso por el CO₂ y H₂O adsorbidos, aumenta como una función de la cantidad de K^+ presente en las muestras de alúmina mesoporosa.
 11. En la muestra 40K-Al₂O₃, tanto la temperatura como la humedad relativa desempeñan un papel importante en el proceso de sorción-desorción de CO₂-H₂O; durante la etapa correspondiente a la sorción, la muestra gana peso como una función de la temperatura hasta un 48% de humedad relativa, a partir de ahí, se inicia el llenado de los poros mediante condensación capilar. Al final de la etapa de desorción, la ganancia en peso disminuye como una función de la temperatura, debido a una velocidad de evaporación mayor, promovida por el aumento de la temperatura.

-
12. Para la muestra $10\text{Na-Al}_2\text{O}_3$, la ganancia en peso debido a la adsorción de CO_2 y H_2O disminuye como una función de la temperatura, debido a una velocidad de evaporación mayor, también promovida por el aumento de la temperatura.
 13. Con la incorporación de K^+ en las muestras de alúmina mesoporosa, se incrementó la capacidad de adsorción de CO_2 y H_2O , debido a que aumentaron los sitios básicos de adsorción en la superficie de la muestra. En la alúmina mesoporosa impregnada con 40% en peso de K^+ (muestra $40\text{K-Al}_2\text{O}_3$), aumentó la capacidad de adsorción hasta en un 25% con respecto a la alúmina mesoporosa pura (muestra Al_2O_3).
 14. El área superficial específica no resultó ser un parámetro determinante en el proceso de captura de CO_2 , ya que aunque la porosidad y el área superficial específica de las muestras disminuyen, al ser éstas impregnadas, esto no impide la quimisorción de CO_2 y H_2O .
 15. La presencia del compuesto $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ en el difractograma de rayos X, prueba la eficiencia de la adsorción química de CO_2 en la superficie de las muestras de alúmina mesoporosa impregnadas.
 16. Estos resultados demuestran que la alúmina mesoporosa actúa como material adsorbente de CO_2 o como material de soporte para dispersar sobre la superficie agentes captadores de CO_2 empleados en la remoción y recuperación del mismo.

RECOMENDACIONES PARA FUTURAS INVESTIGACIONES

- ❖ Impregnar la alúmina mesoporosa con porcentajes en peso de K^+ , mayores a los obtenidos en este trabajo ($> 40\%$), para poder determinar el porcentaje en peso óptimo de K^+ .
- ❖ Los soportes catalíticos de alúmina mesoporosa obtenidos en este proyecto tienen potencial aplicación como catalizadores en sí mismos y como soportes catalíticos de catalizadores metálicos activos como Pt, Pd, etc., por lo que se sugiere, como trabajo futuro, evaluar la actividad catalítica de las muestras obtenidas, mediante la reacción de reducción catalítica de NO_x .
- ❖ Impregnar otros materiales cerámicos con 10, 20 y 40% en peso de K^+ , para evaluar su capacidad de captura de CO_2 y compararlos con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

- [1] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava, "Advances in CO₂ capture technology? The U.S. department of energy's carbon sequestration program", *Int. J. Greenhouse Gas control*, 2 (2008) 9–20.
- [2] S. J. Gregg and J. D. Ramsay, "A study of the adsorption of carbon dioxide by alumina using infrared and isotherm measurements", *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 1243–1247.
- [3] N. D. Parkyns, "The surface properties of metal oxides", Part II: "An infrared study of the adsorption of carbon dioxide on γ -alumina", *J. Chem. Soc., A* (1969) 410–417.
- [4] J. B. Peri, "Infrared study of adsorption of carbon dioxide, hydrogen chloride, and other molecules on acid sites on dry silica-alumina and γ -alumina", *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3168–3179.
- [5] N. D. Parkyns, "The influence of thermal pretreatment on the infrared spectrum of carbon dioxide adsorbed on alumina", *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 526–531.
- [6] M. P. Rosynek, "Isotherms and energetics of carbon dioxide adsorption on γ -alumina at 100 °C–300 °C", *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 1280–1284.
- [7] C. F. Mao and M. A. Vannice, "High surface area α -alumina, Adsorption properties and heats of adsorption of carbon monoxide, carbon dioxide, and ethylene", *Appl. Catal. A: Gen.*, 111 (1994) 151–173.
- [8] G. Li, P. Xiao, and P. Webley, "Binary adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapor on activated alumina", *Langmuir*, 25 [18] (2009) 10666–10675.
- [9] T. Horiuchi, H. Hidaka, T. Fukui, Y. Kubo, M. Horio, K. Suzuki, and T. Mori, "Effect of added basic metal oxides on CO₂ adsorption on alumina at elevated temperatures", *Appl. Catal. A: Gen.*, 167 (1998) 195–202.
- [10] Y. Zou, M. Vera, and E. R. Alirio, "Adsorption of carbon dioxide on basic alumina at high temperatures", *J. Chem. Eng. Data*, 45 [6] (2000) 1093–1095.
- [11] L. H. Slauch and C. L. Willis, "CO₂ removal from gaseous streams", U.S. Patent 4, 433, 981.
- [12] A. G. Okunev, V. E. Sharonov, Y. I. Aristov, and V. N. Parmon, "Sorption of carbon dioxide from wet gases by K₂CO₃-in-porous matrix: influence of the matrix nature", *React. Kinet. Catal. Lett.*, 71 [2] (2000) 355–362.
- [13] J. Cejka, "Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis", *Appl. Catal.*, 254 (2003) 327–338.

-
- [14] C. M. Alvarez, N. Zilkova, J. P. Pariente, and J. Cejka, "Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas", *Catal. Rev.*, 50 (2008) 222–286.
- [15] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, and A. Borgna, "CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends", *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 42-55.
- [16] E. Rubin, L. L. Meyer, and H. Coninck, "Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage", ISBN 92-9169-319-7, (2005) 18-30.
- [17] "CO₂ Emission from Fuel Combustion: Highlights", Statistics Publication of the International Energy Agency (2009).
- [18] J. Srinivasan, "Resonance", *Journal of Science Education*, 13 (2008) 1148-1155.
- [19] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, and A. Borgna, "CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends", *Energy and Environmental Science*, 4 (2011) 42-55.
- [20] B. N. Nair, R. P. Burwood, V. J. Goh, K. Nakagawa, and T. Yamaguchi, "Lithium Based Ceramic Materials and Membranes for High Temperature CO₂ Separation", *Prog. Mater. Sci.*, 54 (2009) 511-541.
- [21] N. D. Hutson, S. A. Speakman, and E. A. Payzant, "Structural effect on the high temperature adsorption of CO₂ on a synthetic hydrotalcite", *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4135-4143.
- [22] Z. Zhao, X. Cui, J. Ma, and R. Li, "Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents", *J. Greenhouse Gas Control*, 1 (2007) 355-359.
- [23] S. C. Lee, B. Y. Choi, T. J. Lee, C. K. Ryu, Y. S. Ahn, and J. C. Kim, "CO₂ absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents", *Catal. Today*, 111 (2006) 385-390.
- [24] Informe especial del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), "La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono", (2005) 25.
- [25] A. Busch, S. Alles, Y. Gensterblum, D. Prinz, D. N. Dewhurst, M. D. Raven, H. Stanjek, and B. M. Krooss, "Carbon Dioxide Storage Potential of Shales", *J. Greenhouse Gas Control*, 2 (2008) 297-308.
- [26] J. Ida and Y. S. Lin, "Mechanism of high temperature CO₂ sorption on lithium zirconate", *Environ. Sci. Tech.*, 37 (2003) 1999-2004.

-
- [27] R. Xiong, J. Ida, and Y. S. Lin, "Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium doped lithium zirconate", *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 4377-4385.
- [28] R. Leuning, D. Etheridge, A. Luhr, and B. Dunse, "Atmospheric monitoring and verification technologies for CO₂ geosequestration", *J. Greenhouse Gas Control*, 2 (2008) 401-414.
- [29] H. Pfeiffer and P. Bosch, "Thermal stability and high temperature carbon dioxide sorption on hexa-lithium zirconate (Li₆Zr₂O₇)", *Chem. Mater.*, 17 (2005) 1704-1710.
- [30] D. M. D'Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, "Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials", *Angew. Chem. Int.*, 49 (2010) 6058-6082.
- [31] H. Pfeiffer, "Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO₂ Captors", *ACS Symposium Series*, 1056 [15] (2010) 233-253.
- [32] H. A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, and H. Pfeiffer, "Chemical sorption of carbon dioxide (CO₂) on lithium oxide (Li₂O)", *Chem. Mater.*, 18 (2006) 2307-2310.
- [33] L. M. Romeo, I. Bolea, and J. M. Escosa, "Integration of power plant and amine scrubbing to reduce CO₂ capture costs", *Appl. Therm. Eng.*, 28 (2008) 1039-1046.
- [34] T. Ávalos-Rendón, J. Casa-Madrid, and H. Pfeiffer, "Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): A New Option for the CO₂ Absorption", *J. Phys. Chem.*, 113 (2009) 6919-6923.
- [35] R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, "Thermokinetic Analysis of the CO₂ Chemisorption on Li₄SiO₄ by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes", *J. Phys. Chem.*, 114 (2010) 4535-4541.
- [36] Z. Yong, V. Mata, and A. E. Rodriguez, "Adsorption of Carbon Dioxide at High Temperature - A Review". *Sep. Purif. Technol.*, 26 (2002) 195-205.
- [37] S. Choi, J. H. Drese, and C. W. Jones, "Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources", *ChemSusChem*, 2 (2009) 796-854.
- [38] E. Ochoa-Fernandez, T. Zhao, M. Ronning, and D. Chen, "Effects of Steam Addition on the Properties of High Temperature Ceramic CO₂ Acceptors", *J. Environ. Eng.*, 135 (2009) 397-406.
- [39] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, "Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications", Academic Press, (1999).
- [40] A. P. Nechiporenko, E. A. Vlasov, and A. N. Kudryashova, "Study of the acid-base surface characteristics of the pseudoboehmite form of aluminum hydroxide and oxide", *J. Appl. Chem.*, 59 [3] (1986) 639-642.

-
- [41] R. Schoen and C. E. Roberson, "Structures of aluminum hydroxide and geochemical implications", *American Mineralogist*, 55 (1970) 43-77.
- [42] J. B. Bilde-Sorensen, B. F. Lawlor, T. Geipel, P. Pirouz, A. H. Heuer, and K. P. Lagerlof, "On basal slip and basal twinning in sapphire (α -Al₂O₃) - I. basal slip revisited", *Acta Mater.*, 44 [5] (1996) 2145-2152.
- [43] I. Levin and D. Brandon, "Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences", *Journal of the American Ceramic Society*, 81 [8] (1998) 1995-2012.
- [44] G. Bernard-Granger, C. Guizard, and A. Addad, "Sintering of an ultra pure α -alumina powder: I. Densification, grain growth and sintering path", *J. Mater Sci.*, 42 (2007) 6316-6324.
- [45] M. K. McQuaig, A. Toro, W. V. Geertruyden, and W. Z. Misiolek, "The effect of high temperature heat treatment on the structure and properties of anodic aluminum oxide", *J. Mater Sci.*, 46 (2011) 243-253.
- [46] P. Gamallo and R. Sayós, "A density functional theory study of atomic oxygen and nitrogen adsorption over α -alumina (0001)", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 5112-5120.
- [47] A. V. Mashkina, "A Catalytic Process for Preparation of Thiophene from Furan and Hydrogen Sulfide", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84 [7] (2011) 1223-1228.
- [48] J. H. Kwak, D. Mei, C. H. F.-Peden, R. Rousseau, and J. Szanyi, "(100) facets of γ -Al₂O₃: The Active Surfaces for Alcohol Dehydration Reactions", *Catal. Lett.*, 141 (2011) 649-655.
- [49] I. I. Artemova, T. O. Zinchenko, S. A. Molchanov, and B. P. Zolotovskii, "Improvement of the Method of Obtaining Gas Sulfur", *Catalysis in Industry*, 1 [2] (2009) 148-152.
- [50] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, and H. Hattori, "New Solid Acids and Bases", Elsevier Tokyo (1989) 79-89.
- [51] B. Shi, B. H. Davis. "Alcohol dehydration: Mechanism of ether formation using an alumina catalyst". *Journal of Catalysis*, 157 (1995) 359-367.
- [52] Z. X. Sun, T. T. Zheng, Q. B. Bo, M. Du, and W. Forsling, "Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina", *Journal of Colloid and Interface Science*, 319 (2008) 247-251.

[53] J. Thomas et al., "Mesosstructured hydrated alumina-surfactant composite compositions and mesosstructured transition alumina compositions derived therefrom", United States Patent Application 20070152181.

[54] R. Zhang and S. Kaliaguine. "Lean reduction of NO by C₃H₆ over Ag/alumina derived from Al₂O₃, AlOOH and Al(OH)₃". Applied Catalysis B: Environmental, 78 (2008) 275-287.

[55] B. Lin, R. Wang, J. Lin, J. Ni, and K. Wei, "Effect of Chlorine on the Chemisorptive Properties and Ammonia Synthesis Activity of Alumina-Supported Ru Catalysts", Catal. Lett., 141 (2011) 1557-1568.

[56] M. Xu, J. H. Lunsford, D. W. Goodman, and A. Bhattacharyya. "Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts". Applied Catalysis A: General, 149 (1997) 289-301.

[57] A. Bund and D. Thiemig. "Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and copper". Journal of Applied electrochemistry, 37 (2007) 345-351.

[58] M. F. De Riccardis, D. Carbone, E. Piscopiello, and M. Vittori Antisari. "Electron beam treatments of electrophoretic ceramic coatings". Applied Surface Science, 254 (2008) 1830-1836.

[59] R. S. Lima and B. R. Marple. "Thermal Spray Coatings engineered from Nanostructured Ceramic agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications", Journal of Thermal Spray Technology, 16 [1] (2007) 40-63.

[60] T. Sornakumar, A. Senthikumar, and A. Rajadural. "Machining performance of alumina ceramic composite cutting tools". International Conference on Advanced Materials and Composites (ICAMC-2007), Oct 24-26, (2007).

[61] British Patent No. 4887, February 27.

[62] J. Andertová, R. Tláškal, M. Marysake, and J. Havrda. "Functional gradient alumina ceramic materials-Heat treatment of bodies prepared by slip casting method". Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) 1325-1331.

[63] Q. Wu, F. Zhang, J. Yang, Q. Li, B. Tu, and D. Zhao, "Synthesis of ordered mesoporous alumina with large pore sizes and hierarchical structure", Microporous and Mesoporous Materials, 143 (2011) 406-412.

[64] L. Pauling, D. Pressman, and D. H. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 66 (1944) 330.

[65] F. H. Dickey, "The Preparation of Specific adsorbents", in Proceedings of the National Academy of Science, 5 (1949) 35.

-
- [66] J. Ortíz Landeros, "Síntesis y Caracterización de óxidos Mixtos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Macroporosos vía Procesamiento Coloidal y el Uso de Agentes Templantes", Tesis, IIM-UMSNH (2007) 12.
- [67] S. M. Klein, V. N. Manoharan, D. J. Pine, and F. F. Lange, "Preparation of Monodisperse Pmma Microspheres in Nonpolar Solvents by Dispersion Polymerization with a Macromonomeric Stabilizer", *Colloid Polym. Sci.*, 282 (2003) 7-13.
- [68] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Sensitized by a Liquid-Crystal Template Mechanism", *Nature*, 359 (1992) 710-712.
- [69] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. Chu, W. D. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, "A New Family of Mesoporous Molecularsieves Prepared with liquid Crystal Templates", *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10835-10843.
- [70] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, and J. C. Vartuli (Mobil Oil Corp.) US Patent 5098684 (1992).
- [71] M. Tsapatsi, "Molecular sieves in the nanotechnology era", *AIChE J.*, 48 [4] (2002) 654-660.
- [72] S. M. Bhairi, "Detergents, A guide to the properties and uses of detergents in biological systems", San Diego, CA, Calbiochem-Novabiochem Corporation, (2001) 41.
- [73] G. W. Castellan, *Fisicoquímica*, Ed. Addison Wesley Iberoamericana, (1987) 716.
- [74] K. Holmberg, D. O. Shah, and M. J. Schwuger, "Applied Surface and Colloid Chemistry", Ed. John Wiley & Sons Ltd, England, 2 (2001) 241.
- [75] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, "Theory of Self-assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micells and Bilayers", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 72 (1976) 1525-1568.
- [76] C. Tanford, "The hydrophobic effect: Formation of Micelles and Biological Membranes", Wiley-Interscience, New York, (1973).
- [77] R. Nagarajan, "Molecular Packing Parameter and surfactant self-Assembly: The Neglected Role of the Surfactant Tail", *Langmuir*, 18 (2002) 31-38.
- [78] A. Carrado, M. A. Taha, and N. A. El-Mahallawy, "Nanocrystalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thin film deposited by magnetron sputtering (MS) at low temperature", *J. Coat. Technol. Res.*, 7 [4] (2010) 515-519.

-
- [79] M. J. Santillán, F. Membrives, N. Quaranta and A. R. Boccaccini, "Characterization of TiO₂ nanoparticle suspensions for electrophoretic deposition", *J Nanopart Res*, 10 (2008) 787-793.
- [80] M. Boncoeur and S. Carpenter, "Le formage par dépôt électrophorétique", *Ind. Ceram.*, 648 (1972) 79-81.
- [81] H. Nishimori, M. Tatsumisago, and T. Minami, "Growth Mechanism of Large Monodispersed Silica Particles Prepared from Tetraethoxysilane in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 103 (1995) 78-80.
- [82] J. Fally, C. Lasne, Y. Lazennec, Y. Le Cars, and P. Margotin, "Study of a Beta-Alumina Electrolyte for Sodium-Sulfur Battery", *J. electrochem. Soc.*, 120 (1973) 1296-1298.
- [83] J. H. Kennedy and A. Foissy, "Measurement of Mobility and Zeta Potential of Beta-Alumina Suspensions in Various Solvents", *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 482-486.
- [84] J. H. Kennedy and A. Foissy, "Measurement of mobility and zeta potential of beta-alumina suspensions in various solvents", *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 (1977) 33-36.
- [85] R. W. Powers, "Electrophoretic deposition of Al₂O₃-SiC composite", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65 (1986) 1270-1277.
- [86] A. A. Foissy and G. Robert, "Electrophoretic Forming of Beta-Alumina from Dichloromethane Suspension", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 61 (1982) 251-255.
- [87] S. N. Heavens, "Polytypism in the β -aluminas", *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 38 (1986) 119-126.
- [88] C. E. Baumgartner, V. J. DeCarlo, P. G. Glugla, and J. Grimaldi, "Electrophoretic deposition of materials", *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 57.
- [89] J. H. Jean, "Heterogeneous Photocatalysis: an Emerging Discipline Involving Multiphase Systems", *Mater. Chem. Phys.*, 40 (1995) 285-290.
- [90] K. Takahashi, "Characterization and electrophoretic deposition of poly(penylsilsesquioxane)-titania hybrid particles prepared by the sol-gel method", *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 3107-3111.
- [91] P. Sarkar and P. S. Nicholson, "Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 1987-2002.
- [92] C. A. Randall, J. Van Tassel, A. Hitomi, A. Daga, R. N. Basu, and M. Lanagan, "Usos del Dispositivo Electrocerámico de Deposición Electroforética", *Journal of Materials Education*, 22 [4-6] (2000) 133-148.

-
- [93] J. M. R. Mercury, P. Pena, A. H. de Aza, D. Sheptyakov, and X. Turrillas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 3728-3733.
- [94] I. N. Bhattacharya, S. C. Das, P. S. Mukherjee, S. Paul, and P. K. Mitra, *Scand. J. Metall.*, 33 (2004) 211-219.
- [95] L. Favaro, A. Boumaza, P. Roy, J. Lédion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, A. M. Huntz, and R. Tétot, *J. Solid State Chem.*, 183 (2010) 901-908.
- [96] X. Du, X. Su, Y. Wang, and J. Li, "Thermal decomposition of grinding activated bayerite", *Mater. Res. Bull.*, 44 [3] (2009) 660-665.
- [97] X. Jiang, H. Oveisi, Y. Nemoto, N. Suzuki, C. W. Wu, and Y. Yamauchi, "Synthesis of highly ordered mesoporous alumina thin films and their framework crystallization to γ -alumina phase", *Dalton Trans.*, 40 (2011) 10851-10856.
- [98] J. H. Kim, K. Y. Jung, K. Y. Park, and S. B. Cho, "Characterization of mesoporous alumina particles prepared by spray pyrolysis of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ precursor: Effect of CTAB and urea", *Microporous and Mesoporous Materials*, 128 (2010) 85-90.
- [99] W. Q. Jiao, M. B. Yue, Y. M. Wang, and M. Y. He, "Synthesis of morphology-controlled mesoporous transition aluminas derived from the decomposition of alumina hydrates", *Microporous and Mesoporous Materials*, 147 (2012) 167-177.
- [100] B. Naik, V. S. Prasad and N. N. Ghosh, "Development of a simple aqueous solution based chemical method for synthesis of mesoporous γ -alumina powders with disordered pore structure", *J Porous Mater*, 17 (2010) 115-121.
- [101] B. Xu, J. Long, H. Tian, Y. Zhu, and X. Sun, "Synthesis and characterization of mesoporous γ -alumina templated by saccharide molecules", *Catalysis Today*, 147S (2009) S46-S50.
- [102] C. Amairia, S. Fessi, and A. Ghorbel, "Sol gel derived $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ as catalysts for methane combustion: effect of zirconium loading", *J. Sol-Gel Sci. Technol* 54 (2010) 29-35.
- [103] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), *Manual of Symbols and Terminology*, *Pure Appl. Chem.*, (1978) 31.
- [104] C. Lesaint, G. Kleppa, D. Arla, W. R. Glomm, and G. Oye, *Microporous Mesoporous Mater.*, 119 (2009) 245-251.
- [105] H. Pfeiffer, E. Lima, V. Lara, and J. S. Valente, "Thermokinetic study of the rehydration process of a calcined MgAl -layered double hydroxide", *Langmuir*, 26 (2010) 4074-4079.

-
- [106] A. Han, X. Kong, and Y Qiao, "Pressure induced liquid infiltration in nanopores", *J. Appl. Phys.*, 100 [1] (2006).
- [107] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles Methodology and Applications", Academic. Press, San Diego, (1999).
- [108] D. A. Torres-Rodríguez and H. Pfeiffer-Perea, "Thermokinetic analysis of the MgO surface carbonation process in the presence of water vapor", *Thermochimica Acta*, 516 (2011) 74-78.
- [109] F. Huang, Y. Zheng, Y. Xiao, Y. Zheng, G. Cai, and K. Wei, "A new synthetic procedure for ordered mesoporous γ -alumina using phthalic acid as an interfacial protector", *Materials Letters*, 65 (2011) 244-246.
- [110] L. Zhong, Y. Zhang, F. Chen, and Y. Zhang, "Synthesis of mesoporous alumina using a recyclable methylcellulose template", *Microporous and Mesoporous Materials*, 142 (2011) 740-744.
- [111] Q. Liu, A. Wang, X. Wang, P. Gao, X. Wang, and T. Zhang, "Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol", *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (2008) 323-333.
- [112] J. Cejka, P. J. Kooyman, L. Vesela, J. Rathousky, and A. Zukal, "High-temperature transformations of organised mesoporous alumina", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 4823-4829.
- [113] E. N. Gribov, O. Zavorotynska, G. Agostini, J. G. Vitillo, G. Ricchiardi, G. Spoto, and A. Zecchina, "FTIR spectroscopy and thermodynamics of CO and H₂ adsorbed on γ -, δ - and α -Al₂O₃", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 6474-6482.
- [114] Chao Chen and Wha-Seung Ahn, "CO₂ capture using mesoporous alumina prepared by a sol-gel process", *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011) 646-651.
- [115] W. Qi, L. Li, N. Zuoren, C. Zengxiang, and Z. Jingxia, "Preparation and Characterization of Mesoporous Al-MCM-41 Layers Deposited on FeCrAl Metallic Foils by an In-situ Hydrothermal Method", *Technology-Mater. Sci.*, 24 [1] (2009) 1-4.