

CONFORMADO DE UN MATERIAL DENSO-POROSO A BASE DE ALÚMINA: DESARROLLO DEL PROCESO

Rodríguez Rosa¹, Paz Alberto¹, Pereira María², Gutiérrez Delia²

(Recibido febrero 2011, Aceptado enero 2012)

¹Universidad Metropolitana, ²Universidad Simón Bolívar

rkrastek@una.edu.ve, sairamos@una.edu.ve, angelduarte1@gmail.com

Resumen: Las cerámicas porosas han sido utilizadas en diversas aplicaciones como: procesos de refinación, filtración, sensores, entre otros; gracias a sus propiedades como absorción, permeabilidad y conductividad térmica. Estas piezas porosas pueden ser elaboradas por diversas vías, sin embargo una de las más innovadoras es el conformado por gelificación térmica de biopolímeros como polisacáridos y proteínas, utilizando agentes surfactantes; debido a que es una tecnología que resulta poco agresiva en términos ambientales. En este trabajo se realizó un estudio preliminar sobre la capacidad de formación y estabilidad de espuma del sulfato de dodecilo sódico, usado como agente surfactante (espumante) en dispersiones de alúmina. Se determinó la concentración óptima de la solución surfactante a utilizar (0.004M), preparándose dispositivos porosos de alúmina utilizando dicha solución. A continuación, se evaluaron algunos parámetros esenciales como: Cantidad del agente espumante y tipo de agitación. Las piezas conformadas fueron analizadas por MEB, BET, análisis estereológico y principio de Arquímedes. Los resultados obtenidos evidencian la formación de una cerámica porosa, con un porcentaje de porosidad (debido al agente espumante) de 52.3% y con un tamaño de poro 47 – 77 μm (frecuencia 50%). En cuanto al método de incorporación de la espuma en la dispersión de alúmina, se determinó que el más adecuado era el que, simultáneamente aplicaba agitación magnética y agitación por aspas, puesto que fue el único método que permitió la mezcla total entre la espuma y la dispersión de alúmina.

Palabras clave: Surfactante: Sulfato de Dodecil Sódico/ Dispersión de Alúmina/ Agarosa/ Gel Casting.

CONFORMED DENSE/POROUS MATERIAL BASED AN ALUMINA: PROCESS DEVELOPMENT

Abstract: The porous ceramics have been used in various applications such as refining, filtration, sensors, among others, due to its properties as absorption, permeability and thermal conductivity. These porous parts can be produced in various ways, but one of the most innovative is formed by gel casting of biopolymers such as polysaccharides and proteins, using surfactants, this technology is a little aggressive in environmental terms. In this paper we conducted a preliminary study on the training capacity and foam stability of sodium dodecyl sulfate, used as surfactant in alumina dispersions. We determined the optimal concentration of surfactant (foaming) solution to be used (0.004M). Alumina porous devices were prepared using 0.004M solution of the surfactant concentration, and evaluated some key parameters such as foaming agent quantity and type of agitation. Conformed pieces were analyzed by SEM, BET, Stereological analysis and Archimedes' principle. The results show the formation of a porous ceramic, with a percentage of porosity (due to the foaming agent) of 52.3%, with a pore size from 47 to 77 microns (frequency 50%). As for the method of incorporation of the foam in the dispersion of alumina, it was determined that the most appropriate was that simultaneously applied magnetic stirring and agitation blades, it was the only method allowed complete mixing between the foam and dispersion of alumina.

Keywords: Surfactant: Sodium Dodecyl Sulfate / Alumina Dispersions /Agarose / Gel Casting

I. INTRODUCCIÓN

Debido al agotamiento de las principales fuentes de energía como: el petróleo y gas natural; al surgimiento de leyes ambientales cada vez más estrictas es diversos países, se ha observado un incremento en el desarrollo de dispositivos que sean capaces de utilizar fuentes de energía renovables; que resulten “amigables” con el medio ambiente. Una de las respuestas a este problema,

son las celdas de combustible de óxido de sólido (SOFC) que podrían ser usadas en aplicaciones de alta eficiencia y de bajo impacto ambiental. Estos dispositivos operan generando energía (eléctrica-calor) y agua como producto de la reacción. Actualmente para este tipo de celdas los niveles de eficiencia disminuyen, por su configuración tipo “sándwich” (Electrodo poroso – Electrolito Denso – Electrodo Poroso), debido a la formación de resistencias eléctricas generadas en la interfase presente entre los

electrodos y el electrolito, [1-5]. Diversas investigaciones orientan la utilización de cerámicas porosas, hacia la constitución de celdas de combustible de óxido sólido SOFC, éstas resultan muy atractivas debido a su amplio rango de aplicaciones, dada su alta porosidad, elevada permeabilidad a los gases y alta resistencia térmica.

En años recientes, una nueva forma de cerámicas porosas ha estado en desarrollo, con resultados de porosidad superiores al 50%; lo cual resulta adecuado para aplicaciones en biomateriales. La estructura cerámica se forma por la aglomeración de las partículas, para generar lo que se conoce como cuerpo verde; este proceso se puede llevar a cabo por diversos métodos, entre los que se destaca la vía líquida, que será la utilizada en el presente trabajo. El objetivo de esta metodología es la retención de la estructura homogénea de la suspensión, mediante la gelificación de la suspensión con aditivos aglomerantes orgánicos que pueden formar geles [6-8].

El uso de polisacáridos con propiedades gelificantes termorreversibles es una técnica de consolidación relativamente nueva en cerámica [9-10]. El creciente interés por el uso de los aglomerantes solubles en agua está basado fundamentalmente en la compatibilidad medioambiental de muchos polisacáridos, y en su doble papel de aglomerante-consolidante. En lo referente a estos compuestos, estos pueden exhibir dos tipos de comportamiento frente a la gelificación: por calentamiento o por enfriamiento. Los aditivos que gelifican al enfriar son las gelatinas, los polisacáridos derivados del agar-agar (agar, agarosa) y carragenatos, entre otros. Al enfriar sus disoluciones, se conforma una red tridimensional entre las moléculas poliméricas y el líquido, lo cual genera geles de muy alta resistencia térmica, incluso a bajas concentraciones. Por otro lado, la macro y mesoporosidad depende del método de preparación. Para obtener este tipo de porosidad en materiales cerámicos, generalmente, en el proceso de elaboración del cuerpo verde, se agregan aditivos tales como agentes espumantes, los cuales durante la etapa de polimerización y posterior gelificación permiten generar espumas estables. Por otra parte, estos aditivos bajo el tratamiento térmico posterior (sinterización), se evaporan o se queman (craqueo), dejando el espacio que ocupaban, libre para formar los poros. Adicionalmente, la sinterización se utiliza para aumentar la densificación cuerpo verde y elevar el contacto entre las partículas adyacentes, aportándole al material cerámico una mayor dureza y estabilidad [11-14].

Recientemente se han reportado la fabricación de cerámicas porosas utilizando agentes espumantes para la incorporación de aire a la matriz de Al_2O_3 [12-14]. Pereira *et al* [15] plantearon una metodología para la obtención de dispositivos denso-porosos utilizando ciertas condiciones experimentales, sin embargo no se

obtuvieron los niveles de porosidad superiores al 50%, reportados para estos dispositivos [16,17]. La presente investigación, constituye una extensión de dicho trabajo y una metodología alterna para el proceso de conformado de un material denso-poroso a base de alúmina. El procedimiento involucra la adición, a la suspensión de alúmina, de un agente espumante que actúa como generador de poros, utilizando diferentes métodos de agitación. Dicha metodología se llevó a cabo a través de tres etapas, la primera consistió en la determinación de la estabilidad de la espuma generada por el agente surfactante (espumante), sulfato de dodecil sódico, la segunda, elaboración de dispositivos denso-porosos, a partir de suspensiones de alúmina bajo diferentes condiciones de: temperatura, mecanismos de agitación, adición de diversos agentes: dispersantes (Duramax, citrato de amonio), gelificante (Agarosa) y el surfactante que actúa como formador de poros (Sulfato de dodecil sódico), finalmente, en una última etapa, los cuerpos obtenidos son sinterizados y caracterizados por análisis estereológico, principio de Arquímedes, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y por la isoterma Brunauer, Emmett y Teller (BET).

II. DESARROLLO

1. Materiales y metodología

Etapa I

Para la generación de porosidades en la piezas es necesario utilizar el agente surfactante en una concentración tal que la espuma generada sea estable en el tiempo [18,19]. Se evaluó la estabilidad de la espuma generada por el agente surfactante, en función de la concentración micelar crítica (cmc) a través de dos métodos A) Tensión Superficial, utilizando el tensiómetro de Du Nouy y B) Volumen máximo de espuma (capacidad espumante).

Etapa II

Se elaboró una suspensión base optimizada con 71% en peso seco de $\alpha-Al_2O_3$, grado comercial (CVG Bauxilum), la cual tiene un tamaño promedio de partículas de $3,24 \pm 0,05 \mu m$ y un 99,45 % de pureza, dispersada con 0,8% de Duramax D-3005 (Rohm and Haas, USA) o dispersada con 0,8 % de citrato de amonio tribásico, respecto al peso seco de alúmina [20]. Como gelificante se adicionó agarosa (Agarosa Di-LE Hispanagar, España), hasta una concentración de 0,75% respecto al peso seco de alúmina, a partir de una disolución de agarosa al 3% [9,10]. Por último como agente espumante se utilizó una solución de sulfato de dodecil sódico al 0.004 M. En la Tabla I se muestran las condiciones asociadas al proceso experimental.

Tabla I. Condiciones aplicadas a los dispositivos de alúmina elaborados

Muestra	Defloculante	Cantidad de solución espumante ±0,02	Tipo de agitación empleada.
1	Duramax	0,00 mL	Magnética
2	Citrato de amonio	0,00 mL	Magnética
3	Duramax	6,00 mL	Magnética
4	Citrato de amonio	6,00 mL	Magnética
5	Citrato de amonio	2,00 mL	Magnética/Hélice
6	Citrato de amonio	4,00 mL	Magnética/Hélice
7	Citrato de amonio	6,00 mL	Magnética/Hélice
8	Citrato de amonio	10,00 mL	Magnética/Hélice

Etapas III

Los dispositivos obtenidos fueron secados a temperatura ambiente por 24 h y posteriormente en una estufa (Memmert 854) a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 h. Después del secado el cuerpo verde adquiere la resistencia suficiente para ser manipulado sin fracturarse. Finalmente se realizó el proceso de sinterización a 1450°C durante 2h con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, sin meseta previa [15]. Las piezas elaboradas sinterizadas, fueron caracterizadas morfológicamente en un microscopio electrónico de barrido (MEB Philips XL30 y Carl Zeiss DMS-950). El análisis estereológico realizado sobre las imágenes obtenidas por MEB (fotomicrografías) permitió determinar la fracción porosa y el tamaño promedio de los poros con su respectiva frecuencia (estadística) observados tanto en la fase densa como en la fase porosa, utilizando el programa Digimizer, versión 5. Finalmente se evaluó el área superficial específica utilizando la metodología BET.

2. Resultados y discusión

2.1 Estabilidad del agente espumante.

Los líquidos puros sólo permiten obtener espumas transitorias, por lo que, para alcanzar un grado de razonable de estabilidad de la espuma, es preciso involucrar un componente con actividad superficial, en pocas palabras, un agente surfactante (espumante). Estos compuestos tienen la capacidad de migrar hacia la interfase líquido/gas, disminuyendo la tensión superficial; este fenómeno provoca la generación de espumas mucho más estables [21]. La escogencia del sulfato de dodecil sódico como agente espumante, se basó en el trabajo realizado por Salvini *et al.* [18] donde descartan el uso de surfactantes catiónicos, debido al colapso de las burbujas

formadas en la espuma (espumas inestables), mientras que al utilizar surfactantes aniónicos: olefina sulfonada y alquil benceno sulfonado, dicho colapso no tenía lugar, produciéndose por tanto, espumas estables. Esta estabilidad fue evaluada y determinada, a su vez, a partir de los valores de (cmc).

En este trabajo, al utilizar sulfato de dodecil sódico (aniónico), como agente espumante, el valor alcanzado de (cmc), a partir de los dos métodos empleados, es prácticamente el mismo, 0,004M. (Figura 1) y coincide con el reportado por Salvini *et al.* 2006 [18].

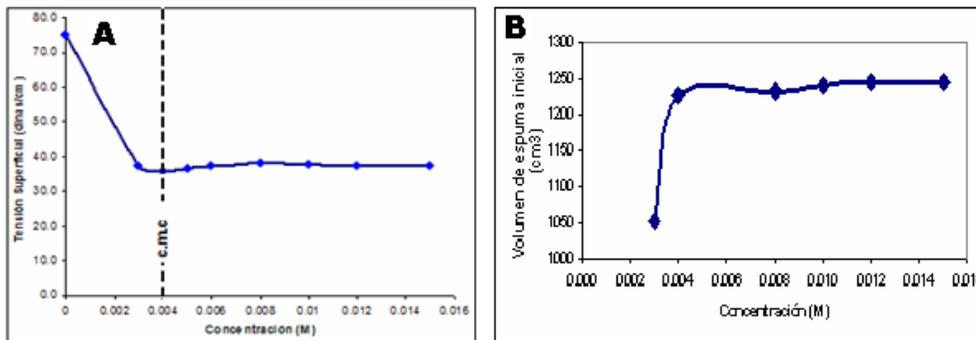


Figura 1. Determinación de la concentración micelar crítica por: (A) Tensión superficial (B) Volumen máximo de espuma

Este valor, al ser bajo, indica que también será baja la cantidad de surfactante a añadir para obtener un máximo volumen de espuma, esto queda corroborado a través de

la evaluación de la estabilidad de la espuma en el tiempo, a esta concentración. Ver Figura 2.

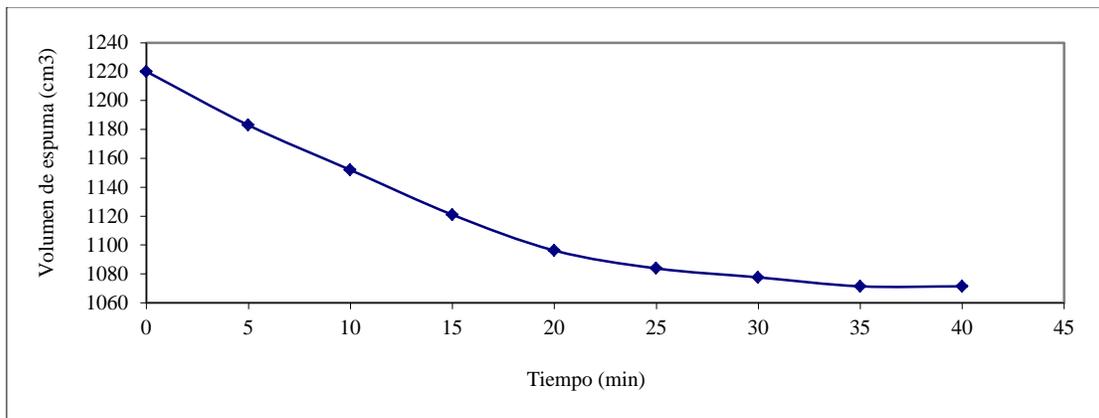


Figura 2. Estabilidad de la dispersión a una concentración de 0.004 M del agente espumante.

Lo anteriormente expuesto encuentra aplicación en la formación de cuerpos porosos a base de alúmina. En la fabricación de cerámicas porosas, se han utilizado agentes espumantes para la incorporación de aire a una dispersión de Al_2O_3 [12-14], los cuales se agregan durante la elaboración del cuerpo verde y posteriormente, durante el proceso de sinterización, se evaporan o se queman (craqueo), dejando libre el espacio que ocupaban, generando, entonces la porosidad requerida [13,16,20].

2.2 Conformado de las piezas cerámicas porosas

En la Figura 3, se observan las fotomicrografías de los cuerpos sinterizados de las muestras 1 y 2, gelificadas con una solución de agarosa al 3%. Se puede observar en

ambas fotomicrografías la presencia de porosidades de un tamaño comprendido entre 1.25 a $3.35 \pm 0.05 \mu m$, indicando estos valores, una formación de estructuras microporosas, originadas por la falta de difusión en estado sólido de las partículas de alúmina; debido a que el tamaño de partícula utilizado resulta ser muy grande ($3.23 \mu m$) para generar una pieza cerámica de alta densificación. Adicionalmente no existen diferencias estructurales en los cuerpos sinterizados, con respecto al uso de diferentes agentes defloculantes (Duramax para la muestra 1, y citrato de amonio tribásico para la muestra 2) en la elaboración de la suspensión de alúmina; indicando que este aditivo no modifica el grado de densificación de las muestras cerámicas.

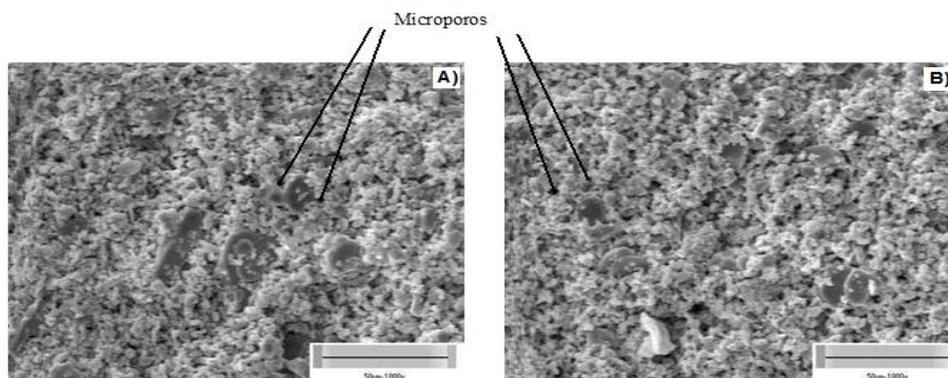


Figura 3. Fotomicrografía de las piezas sinterizadas a 1000X de aumento. A) Muestra 1. B) muestra 2.

Las fotomicrografías de la Figura 4, muestran los resultados obtenidos para las muestras 3 a la 7, utilizando agitación magnética y variando la cantidad volumétrica del agente espumante. La concentración de la solución

gelificante de agarosa se mantuvo fija (3%) [9,10]. Se observó la formación de porosidades, pero esto ocurre, aparentemente, por la falta de sinterización y no por la acción del agente espumante, debido a que se obtienen

microporos y estructuras iguales a las muestras sin agente espumante (Muestras 1 y 2). Las irregularidades que se muestran en la Figura 4-A, se deben, probablemente, a la coalescencia de las burbujas en la superficie de la suspensión, dado que éstas no se incorporaron al seno de

la dispersión. Esta inestabilidad en la espuma se debe posiblemente a la disminución significativa de la concentración del agente espumante en la suspensión de alúmina, por debajo de la (cmc).

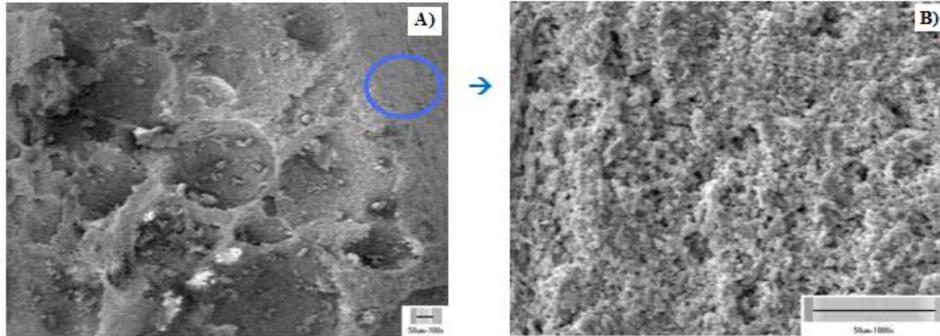


Figura 4. Fotomicrografía de la muestra 7 sinterizada, a diferentes aumentos: A) 100X. B) 1000X. †

†Las fotomicrografías de las muestras 3, 4, 5 y 6, poseen una estructura igual a la muestra 7. Resultados no mostrados.

Ahora bien, cuando se agrega un volumen de 10 mL del agente espumante y se modifica el método de agitación, utilizando simultáneamente, agitación por aspas y agitación magnética, se logra incorporar la mayor cantidad de espuma al seno de la suspensión de alúmina, esto hace que se generen poros de gran tamaño (mayores a 40 μm , con frecuencia del 50%), como se muestra en la Figura 5, donde se observa su interconexión a lo largo de toda la estructura. El hecho de generar estructuras porosas va asociado a beneficios de ciertas propiedades físicas en materiales cerámicos, como permeabilidad y conductividad térmica [1]. A su vez, estos resultados son comparables a los obtenidos por diversos autores, utilizando la metodología del conformado de cuerpos denso-porosos [16, 17, 22].

Adicionalmente, en las muestras donde se modificó el método de agitación no se detectó presencia de interfase y se determinó que el porcentaje volumétrico de

porosidades era de 52,3%. Al comparar este valor, con el reportado por Fuji *et al.* 2006 [17] en su trabajo de cerámicas porosas vía gelcasting (53,4%), se logra apreciar que ambos son cercanos, lo cual indica que la metodología empleada, para la incorporación de espuma estable en la suspensión de alúmina pareciera ser la adecuada.

Sin embargo, una magnificación a 2000X (figura 5b) de una región sin poros, permite visualizar una microporosidad con poros de diámetro comprendido entre 1 y 4 μm , lo que sugiere que existe una falta de sinterización de la muestra 8, alcanzándose una porosidad total del material de un 87,9%, producto de la combinación de los poros generados por el agente espumante (53,4%), y los generados por la falta de sinterización, mientras que para las muestras sin agente espumante (muestras 1 y 2) se alcanzó una densificación de un 75% como valor máximo.

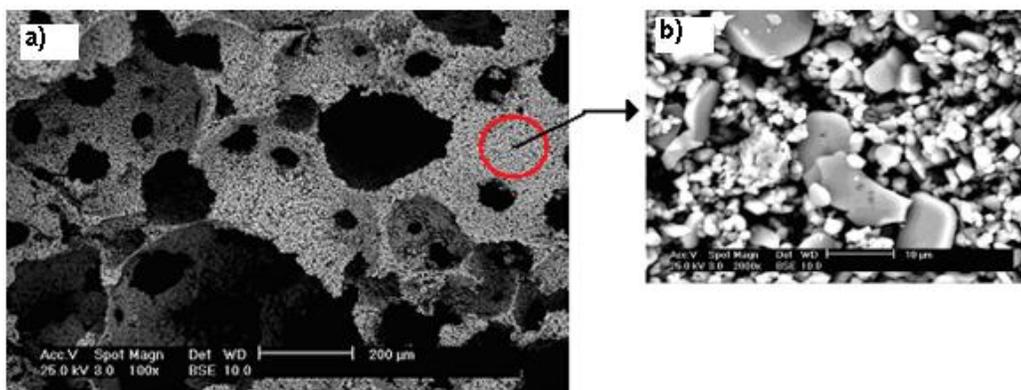


Figura 5. Fotomicrografía de la muestra 8 a distintos aumentos. a) 100x. b) 2000X.

Por otra parte, en la Tabla II se reportan los valores obtenidos de área superficial específica en m²/g, de las muestras conformadas, utilizando la metodología BET. Se puede observar que las muestras sin el agente espumante poseen la menor área superficial, debido a la ausencia de mesoporos. Cuando se comparan los valores obtenidos para las muestras 3 y 4, (agitación magnética), con los obtenidos para las muestras 5-8 (agitación mixta: magnética/hélice) se observa un aumento del área superficial debido a la incorporación de aire y formación de espuma estable (como ya se mencionó), que genera un aumento en la porosidad. Por último, el aumento en diez veces el área superficial de la muestra 8, induce a pensar que el volumen agregado (10 mL) del agente formador de poros (sulfato dodecil sódico) y el método de agitación combinado, resultan más eficientes en la generación de poros ya que se aumenta el área de contacto en las piezas conformadas. Esto fue también observado a través del análisis por MEB.

Tabla II. Valor del área superficial específica de cada muestra sinterizada, BET.

Muestra	Área Superficial (m ² /g) ± 0.01
1	1.18
2	1.20
3	4.60
4	4.60
5	7.03
6	7.03
7	7.03
8	10.10

III. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, a través de la elaboración de las piezas cerámicas, se puede concluir que es factible la obtención de un dispositivo con una elevada porosidad volumétrica, superior al 52%, que puede ser generada por dos vías, la primera: adición de un agente surfactante (espumante), en este caso sulfato de dodecil sódico, el cual al volatilizarse durante la etapa de sinterizado promueve la aparición de espacios libres, lo que conlleva a una generación de poros. la segunda: incorporación simultánea de dos técnicas de agitación de la suspensión de alúmina con el agente espumante: magnética y hélice; permitiendo así la incorporación de aire a la suspensión, a través de la formación de espumas estables en el tiempo.

IV. REFERENCIAS

1. Kingery W., Bowen H., Uhlmann D. "Introduction to

Ceramics" Canada: John Wiley & Sons, Inc. Segunda edición, pp 9 (1976).

2. Perry R., Green D., Maloney J. "PERRY Manual del Ingeniero Químico". México: McGraw-Hill. Sexta Edición. (Tomo III, pp 9,3-9,20).

3. Koelher T.M. "High temperature ceramic fuel cell measurement and diagnostics for application to solid oxide fue cell systems", U.S. Department of Energy, pp. 3.1-3.3, octubre (2001)

4. Kawada T.; Yokokawa H. "Materials and characterization for solid oxide fuel cell", Key Engineering Materials, Vol.125-126, pp 187-248, (1997).

5. W. Jaschinski, A. Nagel. "Possibilities and limits in the shaping of ceramic powders", Intercean 42 (3) 1135-1139 (1993).

6. G. Y. Onoda, L. L. Hench (eds). "Ceramic Processing Before Firing", John Willey & Sons, N. Y., EEUU (1978).

7. J. S. Reed. "Introduction to the Principles of Ceramic Processing", 2a ed., John Willey & Sons, N. Y., EEUU (1995).

8. F. F. Wang (ed). "Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 9: Ceramic Fabrication Processes", Academic Press, N. Y., EEUU (1978).

9. J. Millán Miranda. "Conformado de Materiales Cerámicos por Gelificación Térmica de Polisacáridos", Tesis Doctoral, U. A. M., Madrid, España (1995).

10. Potoczek M. "Gelcasting of alumina foams using agarose solutions". Ceramics International 34 (3), 661-667 (2008).

11. Chi W., Jiang D., Huang Z., Tan S. "Sintering behavior of porous SiC ceramics". Ceramics International. 30, 869-874 (2004).

12. Lee J.S., Park J.K. "Processing of porous ceramic spheres by pseudo-double-emulsion method". Ceramics International 29, 271-278 (2003).

13. R. Moreno. "Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr, 39 (5) 601-608 (2000).

14. J. M. keller, J. D. French, B. D. M. McDonough, B. Gold, C. Cloutier, L. Carinci, E. V. Horn, K. Ewsuk, W. Blumenthal. "Industry, Government Team to Improve Ceramics Manufacturing", Am. Ceram. Soc. Bull., 77 (10) 52-57 (1998).

15. M. Pereira, R. Rodríguez, C. Muci, A. Millán. "Conformado de estructuras denso/porosas por colado de suspensiones acuosas con agarosa, para aplicaciones en celdas SOFC" Universidad, Ciencia y Tecnología Vol 12, N° 47 pp 107-112 (2008)

16. Gregorova E., Pabst W. "Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore-forming agent". *Ceramics International* 33, 1385–1388 (2007).
17. Fuji M., Kato T., Zhang F.Z., Takahashi M. "Effects of surfactants on the microstructure and some intrinsic properties of porous building ceramics fabricated by gelcasting". *Ceramics International* 32, 797–802 (2006).
18. Salvini, V. Garcia, J. Oliveira, I. y Pandolfelli, V. "Foaming agent and the effects on the physical properties of porous alumina". *Cerámica* 52 (321), 57-62 (2006).
19. Romano, R. Pandolfelli, V. "Production and properties of porous ceramics obtained by foam addition technique". *Cerámica* 52 (322), 213-219 (2006).
20. Maca K., Dobsak P., Boccaccini A.R. "Fabrication of graded porous ceramics using alumina– carbon powder mixtures". *Ceramics International* 27, 577–584 (2001).
21. SHAW J.D. "Introducción A la química de superficies y coloides". Madrid, Editorial Alambra, segunda edición en español (1977).
22. Chen, C. Isiguro, S. Honda, S. y Awaji, H. "Homogenous alumina tube with controlled pore morphology". *Materials Science & Engineerin*